

UNIVERZITET U BEOGRADU  
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Maja M. Todorović

**HIDROGEOHEMIJA  
ELEMENATA RETKIH ZEMALJA  
U PODZEMNIM VODAMA SRBIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2020.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Maja M. Todorović

**HYDROGEOCHEMISTRY  
OF RARE EARTH ELEMENTS  
IN THE GROUNDWATER OF SERBIA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020

**Mentor:**

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

**Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije:**

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

**dr Vladica Cvetković**, redovni profesor, uža naučna oblast: petrologija  
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

**dr Marina Ćuk Đurović**, naučni saradnik, uža naučna oblast: hidrogeologija  
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

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

**Datum odbrane:** \_\_\_\_\_

## ZAHVALNICA

Doktorska disertacija „Hidrogeohemija elemenata retkih zemalja u podzemnim vodama Srbije“ urađena je u okviru projekta III 43004 pod nazivom „Simultana bioremedijacija i soilifikacija degradiranih prostora, za očuvanje prirodnih resursa biološki aktivnih supstanci i razvoj i proizvodnju biomaterijala i dijetetskih proizvoda“ koji je finansiran od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Najveću zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Petru Papiću, na poverenju koje mi je ukazao i vođenju i podršci kroz celokupni istraživački rad u okviru izrade ove disertacije. Zahvaljujem se svim članovima komisije na stručnoj pomoći i savetima. Profesorima Igoru Jemcovu i Vladici Cvetkoviću dugujem posebnu zahvalnost za pomoć i smernice pri izradi ove disertacije. Zahvaljujem se dr Marini Ćuk Đurović na pomoći, podršci i strpljenju.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Miroslavu M. Vrvicu, prof. dr Veselinu Dragišiću, dipl. inž. geol., Zorici Marijanović, hem. tehn., kao i mojim kolegama Jani Štrbački, Jovani Šišović i Jakovu Andrijaševiću.

# HIDROGEOHEMIJA ELEMENATA RETKIH ZEMALJA U PODZEMNIM VODAMA SRBIJE

## SAŽETAK

Osnovni ciljevi doktorske disertacije bili su definisanje prirodnih koncentracija (engl. *background values*) elemenata retkih zemalja (REE) u podzemnim vodama, kao i sticanje saznanja o njihovoj migraciji i sudbini u vodi, kako bi se na regionalnom nivou sagledala hidrogeohemija REE. Primenom odgovarajućih statističkih metoda (neparametarske metode zasnovane na analizi preživljavanja), na uzorku od 190 pojava podzemnih voda, definisane su osnovne koncentracije REE, za individualne elemente La-Lu i Y, kao i za sumarne koncentracije LREE, MREE, HREE i REE.

Suština primene REE u hidrogeološkim istraživanjima nalazi se u izučavanju porekla podzemnih voda, a pretpostavka je da podzemne vode koje poseduju slične REE potpise imaju slične uslove formiranja hemijskog sastava. Jedinstven REE potpis svakog uzorka dobijen je analizom frakcionacije kroz postupak normalizacije - istovremenom analizom svih REE u odnosu na isti referentni standardni materijal, što je omogućilo poređenje podzemnih voda iz različitih hidrogeoloških sistema.

Važan cilj istraživanja predstavljao je definisanje dominantnih faktora i mehanizama koji doprinose formiranju sastava podzemnih voda i izdvajanju regionalnih hidrogeoloških sistema. Kroz primenu multivarijantnog statističkog pristupa (two-way HCA) izdvojeno je osam grupa podzemnih voda sa karakterističnim REE potpisima. Izvršeno grupisanje pojava doprinelo je daljoj karakterizaciji hidrogeoloških uslova i razlikovanju hidrogeoloških sistema formiranih u basenima, u magmatskim i metamorfnim stenama, ali i karbonatnim sredinama.

Ovom doktorskom disertacijom istaknut je značajni naučni potencijal upotrebe REE u spoznaji porekla hemijskog sastava podzemnih voda, kao i pri karakterizaciji i funkcionisanju hidrogeoloških sistema u regionalnom smislu.

**Ključne reči:** elementi retkih zemalja, podzemne vode, regionalna hidrogeologija, hidrogeološki sistemi, REE potpisi, hidrogeohemija, cenzurisani podaci, multivarijantna statistička analiza

**Naučna oblast:** Geološko inženjerstvo

**Uža naučna oblast:** Hidrogeologija

**UDK:** 556.11:546.65(497.11)(043.3)

# HYDROGEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE GROUNDWATER OF SERBIA

## ABSTRACT

The primary objectives of this Ph.D. thesis were to determine background concentrations of rare earth elements (REE) in the groundwater, as well as gaining knowledge about their migration and fate in the water, to perceive the hydrogeochemistry of REE at the regional level. By applying appropriate statistical methods (non-parametric methods based on survival analysis) on a sample of 190 occurrences of groundwaters, background REE concentrations were defined, for individual elements from La to Lu and Y, as well as for summary concentrations LREE, MREE, HREE, and REE.

Considering the primary application of REE in hydrogeological research as tracers of groundwater flow, it was assumed that groundwater with similar REE signatures shares similar conditions in chemical composition formation. A unique REE signature of each sample was obtained by fractionation analysis through the normalization process, which allowed a comparison of groundwater from different hydrological systems.

An important goal of the research was to define the dominant factors and mechanisms that contribute to the formation of the groundwater composition and the separation of regional hydrogeological systems. Through the application of the multivariate statistical approach, eight groups of groundwater with characteristic REE signatures were isolated. The obtained results contributed to further characterization of hydrogeological conditions and differentiation of hydrogeological systems formed in basins, igneous and metamorphic rocks, and carbonate environments.

This doctoral dissertation highlights the significant scientific potential of the use of REE in understanding the origin of the chemical composition of groundwater, and characterization and the functioning of hydrogeological systems on the regional scale.

**Keywords:** Rare earth elements, Groundwater, Regional hydrogeology, Hydrogeological systems, REE signatures, Hydrogeochemistry, Censored Data, Multivariate statistical analysis

**Scientific field:** Geological engineering

**Scientific subfield:** Hydrogeology

**UDC:** 556.11:546.65(497.11)(043.3)

## SADRŽAJ

UVOD: NAUČNI DOPRINOS I CILJ ISTRAŽIVANJA DOKTORSKE DISERTACIJE .....	1
1. TEORIJSKE POSTAVKE .....	4
1.1. Osnovne hemijske i geohemijske osobine elemenata retkih zemalja .....	4
1.2. Princip upotrebe podataka o REE koncentracijama u geološkim istraživanjima .....	7
1.3. Hidrogeohemijski ciklus REE .....	8
1.4. Savremeni pristup korišćenja podataka o sadržaju hidrohemijjskih komponenti: normalizacija REE sa analizom frakcionacije .....	10
1.5. Značaj poznavanja hidrogeoloških sistema sa aspekta migracije REE u podzemnim vodama .....	14
2. METODE ISTRAŽIVANJA .....	19
2.1. Koncept hidrogeohemijskog istraživanja REE u podzemnim vodama Srbije .....	20
2.2. Istraživačka faza - Prikupljanje podataka .....	24
2.2.1. Terenska istraživanja podzemnih voda .....	24
2.2.2. Laboratorijske metode .....	26
2.3. Metode analize podataka .....	27
2.3.1. Sistematizacija i izrada baze podataka .....	27
2.3.2. Vrednosti ispod granice detekcije – osnovni pojmovi .....	27
2.3.3. Statističke metode za analizu hidrohemijjskih podataka .....	28
Osnovna statistička analiza hidrohemijjskih podataka .....	28
<i>Određivanje osnovnih parametara distribucije cenzurisanih podataka</i> .....	29
<i>Modeliranje vrednosti ispod granice detekcije</i> .....	32
<i>Određivanje osnovnih koncentracija</i> .....	33
Multivarijantna statistička analiza hidrohemijjskih podataka .....	34
<i>Hijerarhijska klaster analiza</i> .....	34
<i>Određivanje ekstremnih vrednosti</i> .....	36
Neparametarska statistička analiza .....	37
<i>Neparametarska korelaciona analiza</i> .....	37
<i>Analiza varijanse primenom Kruskal-Wallis testa</i> .....	38
2.3.4. Normalizacija REE – Analiza frakcionacije .....	38
2.3.5. Hidrogeohemijska analiza elemenata retkih zemalja .....	40
Hidrohemijjsko modeliranje .....	40
3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA .....	41
4. REZULTATI ANALIZE OSNOVNOG HEMIJSKOG SASTAVA .....	46
4.1. Rezultati laboratorijskih i terenskih istraživanja sa osnovnom statističkom analizom .....	46
4.2. Korelaciona analiza fizičko-hemijskih parametara, osnovnih i specifičnih komponenti hemijskog sastava u ispitivanim podzemnim vodama .....	50
4.3. Interpretacija osnovnog hemijskog sastava voda – osnovne hidrohemijjske facije .....	53
4.3.1. Izdvajanje regionalnih hidrogeohemijskih facija .....	53
4.3.2. Osnovne hidrogeohemijske facije .....	58

4.3.3.	Pregled osnovnih hidrogeohemijskih procesa koji utiču na hemijski sastav podzemnih voda	63
5.	OSNOVNA STATISTIČKA ANALIZA ELEMENATA RETKIH ZEMALJA U ISPITIVANIM PODZEMNIM VODAMA .....	67
5.1.	Modeliranje vrednosti ispod granice detekcije .....	72
5.2.	Analiza sumarnih koncentracija .....	74
5.3.	Osnovne koncentracije REE u podzemnim vodama Srbije .....	77
6.	OSNOVNI HIDROGEOHEMIJSKI INDIKATORI ELEMENATA RETKIH ZEMALJA.....	86
6.1.	Analiza frakcionacije - normalizacija elemenata retkih zemalja – osnovni pojmovi .....	86
6.2.	Hidrogeohemijsko modeliranje – osnovni jonski oblici elemenata retkih zemalja .....	91
6.3.	Uslovi migracije elemenata retkih zemalja– mehanizmi i procesi koji utiču na retke zemlje i frakcionaciju .....	95
7.	HIDROGEOHEMIJSKI INDIKATORI POREKLA PODZEMNIH VODA NA OSNOVU ANALIZE ELEMENATA RETKIH ZEMALJA SA IZDVOJENIM HIDROGEOLOŠKIM SISTEMIMA.....	104
7.1.	Izdvajanje grupa podzemnih voda sa sličnim REE potpisima primenom Q-mode HCA.....	104
7.1.1.	Analiza varijanse osnovnih fizičko-hemijskih parametara, hidrohemijskih komponenti i REE koncentracija u izdvojenim grupama podzemnih voda .....	110
7.2.	Izdvajanje dominantnih hidrogeohemijskih REE faktora u podzemnim vodama Srbije primenom R-mode HCA.....	123
7.2.1.	Analiza varijanse izdvojenih REE faktora, karakterističnih interelementnih odnosa i anomalija u okviru izdvojenih hidrogeohemijskih klastera.....	127
7.3.	Izdvajanje regionalnih hidrogeoloških sistema sa karakterističnim REE potpisima podzemnih voda Srbije	129
C1 –	Hidrogeološki sistemi južnog oboda Panonskog basena (graniti S-tipa Miocenske starosti)...	135
C2 –	Hidrogeološki sistemi u vulkanitima Oligocensko-miocenskog plutonsko-vulkanskog pojasa	138
C3 –	Duboki hidrogeološki baseni .....	141
C4 –	Hidrogeološki sistemi u neogenim intrakontinentalnim basenima.....	143
C5 –	Hidrogeološki sistemi sa uslovima formiranja hemijskog sastava lokalnog karaktera.....	144
C6 –	Hidrogeološki baseni sa termalnim podzemnim vodama (Mačva i Panonski basena) .....	145
C7 –	Hidrogeološki sistemi u metamorfitima i starijim granitima .....	146
C8 –	Hidrogeološki sistemi Karpato-balkanida.....	148
7.3.1.	Interpretacija REE obrasca – Hidrogeohemijski Indikatori.....	149
8.	ZAKLJUČAK.....	152
	LITERATURA .....	155



## UVOD: NAUČNI DOPRINOS I CILJ ISTRAŽIVANJA DOKTORSKE DISERTACIJE

---

Izučavanja podzemnih vodnih resursa u Srbiji tokom višedecenijskih hidrogeoloških istraživanja neizostavno su podrazumevala određivanje sadržaja rastvorenih mineralnih materija u vodi. Rastvorene supstance u podzemnim vodama čine deo geohemijskog ciklusa, gde se voda nalazi u interakciji sa različitim stenama koje se u manjoj ili većoj meri rastvaraju i na taj način voda u svoj sastav unosi znatan broj hemijskih elemenata, koji zajedno čine hemijski sastav vode. Napredak razvoja analitičkih metoda doveo je do unapređenja stepena preciznosti merenja, što je omogućilo da se u podzemnim vodama detektuje sve veći broj hemijskih elemenata periodnog sistema. Kako bi se utvrdilo da li se hidrogeološkoj interpretaciji hemijskih karakteristika podzemnih voda pristupa na odgovarajući način, neophodno je osvrnuti se na principe savremenih svetskih naučnih istraživanja koja su podzemne vode istakla kao resurs od javnog interesa za regionalni društveno-ekonomski razvoj. Hemijski sastav podzemnih voda prepoznat je kao značajan za strateško planiranje i menadžment, za čiju interpretaciju je neophodan naučni pristup u suočavanju sa svim ključnim izazovima, ističući značaj poznavanja porekla, odnosno geneze, hemijskog sastava. Posmatrajući podzemne vode kroz pomenuti okvir, pojavila se potreba za naučnim izučavanjem prirodne osnovne hidrogeohemije podzemnih voda (engl. *natural baseline geochemistry of groundwater*) koja je nastala kao rezultat prirodnih procesa u hidrogeološkom ciklusu.

Osnovni principi izučavanja hidrogeohemije podzemnih voda zasnivaju se na istraživanju geneze podzemnih voda kroz razumevanje interakcije u složenom sistemu voda-stena-gas. Poseban izazov predstavlja uvođenje principa regionalne geologije pri istraživanju podzemnih voda (posebno mineralnih i termalnih), budući da se hemijski sastav formira u složenim uslovima pri raznovrsnim geohemijskim procesima usled uzajamnog delovanja vode, gasova i stena, koji često imaju regionalni karakter (Filipović and Dimitrijević 1991). Regionalni nivo sagledavanja hemijskog sastava najčešće je povezan sa cirkulacijom podzemnih voda na većim dubinama, koje sa hidrogeološkog stanovišta pripadaju dubokim (intermedijarnim i regionalnim) hidrogeološkim sistemima, obično povezanim sa specifičnim strukturno-geološkim uslovima (Labotka and Vylita 1983).

Tokom kretanja kroz Zemljinu koru, podzemna voda stiče jedinstvene „*hidrogeohemijske potpise*“ (engl. *hydrogeochemical signature*) (Leybourne and Cameron 2010). Hidrogeohemijski potpisi rezultat su interakcije u sistemu voda-stena-gas i predstavljeni su specifičnom asocijacijom hemijskih komponenti. Važnost ovih potpisa ogleda se u tome što sadrže hidrogeološke indikacije, čijom se adekvatnom interpretacijom doprinosi rešavanju pitanja geneze hemijskog sastava podzemnih voda.

Napredovanje hidrogeohemijskih istraživanja odvija se pre svega zahvaljujući proširenju analitičkih mogućnosti, koje su dozvolile da se steknu nova saznanja o ponašanju ultramikrokomponenti (elementi čije su koncentracije zastupljene ispod 1  $\mu\text{L}$ ) u podzemnim vodama. Različita naučna istraživanja su pronašla svoje interese u tome i hidrogeohemijska saznanja o ultramikrokomponentama koriste se sada kao važan alat za rešavanje brojnih hidrogeoloških problema oslanjajući se na specifična indikativna svojstva ovih elemenata.

Posmatrajući značaj hidrogeohemijskih istraživanja u Srbiji kroz prizmu naučnih dostignuća, pravaca i mogućnosti, primetno je da ona zauzimaju važno mesto u proučavanju podzemnih voda. Savremena istraživanja geneze podzemnih voda ukazuju da osnovna interpretacija hemijskog sastava i analiziranje pojedinih mikrokomponenti ne predstavljaju dovoljno detaljan nivo za donošenje adekvatnih hidrogeoloških zaključaka. Naime, sa naučnog aspekta, proučavanje hemijskog sastava

podzemnih voda zahteva umnogome detaljniji pristup gde se kao imperativ postavlja istovremeno razmatranje velikog broja elemenata periodnog sistema. Uprkos velikom broju hidrogeoloških studija koje su do sada sprovedene, još uvek postoje brojna otvorena pitanja o složenim regionalnim hidrogeološkim sistemima i genezi podzemnih voda na teritoriji Srbije.

Određivanjem ultramikrokomponenti odnosno elemenata u tragovima u podzemnim vodama moguće je unaprediti hidrogeohemijska i regionalna hidrogeološka istraživanja u Srbiji. Analiza ultramikrokomponenti nosi važne hidrogeološke informacije – omogućava uvid u složene litološke uslove, a i fizičke i hemijske procese koji utiču na genezu hemijskog sastava podzemnih voda na regionalnom nivou (Johannesson 2005). Hidrogeohemijski značajni indikatori koji ispunjavaju navedene uslove predstavljeni su grupom elemenata retkih zemalja (engl. REE - *rare earth elements*) i upravo oni su izabrani da budu predmet hidrogeohemijskog istraživanja obuhvaćenog ovom doktorskom disertacijom.

REE predstavljaju elemente koji imaju poseban značaj u fundamentalnim geološkim istraživanjima. Sa početkom sedamdesetih godina dvadesetog veka, počinju prva istraživanja sadržaja i distribucije elemenata retkih zemalja u mineralima i stenama. Razvojem analitičkih metoda i tehnika određivanja veoma niskih koncentracija ovih elemenata tokom osamdesetih godina, doprinelo se intenzivnijem izvođenju geohemijskih studija. Prva istraživanja koja su se bavila problematikom REE u geonaukama odnosila su se na petrogenezu magmatskih stena i identifikaciju visoko temperaturnih magmatskih procesa, dok uopšteno posmatrano elementi retkih zemalja imaju dugu istoriju upotrebe u izučavanju geneze magme u delovima gornjeg zemljinog omotača i kore, evolucije kore, u istraživanjima površinskog i hemijskog raspadanja, transporta geohemijskog materijala (Hanson 1980, Henderson 1984, Taylor and McLennan 1988, 1985, Bau 1991, Smedley 1991).

Izučavanje elemenata retkih zemalja u vodenom sistemu značajnu pažnju dobilo je u poslednjih 30 godina. Tokom ovog perioda REE dobijaju veoma značajnu ulogu u hidrogeološkim istraživanjima. Geohemijska i hidrogeohemijska analiza REE zasniva se na sličnim principima razumevanja geohemijskih karakteristika ovih elemenata, međutim, interpretacija se u velikoj meri razlikuje s obzirom na to da je podzemna voda medijum u kom ovi elementi imaju specifično ponašanje. Međutim, kako se radi o specifičnoj grupi elemenata i neraskidivoj vezi između podzemnih voda i stena koje se nalaze na putu cirkulacije podzemnih voda, korišćenje zajedničkih principa omogućava značajne indikatore o litološkom faktoru i povezanim hidrogeohemijskim procesima u hidrogeološkom sistemu.

Naučna opravdanost primene ovih elemenata u izučavanju geneze voda ogleda se u otkrivanju novih hidrogeoloških informacija, koje se postižu pažljivo planiranim hidrogeohemijskim istraživanjima. Rezultati mnogobrojnih savremenih studija svedoče o uspešnoj primeni REE u izučavanju geneze podzemnih voda, gde je grupa REE prepoznata kao važan hidrogeohemijski indikator litoloških uslova, a adekvatna analiza omogućava primenu REE kao korisnih prirodnih trasera interakcije u sistemu podzemna voda-stena (Smedley 1991, Johannesson et al. 1999, 1997a,b, Möller et al. 2000, 2002, Johannesson 2005, Tweed et al. 2006).

Istraživanja hidrogeohemijskih potpisa se najčešće vrše upravo analizom REE potpisa (engl. *REE signature*) i to iz više razloga. REE predstavljaju jedinstven niz elemenata koji se zbog specifičnih hemijskih osobina razmatraju istovremeno u okviru uzoraka podzemnih voda. Kako se radi o 14 elemenata iz grupe Lantanida (La - Lantan, Ce - Cerijum, Pr - Prazeodijum, Nd - Neodijum, Sm - Samarijum, Eu - Europijum, Gd - Gadolinijum, Tb - Terbijum, Dy - Disprozijum, Ho - Holmnijum, Er - Erbijum, Tm - Tulijum, Yb - Iterbijum, Lu - Lutecijum) i pseudolantanida itrijuma (Y), hidrogeohemijski stečeni REE potpis u sebi nosi značajne informacije. Ova tvrdnja temelji se na najznačajnijem otkriću u okviru celokupnih istraživanja koja se odnose na REE u podzemnim vodama, koje je predstavljeno uočavanjem sličnosti u distribuciji REE u vodama i stenama tzv. REE

obrazac – engl. *pattern*. Odnosno, REE distribucija u podzemnim vodama obično oponaša REE distribuciju stena sa kojima su tokom cirkulacije dolazile u kontakt. Hemijska specifičnost ovih elemenata, takođe omogućava da se u okviru REE potpisa nalaze “zapisi” promena hidrogeohemijskih uslova koji se dešavaju tokom cirkulacije podzemnih voda u okviru hidrogeološkog sistema.

Uključivanje REE u istraživanja regionalnih hidrogeoloških sistema na području Srbije u velikoj meri unapređuje hidrogeohemijsku interpretaciju uslova formiranja hemijskog sastava podzemnih voda sa izdvajanjem regionalnih hidrogeohemijskih oblasti u kojima vladaju slični uslovi. Na taj način daje se značajan doprinos razumevanju porekla podzemnih voda na regionalnom nivou.

Izučavanje hidrogeohemije REE u podzemnim vodama Srbije obuhvatilo je više ciljeva koji se baziraju na otkrivanju hidrogeoloških informacija sadržanih u *REE potpisu*. Posebno je važno istaći da su isti principi sprovedeni istovremeno na velikom broju uzoraka omogućavajući uporedivost rezultata na regionalnom nivou. Kako su hidrogeohemijski REE potpisi stečeni tokom cirkulacije podzemnih voda, važan cilj istraživanja predstavlja definisanje dominantnih faktora i mehanizama koji doprinose formiranju sastava voda i izdvajanju regionalnih hidrogeohemijskih sistema.

Kako ova disertacija predstavlja regionalno hidrogeohemijsko istraživanje, prvi izazov bio je razvoj adekvatnog metodološkog okvira za analizu komponenti hemijskog sastava koje se u vodi nalaze u veoma malim koncentracijama, ponekad i ispod vrednosti granice detekcije analitičke metode (cenzurisani podaci). Polazni korak predstavljao je primenu odgovarajućih metoda za osnovnu hidrogeohemijsku interpretaciju REE na regionalnom nivou. Na ovaj način prvi put su uspostavljene prirodne osnovne koncentracije (engl. *background values, BV*) REE za podzemne vode na teritoriji Srbije. Ovim putem, kroz metodološke korake bazirane na naučno prihvaćenim pristupima u regionalnim hidrogeohemijskim istraživanjima (Alley 1993) prilagođenih specifičnim (cenzurisanim) hidrohemijskim podacima (Helsel 2005b), ustanovljena je osnovna hidrogeohemija REE.

Polazeći od suštine primene REE u izučavanju porekla podzemnih voda (Johannesson 2005), polazna pretpostavka bila je da podzemne vode koje poseduju slične REE potpise imaju slične uslove formiranja hemijskog sastava. Kroz primenu multivarijantnog statističkog pristupa, uspešno su izdvojene hidrogeohemijske oblasti sa karakterističnim REE potpisima, koji doprinose daljoj karakterizaciji regionalnih hidrogeoloških sistema. Dobijeni rezultati na osnovu prostorne i multivarijantne analize, ukazali su na značajnost ovakvog sagledavanja i doprineli su boljem razumevanju regionalnih hidrogeoloških uslova na teritoriji Srbije.

# 1. TEORIJSKE POSTAVKE

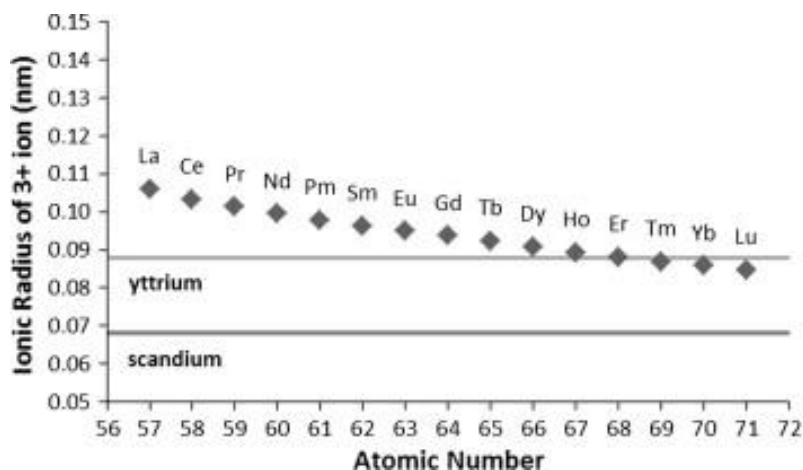
Izučavanje elemenata retkih zemalja u vodenim sistemima značajnu pažnju dobilo je tek u poslednjim godinama XX veka. Johannesson et al. (1997b) su svojim istraživanjima među prvima ukazali na poseban značaj primene ovih elemenata u određivanju porekla podzemnih voda. Navedena hidrogeohemijska istraživanja istakla su litološki sastav stena, fizičko-hemijske uslove i složenost hemijskog sastava kao osnovne faktore od kojih zavisi migracija REE u podzemnim vodama. Za hidrogeohemiju, kao važnu oblast hidrogeologije, rezultati ovih studija doneli su novi ugao sagledavanja hemijskog sastava podzemnih voda koji se temelji na sličnosti između raspodele elemenata retkih zemalja podzemnih voda i stena sa kojima se nalaze u interakciji (Smedley 1991, Johannesson et al. 1997a, Johannesson et al. 1999, Johannesson and Hendry 2000, Möller et al. 2003, Tweed et al. 2006, Herong et al. 2011). Johannesson (2005), razmatrajući regionalni aspekt istraživanja hemijskog sastava i sadržaja ovih ultramikrokomponenti, ustanovila je da se REE obrazac karakterističan za tipove stene odražava na REE obrazac podzemnih voda na regionalnom nivou sagledavanja REE karakteristika podzemnih voda.

## 1.1. Osnovne hemijske i geohemijske osobine elemenata retkih zemalja

Teorijske osnove koje omogućavaju bliže povezivanje podzemnih voda i stena sa kojima ostvaruju interakciju, zasnivaju se na hemijskim osobinama REE koje utiču na njihovo geohemijsko ponašanje u geološkom ciklusu. Elementi retkih zemalja predstavljaju III B grupu periodnog sistema elemenata koju čine unutrašnji prelazni elementi, odnosno lantanidi (Ln – grupa elemenata sa atomskim brojem od 57 do 71 - La do Lu) i pseudolantanid itrijum Y (McLennan 1999).

Posmatrajući hemijske karakteristike na nivou atoma, svi REE imaju potpuno popunjene  $5s^2$ ,  $4d^{10}$ ,  $5p^6$  i  $6s^2$  orbitale. Atomi se međusobno razlikuju u svojim elektronskim konfiguracijama zasnovanim na prisustvu elektrona u sledećim višim energetskim orbitalama ( $4f$  i  $5d$ ). Pri povećanju atomskog broja postepeno se popunjava  $4f$  energetski nivo.

Povećanjem atomskog broja od La do Lu postepeno se popunjava  $4f$  energetski nivo,  $5s$  i  $5p$  orbitale prodiru u  $4f$  ljusku i nisu zaštićene od povećanja naelektrisanja što dovodi do kontrakcije i postepenog smanjenja prečnika atoma (Slika 1.1.) (Hanson 1980). Kontrakcija kao pojava smanjenja atomskog radijusa u prirodi nije jedinstvena samo lantanidima, međutim, lantanidi se najčešće javljaju u (+3) oksidacionom stanju u svojim jedinjenjima pa samim tim pokazuju stabilne promene u osobinama na način koji se ne odigrava u drugim grupama elemenata (Cotton 2006).



Slika 1.1. Prikaz odnosa jonskih radijusa REE u odnosu na atomski broj.

Elementi retkih zemalja imaju slična hemijska svojstva, međutim usled suptilnih razlika u broju elektrona na četvrtom energetskom nivou, ne reaguju jednako na hemijske promene u prirodi. Naime, REE joni se u određenoj meri razdvajaju kada su dostupni optimalni atomski radijusi za smeštaj u mineralnim strukturama ili kada se u rastvoru nalaze jonski oblici – ligandi koji imaju različitu stabilnost.

Svi elementi iz REE grupe se u prirodi uglavnom javljaju u obliku trovalentnih jona (3+). Međutim, Eu se još može javiti u dvovalentnom  $\text{Eu}^{2+}$ , a Ce u četvorovalentnom  $\text{Ce}^{4+}$  obliku, gde predstavljaju indikatore specifičnih geohemijskih, ali i hidrogeohemijskih procesa.

U rastvorima dolazi do određenog stepena razdvajanja između retkih zemalja jer konstante stabilnosti pojedinih REE liganata mogu postepeno da variraju duž REE grupe. Varijacije koje su primećene u prirodnim materijalima dovele su do toga da se lantanidi mogu podeliti na tri grupe:

- laki – LREE (engl. *light* REE),
- srednji – MREE (engl. *middle* REE),
- i teški lantanidi – HREE (engl. *heavy* REE) (Tabela 1.1.).

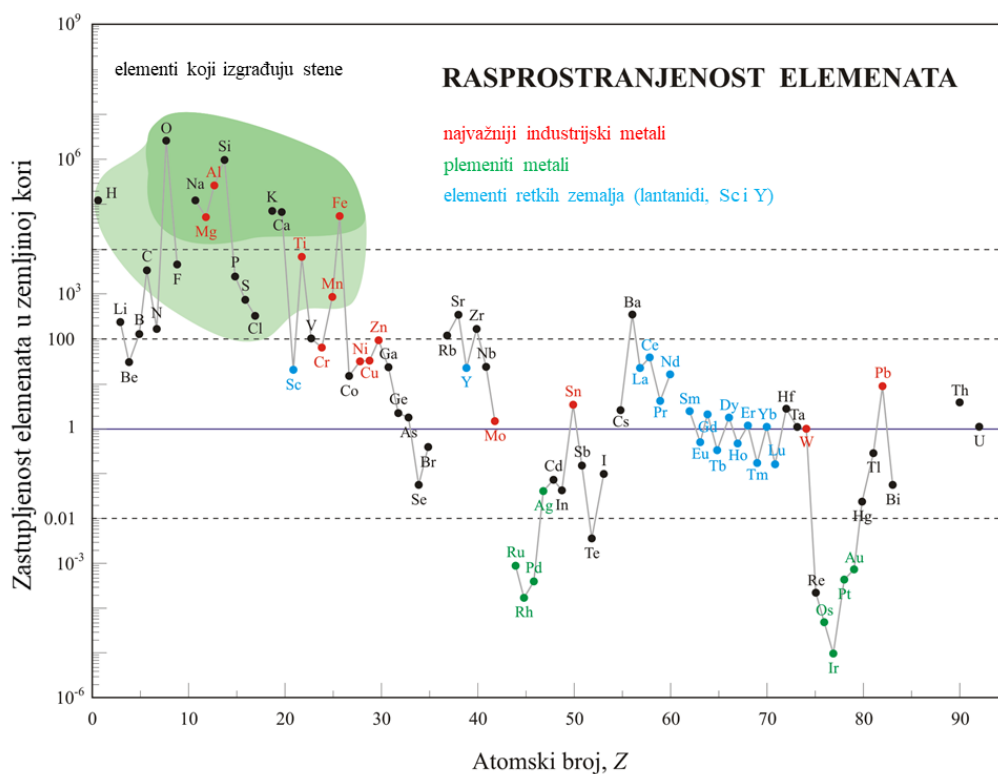
Itrijum se zbog sličnih osobina razmatra kao deo grupe HREE, gde se nalazi između Dy i Ho sa kojim deli slične hemijske karakteristike.

**Tabela 1.1.** Elementi iz grupe lantanida.

LREE	MREE	HREE
Lantan ( $_{57}\text{La}$ )	Samarijum ( $_{62}\text{Sm}$ )	Holmnijum ( $_{67}\text{Ho}$ )
Cerijum ( $_{58}\text{Ce}$ )	Europijum ( $_{63}\text{Eu}$ )	Erbijum ( $_{68}\text{Er}$ )
Prazeodijum ( $_{59}\text{Pr}$ )	Gadolinijum ( $_{64}\text{Gd}$ )	Tulijum ( $_{69}\text{Tm}$ )
Neodimijum ( $_{60}\text{Nd}$ )	Terbijum ( $_{65}\text{Tb}$ )	Iterbijum ( $_{70}\text{Yb}$ )
	Disprozijum ( $_{66}\text{Dy}$ )	Lutecijum ( $_{71}\text{Lu}$ ).

REE nisu tako retki kao što im ime implicira. Na primer, cerijum je najzastupljeniji element iz grupe REE (64 ppm) i ima veću zastupljenost u zemljinoj kori od bakra (50 ppm), a ostali elementi iz REE grupe (osim Pm) se nalaze u višim koncentracijama od srebra ili žive (McLennan 1989) (Slika 1.2.). Lantanidi sa manjim atomskim brojevima su generalno zastupljeniji u zemljinoj kori od onih sa višim atomskim brojem. Obrazac distribucije apsolutnih koncentracija REE od La do Lu odražava Oddo-Harkins pravilo po kojem veću prirodnu rasprostranjenost imaju elementi sa parnim atomskim brojevima u poređenju sa susednim elementima između kojih se nalaze u periodnom sistemu (Hanson 1980, McLennan 1999).

Geohemijski posmatrano, REE imaju litofilni afinitet odnosno teže koncentrisanju u zemljinoj kori i spadaju u grupu nekompatibilnih elemenata. Velika valenca (>3) i mala do srednja veličina jonskog radijusa čini ove elemente delom HFSE elemenata (eng. *high-field strength elements*; u prevodu: elementi koji se drže u polju), koje karakterišu visoki jonski potencijali i grade čvrste veze dok pod uticajem fluida nisu mobilni (Cvetković et al. 2019). Za razliku od ostalih retkih zemalja, dvovalentni europijum  $\text{Eu}^{2+}$ , ima velik jonski radijus i nižu valencu, čime spada u grupu litofilnih elemenata velikih jona, tzv. LILE (eng. *large ion lithophile elements*). Karakteristika ove grupe ogleda se u formiranju slabijih hemijskih veza i lako se kreću pod uticajem fluida.



**Slika 1.2.** Rasprostranjenost elemenata u zemljinoj kori.

Za sada je poznato oko 270 minerala koji sadrže Y ili lantanide kao bitnu komponentu njihove kristalne strukture i hemijske formule. Najučestaliji su silikati (43 % svih ERZ minerala), prate ih karbonati (23 %), oksidi (14 %), fosfati i druge soli (14 %) (Chakhmouradian and Wall 2012, Migaszewski and Gałuszka 2015). U tabeli 1.2. dat je prikaz najznačajnijih REE minerala sa pripadajućim hemijskim formulama (USGS 2010).

**Tabela 1.2.** Pregled najpoznatijih REE rudnih minerala.

Mineral	Formula	Mineral	Formula
Allanite (Ce)	$(\text{Ce,Ca,Y})_2(\text{Al,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	Imoriite (Y)	$\text{Y}_2(\text{SiO}_4)(\text{CO}_3)$
Anatase	$(\text{Ti,REE})\text{O}_2$	Kainosite (Y)	$\text{Ca}_2(\text{Y,Ce})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$
Ancylite (Ce)	$\text{SrCe}(\text{CO}_3)_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	Loparite (Ce)	$(\text{Ce,Na,Ca})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$
Bastnasite (Ce)	$(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)\text{F}$	Monazite (Ce)	$(\text{Ce,Lu,Nd,Th})\text{PO}_4$
Calcio-ancylite (Ce)	$(\text{Ca,Sr})\text{Ce}_3(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	Parisite (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce,Lu})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Cerianite (Ce)	$(\text{Ce}^{4+},\text{Th})\text{O}_2$	Perovskite	$(\text{Ca,REE})\text{TiO}_3$
Cerite (Ce)	$\text{Ce}_3\text{Fe}^{3+}(\text{SiO}_2)_6[(\text{SiO}_3)(\text{OH})](\text{OH})_3$	Pyrochlore	$(\text{Ca,Na,REE})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$
Cheralite	$(\text{Ca,Ce,Th})(\text{P,Si})\text{O}_4$	Rhabdophane	$(\text{La,Ce})\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
Chevkinite	$(\text{Ca,Ce,Th})_4(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2(\text{Ti,Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$	Samarskite	$(\text{REE,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{U,Th,Ca})(\text{Nb,Ta,Ti})\text{O}_4$
Churchite (Y)	$\text{YPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	Sphene (titanite)	$(\text{Ca,REE})\text{TiSiO}_5$
Crandallite	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$	Synchysite (Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce,Lu})(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Doverite	$\text{YCaF}(\text{CO}_3)_2$	Thalenite (Y)	$\text{Y}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}(\text{F,OH})$
Eudialyte	$\text{Na}_4(\text{Ca,Ce})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+},\text{Y})\text{ZrSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH,Cl})_2$	Thorite	$(\text{Th,U})\text{SiO}_4$
Euxenite (Y)	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	Uraninite	$(\text{U,Th,Ce})\text{O}_2$
Fergusonite (Ce)	$(\text{Ce,Lu,Y})\text{NbO}_4$	Vitusite (Ce)	$\text{Na}_3(\text{Ce,Lu,Nd})(\text{PO}_4)_2$
Florencite (La)	$(\text{La,Ce})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	Xenotime (Y)	$\text{YPO}_4$
Fluocerite (Ce)	$(\text{Ce,Lu})\text{F}_3$	Yttrofluorite	$(\text{Ca,Y})\text{F}_2$
Fluorapatite	$(\text{Ca,Ce})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	Zircon	$(\text{Zr,REE})\text{SiO}_4$
Fluorite	$(\text{Ca,REE})\text{F}_2$	Gadolinite (Y)	$\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$

Način postanka i prisustvo selektivnog frakcionisanja REE u mineralima posledica je složenih magmatskih, geotektonskih procesa i na kraju, procesa površinskog raspadanja. Svaka pojedinačna mineralna faza pokazuje karakteristične normalizovane distribucije REE (Hanson 1980), pri čemu u pojedinim mineralima selektivno preovlađuje LREE grupa (bastnezit, parisit, loparit, monacit, alanit, i dr.) a u drugim HREE grupa elemenata (ksenotim, euksenit, gadolinit, itrofluorit i dr.).

Dosadašnji podaci upućuju da se minerali retkih zemlja nalaze u granitoidnim kompleksima, pegmatitima, karbonatitima i alkalno-bazičnim kompleksima, sedimentnim i metamarnim stenama i „rasipnim“ sekundarnim ležištima (Arsenijević and Dromnjak 1988). U tom smislu zapaženo je da počev od gabrova preko granodiorita, monconita, granita i sijenita do pegmatita raste sadržaj retkih zemalja. Zato ove stene, naročito kiseliji varijeteti kakvi su granodioriti, graniti ili sijeniti, sadrže monacit, alanit, ksenotim i druge minerale kao sporedne sastojke. Usled alteracije stena, erozije i gravitacione diferencijacije ovi minerali se transportuju i odlažu u vodenim tokovima ili priobalskim područjima, a neki podležu vremenom i dijagenetskim procesima, u jezerskoj ili morskoj sredini.

## **1.2. Princip upotrebe podataka o REE koncentracijama u geološkim istraživanjima**

Poznavanje hemijskih karakteristika ovih elemenata učinilo ih je veoma korisnim u studijama onih procesa koji doprinose frakcionisanju REE u prirodi. Shodno tome, REE imaju dugu istoriju upotrebe u fundamentalnim geološkim istraživanjima, a takođe sve više dobijaju na značaju kod izučavanja procesa koji se dešavaju između vode i stene (Hanson 1980, Henderson 1984, Taylor and McLennan 1985, Bau 1991, Smedley 1991, Leybourne et al. 2006)

Jedan od osnovnih univerzalnih principa izučavanja REE u različitim sredinama zasniva se na uklanjanju karakterističnog „cik-cak“ oblika distribucije REE u cilju identifikacije pojedinačnih REE anomalija metodom normalizacije. Normalizacija predstavlja podelu individualnih REE koncentracija (od La do Lu) sa sadržajima istih elemenata u referentnom materijalu.

Značaj primene ovog koraka ogleda se u istovremenoj analizi svih elemenata retkih zemalja u odnosu na sadržaje elemenata prema izabranom standardu, pri čemu se koncentracije ne menjaju, već samo vizuelno pokazuju odstupanja od primenjenog referentnog materijala (Hanson 1980, Möller 2002). Sa druge strane, značaj ovakvog pristupa ogleda se i u smanjenju Oddo-Harkins efekta, tj. prikazom normalizovanih vrednosti REE smanjuje se cik-cak oblik krive koji se dobija prilikom konstruisanja dijagrama, koji predstavljaju izmerene REE koncentracije u odnosu na atomski broj, čime se eliminišu varijacije koncentracija između lantanida sa parnim i neparnim brojevima.

Procesom normalizacije stvaraju se uslovi za analizu frakcionacije REE. Rezultati se predstavljaju na multielementnim REE dijagramima gde se odstupanje od ravnog trenda naziva frakcionisanje u odnosu na referentni standard. Izbor referentnog standardnog materijala koji će se koristiti za analizu relativne distribucije REE u velikoj meri zavisi od oblasti i cilja istraživanja. Coryell et al. (1969) su predložili da se normalizacija REE vrši u odnosu na hondrit (primitivni solarni materijal koji se može smatrati izvornim materijalom zemlje), a kasnije su i drugi autori predložili različite referentne materijale (Tabela 1.2.). Kada su u pitanju podzemne vode, normalizacija sadržaja REE se u najvećem broju slučajeva vrši u odnosu na PAAS standardni materijal – Post-arhajski prosečni australijski škriljac (McLennan 1989).

**Tabela 1.2.** Koncentracije elemenata retkih zemalja u različitim materijalima. Hondrit, okeanska kora, kontinentalna kora (Taylor and McLennan 1985), škriljac (vrednosti za PAAS – Post-arhajski prosečni australijski škriljac McLennan 1989).

Element	CI Hondrit	Okeanska bazaltna kora	Kontinentalna kora		Prosečni škriljac PAAS
			Gornja kora	Donja kora	
La	0.368	3.70	30.00	11.00	38.20
Ce	0.957	11.50	64.00	23.00	79.60
Pr	0.137	1.80	7.10	2.80	8.83
Nd	0.711	10.00	26.00	12.70	33.90
Sm	0.231	3.30	4.50	3.17	5.55
Eu	0.087	1.30	0.88	1.17	1.08
Gd	0.306	4.60	3.80	3.13	4.66
Tb	0.058	0.870	0.640	0.590	0.774
Dy	0.381	5.70	3.50	3.60	4.68
Ho	0.085	1.300	0.800	0.770	0.991
Er	0.249	3.70	2.30	2.20	2.85
Tm	0.036	0.054	0.330	0.320	0.405
Yb	0.248	3.70	2.20	2.20	2.82
Lu	0.038	0.560	0.320	0.290	0.433
Y	2.25	32.00	22.00	19.00	27.00

### 1.3. Hidrogeohemijski ciklus REE

Početak hidrogeohemijskog ciklusa REE u podzemnim vodama predstavljen je rastvaranjem minerala koji u sebi sadrže ove elemente. Hidrogeohemijskim studijama utvrđeno je da se koncentracije REE u podzemnim nalaze u funkciji većeg broja minerala koji kroz različite mehanizme utiču na migraciju retkih zemalja u vodi. Najznačajniji minerali sa hidrogeohemijskog aspekta su alanit, apatit, monacit, sfen, cirkon, ortoklas, mikroklin, plagiokas, kalcit i minerali glina poput kaolinita i montmorionita. Takođe, značajnu hidrogeohemijsku ulogu imaju i oksidi i hidroksidi gvožđa, mangana i aluminijuma (DeCarlo et al. 1998, Kawabe 1998, Bau 1999).

U kojoj meri će litološki sastav izdani uticati na sadržaj i frakcionaciju REE zavisi od hemijskog sastava podzemnih voda, jonske sile, pH, oksido-redukcionih uslova, ali, takođe, podjednako važnog hidrogeološkog faktora – tipa strukture, vrste poroznosti, uslova isticanja i sl. Nakon prelaska u podzemnu vodu, REE se nalaze pod uticajem više mehanizama i procesa koji utiču na njihove koncentracije, što se može analizirati pomoću multielementnih dijagrama.

U osnovi izučavanja hidrogeohemijskih faktora i procesa koji utiču na migraciju i transport REE, nalazi se poznavanje njihovih jonskih oblika u podzemnim vodama. Generalno, slobodni joni ( $\text{Ln}^{3+}$ ) i jedinjenja sulfata, prirodno će dominirati na niskim pH vrednostima, dok u skoro neutralnim do baznim pH vrednostima preovlađuju kompleksi formirani sa hidrokarbonatima (Wood 1990a,b, Shand et al. 2006). Karbonatni kompleksi preovlađuju u većini podzemnih voda u obliku jonskih kompleksa karbonata  $\text{LnCO}_3^+$  i bikarbonata  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  (Wood 1990a,b, Langumir 1997). Sulfatni kompleksi su često podređeni u odnosu na karbonatne komplekse u vodenom rastvoru, dok stvaranje kompleksa REE sa hidroksidnim jonima ne igra značajnu ulogu u vodenim sistemima, sa izuzetkom u veoma alkalnim sredinama (Wood 1990a, Purdy et al. 2012). Fosfati imaju velike konstante stabilnosti i mogu dominirati u odnosu na kompleks karbonata sa REE, međutim koncentracije fosfata u vodama su uglavnom niske u poređenju sa konkurentskim anjonima, kao što su karbonati i ne očekuje se da igraju ključnu ulogu u specijaciji REE u prirodnim vodenim sistemima, osim u zonama



gde se očekuje rastvaranje REE fosfatnih minerala (npr. monacita). U sistemima bogatim organskim materijama postoji veliki potencijal da organski ligandi (karboksilne, huminske i fulvo kiseline) mogu dominirati u vodenoj specijaciji nad neorganskim kompleksima (uključujući karbonate) (Sholkovitz 1995, Tang and Johannesson 2010, Purdy et al. 2012).

Značajan parametar koji utiče na pH vrednost u podzemnim vodama predstavlja prisustvo gasa ugljen-dioksida. U istraživanjima Shand et al. (1995, 2006), ustanovljena je značajna korelacija između sadržaja gasa ugljen-dioksida i koncentracija REE u podzemnim vodama. Poređenjem prirodnih ugljikoselih voda, sa vodama koje nisu bogate ovim gasom, uočeno je da povišen sadržaj gasa CO<sub>2</sub> imaju značajan uticaj na procese rastvaranja. Dominantni efekat je stvaranje relativno kiselih, agresivnih podzemnih voda koje će intenzivno rastvarati silikatne minerale, Fe-Mn oksihidroksidne faze i u kombinaciji sa anjonima, kao što je F<sup>-</sup>, zajedno uticati na pojavu većih sumarnih koncentracija elemenata retkih zemalja u podzemnim vodama (Shand et al. 2006).

Složenost hidrogeohemijskih sistema kao i hidrogeohemijska evolucija hemijskog sastava vode duž toka podzemnih voda, dovode do pojave dodatnih mehanizama koji kontrolišu REE, a koji se direktno oslanjaju na kompleksaciju u rastvoru.

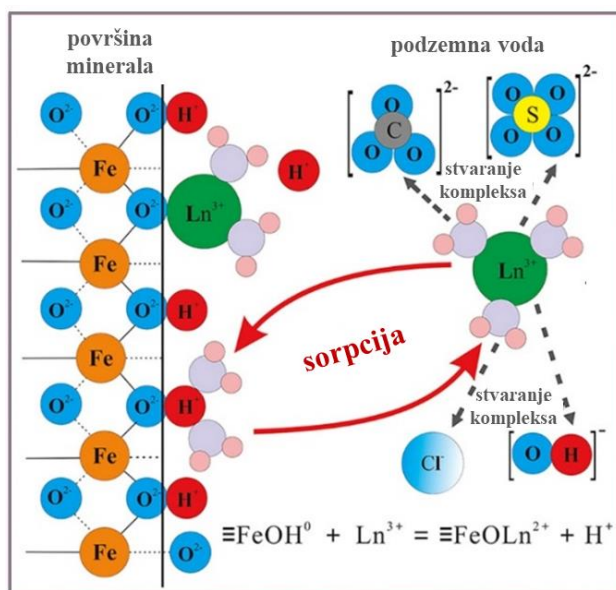
Procesi koji dalje utiču na REE u podzemnim vodama zavise od vrste naelektrisanja migrativnih oblika pojedinačnih elemenata. Pomenuti jonski oblici i njihova naelektrisanja, pokazuju različite afinitete ka površinskoj kompleksaciji odnosno procesima adsorpcije i desorpcije koji doprinose izmeni REE profila duž toka podzemnih voda. Adsorpcija REE dovodi do smanjenja rastvorenih koncentracija ovih elemenata u vodenim sistemima. Iako ovo može biti reverzibilni mehanizam (proces desorpcije), adsorpcija praćena pretaložavanjem može na kraju dovesti do stvaranja nerastvorljivih taloga, što smanjuje mogućnost da proces bude povratan (Chisholm-Brause et al. 2001, Rachkova et al. 2010).

Fizičko-hemijski uslovi (oksidno-redukcioni potencijal i pH) i koncentracija karbonatnih i dikarbonatnih oblika u vodi predstavljaju glavne elemente kontrole adsorpcije REE (DeCarlo et al. 1998, Tang and Johannesson 2005). Ovi procesi se odvijaju u zonama gde podzemna voda, tokom cirkulacije, dolazi u kontakt sa određenim mineralima, organskom materijom, ali i suspendovanim česticama i koloidima. Afinitet REE ka adsorpciji zavisi od atomskog broja i najčešće se dešava redosledom LREE>MREE>HREE. Sa porastom pH dolazi do povećanje adsorpcije LREE zbog povećanja broja potencijalnih adsorpcionih mesta za pozitivno naelektrisane jone, pre svega Ln<sup>3+</sup> i LnCO<sub>3</sub><sup>+</sup>. Kako se pH povećava iznad nivoa neutralnosti, konkurencija kompleksiranja sa karbonatnim anjonima nad adsorpcijom se povećava, što dovodi do pada adsorpcije HREE iz rastvora (Quinn et al. 2006). Reverzibilnost procesa ogleda se u ponovnom prolasku podzemne vode kroz istu hidrogeološku strukturu, ali obrnutih karakteristika, odnosno nižih pH vrednosti što uzrokuje pojavu procesa desorpcije odnosno otpuštanja REE sa adsorbentima, istim redosledom odnosno LREE>MREE>HREE (Sholkovitz 1995).

Mehanizam procesa sorpcije rastvorenih REE sastoji se od stvaranja veze koja je definisana kao kompleks unutrašnje sfere gde je REE direktno vezan kovalentnom vezom na površinu adsorbensa (hemiosorpcija) (Slika 1.3.).

Minerali koji se ponašaju kao značajni adsorbensi REE predstavljeni su hidroksidima i oksidima gvožđa, mangana i aluminijuma. Ovi minerali pokazuju različite afinitete kada je sorpcija pojedinih REE u pitanju. Fe i Mn minerali poznati su po sorpciji LREE i MREE, dok hidroksidi Al teže uklanjanju HREE iz rastvora. Hidrogeološki značaj ovih minerala zasniva se na visokoj površinskoj reaktivnosti usled koje imaju afinitet ka formiranju površinskih premaza preko minerala i time dovode do snažnog adsorbovanja katjona. Jedan od najznačajnijih hidrogeohemijskih parametara koji utiče na pojavu ovog mehanizma kontrole REE u podzemnim vodama, pored pH, predstavljen je oksidno-redukcionim uslovima koji su zastupljeni u izdani. U oksidacionim uslovima Fe (III) i Mn (III, IV)

hidroksidi su stabilni i imaju tendenciju ka adsorpciji REE, dok se u redukcionim uslovima redukuju i rastvaraju u oblike Fe (II) i Mn(II), oslobađajući u podzemne vode adsorbovane REE.



**Slika 1.3.** Odnos REE prema površinskoj i hidrohemijskoj kompleksaciji (Liu et al. 2017).

Migrativnost REE u podzemnim vodama zavisi i od taloženja minerala iz podzemnih voda. Na umerenim i visokim temperaturama (>25° C) amorfni oksihidroksidi kristališu se u minerale koji omogućavaju koprecipitaciju adsorbovanih REE (Ce i La) i povećavaju njihovu stabilnost u čvrstoj fazi (Langmuir 1997). Slično se dešava i pri formiranju sekundarnih minerala. Prilikom taloženja karbonata (posebno kalcita), glina i fosfata iz podzemnih voda vrši se uklanjanje REE iz rastvora budući da ovi minerali imaju sposobnost akumulacije REE iz podzemnih voda (Vaniman et al. 2006).

Procesi sorpcije REE se osim na minerale vrše i na koloidne i suspendovane čestice, koje predstavljaju jedan od osnovnih oblika transporta LREE. Ponašanje koloida zavisi od njihovih fizičko-hemijskih svojstava (Balnois et al. 1999) i nalazi se pod uticajem hidrogeohemijskih, ali i hidrodinamičkih uslova (Kretzschmar et al. 1999, Compere et al. 2001).

#### 1.4. Savremeni pristup korišćenja podataka o sadržaju hidrohemijskih komponenti: normalizacija REE sa analizom frakcionacije

Razumevanje REE multielementnih dijagrama zasniva se na poznavanju i kvantifikaciji REE normalizacionih parametara, čime se rasvetljuju višestruke informacije sadržane u REE potpisu uzorka podzemne vode. Ovi parametri obuhvataju ključne karakteristike REE profila u okviru uzorka i kvantifikuju frakcionaciju unutar serije REE, definišući obogaćenja/osiromašenja i anomalna ponašanja pojedinih elemenata.

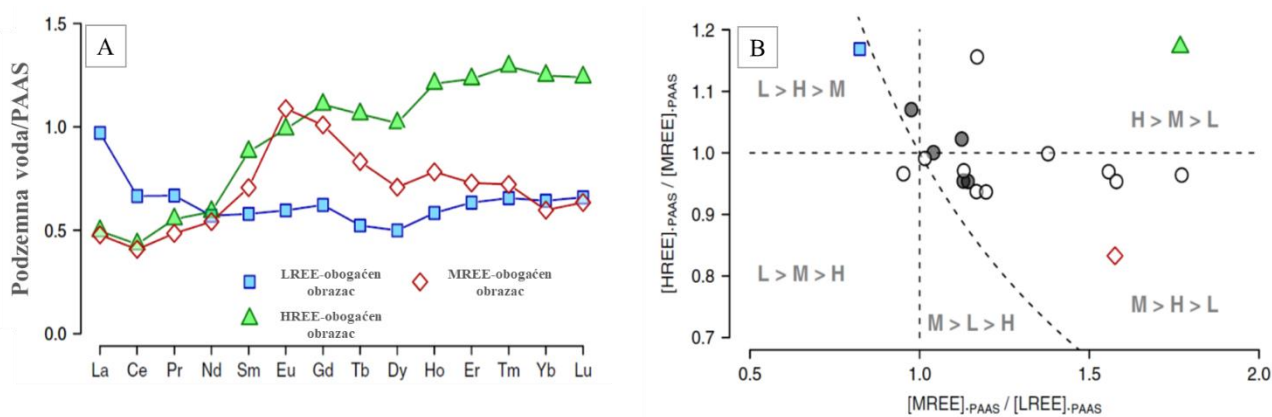
Relativno ujednačen trend bez naglašenog odstupanja od referentnog materijala u hidrogeohemiji se tumači kao visok stepen interakcije sa stenom, koji uslovno znači ravnotežno stanje sa stenama u izdani koje su geohemijski slične sa referentnim materijalom. Definisanjem odnosa predstavnika grupa LREE, MREE i HREE i karakterističnih anomalija vrši se opšta hidrogeohemijska karakterizacija REE u razmatranom uzorku.

LREE/MREE, MREE/HREE i LREE/HREE i anomalije Eu, Ce i Y predstavljaju izvedene REE parametre koji na određeni način kvantifikuju REE profil (odnosno frakcionaciju u okviru uzorka). Prilikom utvrđivanja LREE/MREE, MREE/HREE i LREE/HREE, u svakom uzorku se određuje

obogaćenje ili osiromašenje (vrednost odnosa  $>$  ili  $<$  od 1) grupe elemenata, a čiji rezultat predstavlja posledicu hemijskog sastava vode ili je rezultat različitih procesa tokom interakcije u sistemu voda-stena.

U kojoj meri će REE obrasci biti pod uticajem hemijskog sastava vode zavisi od sadržaja anjona u podzemnim vodama i postojanju razlika u stabilnosti u građenju veza sa elementima duž grupe. Tako, na primer, kao posledica uticaja hemijskog sastava vode na migraciju REE u prirodnim vodama najčešće se javljaju HREE obogaćeni profili usled najveće rasprostranjenosti hidrokarbonatnog anjona. Dominantnost bikarbonatne kompleksacije HREE u poređenju sa LREE, predstavlja posledicu povećanja konstante stabilnosti za karbonatne komplekse od lakih ka teškim REE (Cantrell and Byrne 1987, Wood 1990a,b). Slično se može reći za fluoridne komplekse, dok sulfati nemaju tendenciju formiranja oblika veće stabilnosti u funkciji atomskog broja lantanida (Wood 1990a,b).

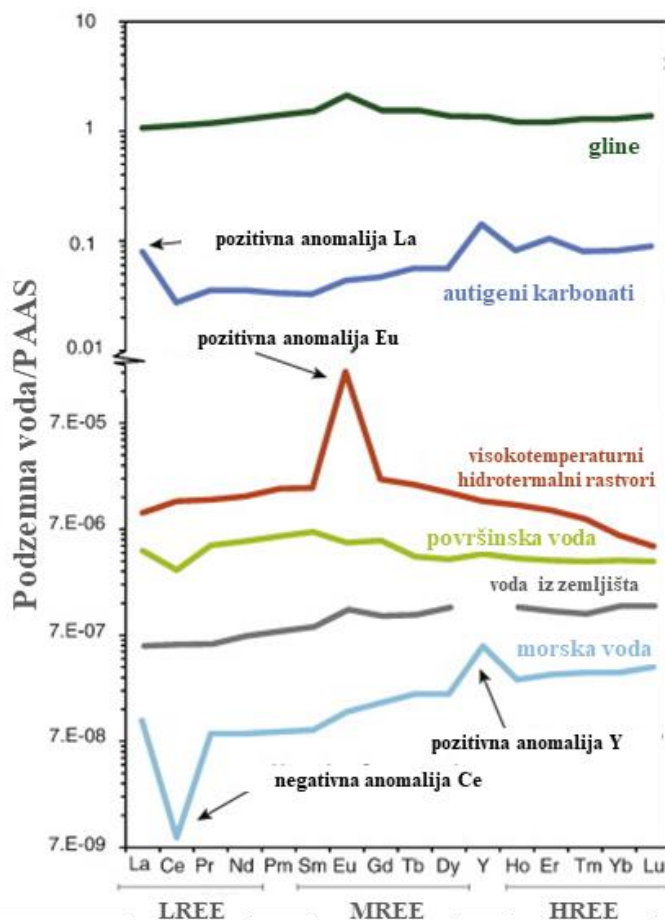
HREE obogaćen obrazac predstavlja dvojaku indikaciju porekla podzemnih voda. Sa jedne strane indikuje dominantnu jonsku kompleksaciju kao osnovni proces koji utiče na REE u podzemnim vodama, a koja predstavlja posledicu hidrogeološkog faktora, dok sa druge strane indikuje HREE obogaćen materijal u okviru kojeg se odvija interakcija u sistemu voda-stena. Generalno posmatrano, niske koncentracije i HREE obogaćen obrazac ukazuju na formiranje hemijskog sastava u ultrabazičnim, bazičnim i karbonatnim stenama gde je proces karbonatne kompleksacije REE dominantan. Sa druge strane, obogaćenje HREE javlja se u vodama koje se nalaze u kontaktu sa HREE obogaćenim mineralima, bilo da se radi o kiselim magmatskim stenama ili sa njima genetski vezanim sedimentima. Kada je u pitanju LREE obogaćenje, najčešće indikuje kontakt sa kiselijim stenskim materijalom, međutim može da ukaže i na procese desorpcije. Stetzenbach et al. (2001) uočio je ovakav obrazac u podzemnim vodama formiranim u bazaltnim stenama. MREE obogaćeni profili predstavljaju „otiske“ kontakta podzemnih voda sa Fe/Mn hidroksidima, kao i fosfatnim mineralima. MREE su retke zemalje u kojoj sulfati pokazuju nešto veće konstante stabilnosti, pa u nekim slučajevima ukazuje na frakcionaciju kao posledice velikih sulfatnih koncentracija (Johannesson et al. 1996). Vizuelna interpretacija LREE, MREE i HREE obogaćenih REE obrazaca prikazana je na slici 1.4.



**Slika 1.4.** Primer karakterističnih LREE, MREE i HREE obogaćenja (A) sa grafičkom interpretacijom interelementnih odnosa (B) (preuzeto iz Noack et al. 2015)

Razlike u oksidacionim stanjima europijuma i cerijuma mogu dovesti do pojave hidrogeohemijskih anomalija koje mogu biti kvantifikovane i geohemijski interpretirane (De Baar et al. 1983, De Baar et al. 1985, Fee et al. 1992). Njihova pojava u podzemnim vodama uslovljena je delovanjem više faktora. Anomalno ponašanje Ce, Eu, i Y je indikativno za procese interakcije voda-stena i uslove sredine. Pojedinačni elementi mogu da nose informacije o temperaturnom opsegu (Eu), redoks uslovima (Ce) i intenzitetu adsorpcije tokom migracije (Y) (Möller 2002). Iako ovi elementi retko prolaze kroz redoks transformacije i ne odstupaju od stanja oksidacije +3, promene oksidoredukcionih uslova podzemnih voda utiču na pojavu anomalija kroz hidrogeohemijski odvojene mehanizme.

Na slici 1.5. predstavljeni su karakteristični REE profili voda izabranih za prikaz ključnih zapažanja prilikom vizuelne observacije REE multielementnih dijagrama.



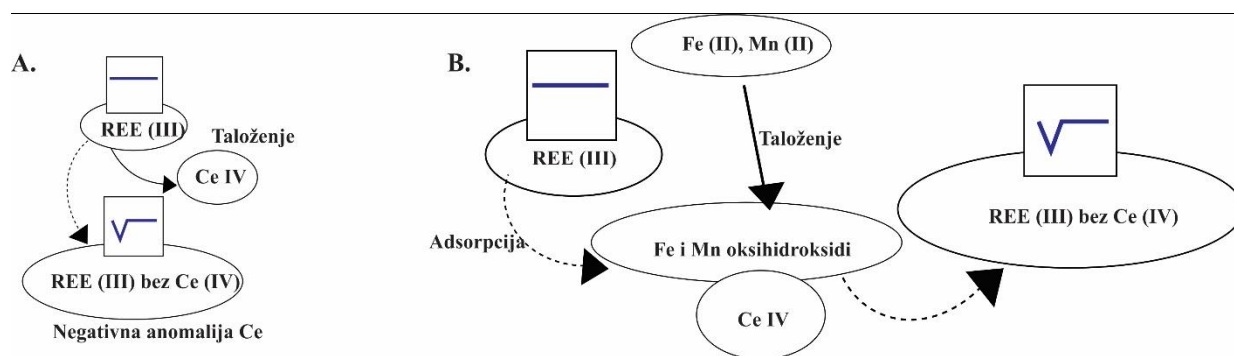
**Slika 1.5.** REE profili u različitim vodenim sredinama (Tostevin et al. 2016).

U odnosu na ostale članove REE grupe, za  $Ce^{3+}$  utvrđeno je da u oksidacionim i redukcionim uslovima može da bude podvrgnut oksidaciji do  $Ce^{4+}$ , dok se pod redukcionim uslovima europijum javlja u obliku  $Eu^{2+}$ . Poznato je da joni  $Eu^{2+}$  zamenjuju divalentni stroncijum i kalcijum u određenim mineralima dovodeći do stvaranja pozitivne Eu anomalije. Slično tome,  $Ce^{4+}$  zbog svojih slabih migrativnih sposobnosti ne opstaje dugo u rastvoru već podleže procesima precipitacije i adsorpcije, usled čega dolazi do formiranja Ce anomalija u okviru mineralnih faza (Bau 1999, Leybourne and Johannesson 2008).

Redukcija europijuma se dešava u visoko redukcionim magmatskim uslovima. Jonski radijus divalentnog Eu veći je od  $Eu^{3+}$  i veoma sličan stroncijumu  $Sr^{2+}$  i često utiče u njegovoj zameni u kristalnim rešetkama minerala, gde se posebno ističe koncentrisanje ovog oblika europijuma u plagioklasima. Nisu dokumentovani jasni podaci o anomalnom ponašanju Eu u površinskim uslovima, međutim, može se očekivati tokom procesa dijageneze na visokim temperaturama u visoko redukcionim i alkalnim uslovima (Sverjensky 1984). Da bi došlo do odvajanja Eu od ostalih REE,  $Eu^{3+}$  mora biti redukovan do  $Eu^{2+}$  u uslovima izuzetno niskih Eh vrednosti ( $< -0,35$  V), koje se mogu javiti u veoma redukcionim zonama cirkulacije podzemnih voda. Suprotno tome, odvajanje Ce od ostalih trovalentnih elemenata iz grupe vrši se oksidacijom u  $Ce^{4+}$  u pH/Eh uslovima koji su rasprostranjeniji u prirodnim podzemnim vodama (Brookins, 1989).

Uopšteno posmatrano, u oksidacionim uslovima trovalentni cerijum se oksidiše do  $Ce^{4+}$  i procesima precipitacije i sorpcije na Fe/Mn/Al oksihidrokside uklanja iz podzemnih voda, stvarajući negativnu anomaliju, dok se na mineralima razvija pozitivna anomalija (DeCarlo et al. 1998, Bau 1999).

Takođe, ovaj oblik anomalije se u vodama stvara pri taloženju cerijanita  $CeO_2$  u zonama isticanja podzemnih voda, pri promeni redoks uslova nezavisno od prisustva Fe/Mn minerala (Slika 1.6.).



**Slika 1.6.** Mehanizam razvoja negativne anomalije cerijuma sa karakterističnim oblikom REE profila A. Talozenje cerijanita; B. Desorpcija REE<sup>3+</sup> (oksidativna sorpcija) (prema Mayumi and Akagi 2008).

U slučaju odsustva drugih hidrogeohemijskih indikatora koji ukazuju na redoks izmene tokom cirkulacije podzemnih voda, negativna anomalija može biti nasleđena iz stena izdani. Negativne Ce anomalije su uobičajene u površinskim vodama bogatim kiseonikom.

Kada se radi o povezanosti vrste stena i karakterističnih anomalija Ce/Ce\*, posebno se izdvaja grupa karbonatnih stena u okviru kojih je uobičajeno formiranje hemijskog sastava podzemnih voda sa negativnim vrednostima anomalija. Podzemne vode iz većine magmatskih i metamorfnih stena imaju niske Eh vrednosti, hidroksidi gvožđa se ne talože i negativna anomalija Ce ne može da se razvije. Pozitivna anomalija Ce se može javiti, ako Ce-obogaćeni FeOOH talozi dolaze u kontakt sa redukcionim podzemnim vodama.

Razvoj pozitivne anomalije može biti povezan za ponovnim rastvaranjem i procesima desorpcije prethodno istaloženog cerijanita i Fe/Mn/Al hidroksida izloženih kontaktu sa podzemnim vodama koje su promenile redoks stanje. Stvaranje koloidnih oblika Fe i Mn i pojava njihovih minerala u vidu suspendovanih čestica takođe omogućava odvijanje procesa sorpcije na oblicima čiji transport omogućava pojavu pozitivnih anomalija u vodi u uzorcima koji nisu filtrirani. Mayumi and Akagi (2008) smatraju da se redoks uslovi prirodnih voda mogu bolje razumeti sagledavanjem podataka o Ce anomalijama i sadržajima gvožđa u odnosu na *in situ* Eh merenja.

Značajne pozitivne anomalije Eu uvek se javljaju na temperaturama fluida iznad 250 °C (Möller, 2000). To se nalazi u saglasnosti sa činjenicama da sve visoko temperaturne vode pokazuju redukcione osobine i sa tim da su Sverjensky (1984) i Bilal (1991) eksperimentalno pokazali da je Eu prisutan u dvovalentnom stanju na temperaturama iznad 250 °C. U procesima alteracije, Eu<sup>2+</sup> se ponaša drugačije od Eu<sup>3+</sup> i ostalih REE. Trovalentni REE se pretaložavaju zajedno sa sekundarnim mineralima, dok se veliki jon Eu<sup>2+</sup> odbacuje i uglavnom sorbuje na mineralnim površinama. Ovaj deo slabo vezanog Eu na mineralnim površinama se lakše ispira iz stena nego Eu koji je vezan u kristalnoj rešetki. Prema tome, pozitivna ili negativna Eu anomalija u podzemnim vodama su nasleđene od stena u kojima se formira hemijski sastav (Möller, 2002). Najvažniji izvor Eu anomalije je rastvaranje feldspata, posebno plagioklasa. Budući da većina feldspata pokazuju pozitivnu Eu anomaliju, njihovo rastvaranje ili izmena prenosi postojeću anomaliju na fluide. Pošto se višak Eu iz intergranularnih prostora stena ispira brže od REE u mineralima, podzemne vode će, u takvim sredinama, vremenom gubiti pozitivnu anomaliju europijuma. To se očekuje u sistemima koji su dostigli statičnu ravnotežu (Moller 2002).

Anomalija Y je definisana odnosom Y i Ho. U magmatskim procesima Y ima slično ponašanje kao Ho dok u vodenim sistemima, Y pokazuje drugačiju migraciju. U migracionim fluidima pokazuju male razlike u sorpciji na mineralnim površinama, što utiče na Y-Ho frakcionisanja tokom cirkulacije.

Za razliku od anomalija Eu, Y/Ho odnos ne zavisi od temperature. Većina voda, međutim, poseduje stečenu anomaliju Y (Moller 2002).

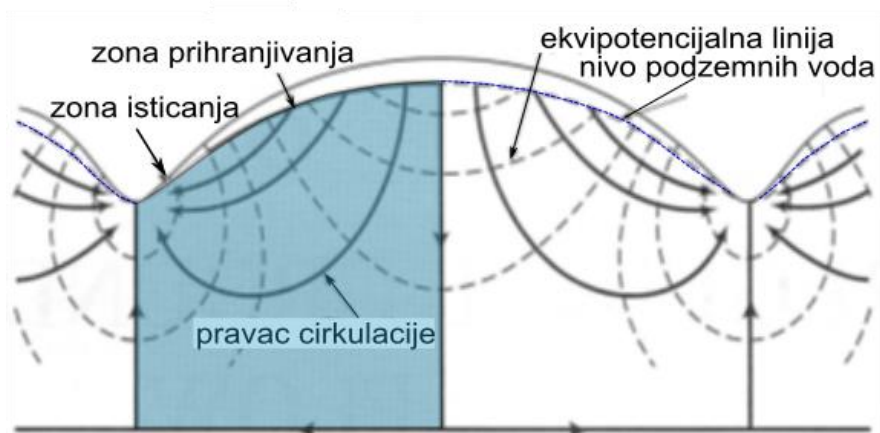
### 1.5. Značaj poznavanja hidrogeoloških sistema sa aspekta migracije REE u podzemnim vodama

Navedene osnovne teorijske postavke o glavnim hidrogeohemijskim faktorima koji kontrolišu migraciju REE ukazuju na to da REE obrazac podzemnih voda predstavlja sublimiranu hidrogeohemijsku informaciju, odnosno da sadrži u sebi otiske različitih procesa koji se dešavaju duž toka podzemnih voda.

Protić (1995) je istakao da je pogrešno smatrati da se formiranje hemijskog sastava i obogaćivanje mineralnim materijama u podzemnim vodama vrši u nekom „matičnom“ akviferu, jer se unos komponenti vrši još prilikom infiltracije padavina, odnosno u zonama prihranjivanja. Tokom transporta, hemijski sastav vode se menja, a na mestu isticanja predstavlja rezultat udruženog dejstva hidrogeohemijskih, hidrodinamičkih, geoloških i drugih faktora. Isti autor smatra da je procese formiranja hemijskog sastava pravilnije posmatrati u okviru hidrogeološke strukture kao dela hidrogeološkog sistema (umesto u vodonosnom sloju, izdani i slično).

Teorija sistema podzemnih voda razvijena je šezdesetih godina dvadesetog veka, u nastojanju da se opažanja na terenu primenom matematičke analize usklade sa teorijom potencijala fluida (Tóth and Hayashi 2011). Toth (1963) je prvi modelirao tok podzemne vode na osnovu dužine toka i vertikalne komponente sistema i hijerarhijski podelio hidrogeološke sisteme na lokalne, intermedijarne i regionalne, u kojima su različito distribuirane zone prihranjivanja, cirkulacije i isticanja podzemnih voda. Iako je Toth-ova teorija razvijena na primeru podzemnog toka u okviru hidrogeoloških basena, ona predstavlja osnovu za modeliranje tokova u topografski različitim hidrogeološkim sredinama (Gleeson and Manning 2008).

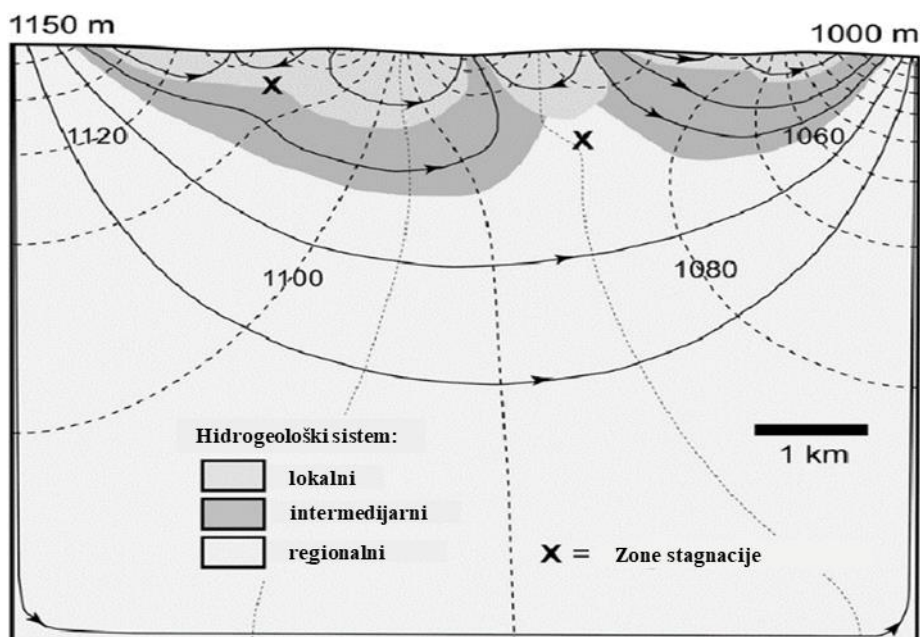
U hidrogeološkom smislu, basen se definiše kao trodimenzionalni sistem u kom podzemna voda cirkuliše od područja prihranjivanja, koje se uobičajeno nalazi na topografski višem području, ka zoni dreniranja odnosno isticanja, koja se nalazi u hipsometrijski nižim delovima terena. Na slici 1.7. dat je prikaz dvodimenzionalnog vertikalnog preseka slobodne izdani, gde je prikazana distribucija potencijalne energije ispod nivoa podzemnih voda, gde u okviru hidrodinamičke mreže strujnice konvergiraju ka zoni isticanja.



**Slika 1.7.** Poprečni presek basenske strukture sa prikazom cirkulacije vode (Hubbert 1940).

Lokalni hidrogeološki sistemi su najdinamičniji sistemi cirkulacije, najčešće imaju malu dubinu i izražen uticaj površinskih voda. Cirkulacija u intermedijarnim i regionalnim sistemima odlikuje se dubljom cirkulacijom, ima duži put i duže vreme kontakta sa geološkom sredinom; stoga voda

uglavnom sadrži više rastvorenih materija. Važno je naglasiti da je područje prihranjivanja regionalnog hidrogeološkog sistema relativno malo u odnosu na rezerve u regionalnoj izdani. U kompleksnim hidrogeološkim sistemima gde je prisutna lokalna, intermedijarna i regionalna komponenta cirkulacije, od velikog su značaja zone stagnacije, koje predstavljaju oblasti sučeljivanja strujnica različitih pravaca i smerova.



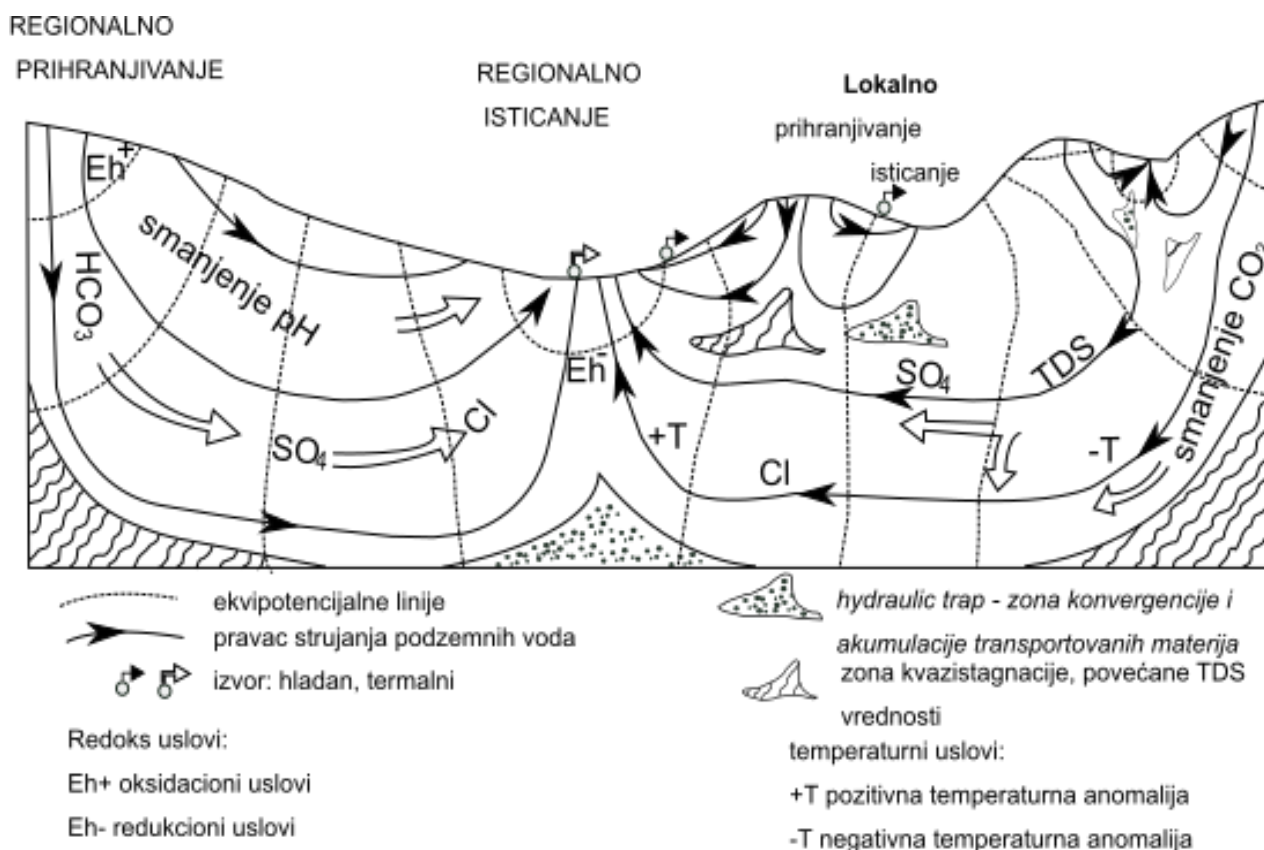
**Slika 1.8.** Primer složenog hidrogeološkog sistema (preuzeto iz Palmer 2011, prema Tóth 1962)

Iako vode u dubljim sistemima imaju duže vreme zadržavanja u izdani i one će se vremenom drenirati u hidrogeološki pogodne lokacije – zone isticanja, odnosno ka erozionim bazisima koje najčešće predstavljaju rečni tokovi. Zone isticanja u površinske tokove često predstavljaju zone konvergiranja različitih hidrogeoloških sistema. Zbog različitih dužina i vremena cirkulacije u ovakvim zonama često su prisutne podzemne vode različitog hemijskog sastava (Winter 2000). Filtracione karakteristike u horizontalnom i vertikalnom smislu u zoni isticanja može značajno varirati usled prisustva složenih geoloških uslova (Winter 2000).

Složenost klimatskih, topografskih i geoloških uslova na regionalnom nivou ne omogućava razvijanje jedinstvenog, uniformnog konceptualnog modela regionalnog sistema. Međutim, što se tiče prenosa vode i hemijskih komponenti, naizgled različiti hidrogeološki sistemi poseduju neke zajedničke karakteristike (Toth and Hayashi 2011).

Toth and Hayashi (2011) su prikazali određene zakonitosti u promeni hemijskog sastava prilikom cirkulacije podzemnih voda (Slika 1.9.):

- U pogledu anjonskog sastava, sa povećanjem dubine i duž toka cirkulacije podzemnih voda povećavaju se koncentracije  $\text{SO}_4$  i Cl jona;
- Sa povećanjem dubine raste geotermijski gradijent, što omogućava povećanje temperatura podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima;
- Prisustvo oksidacionih uslova u pripovršinskim sredinama i smanjenje slobodnog  $\text{O}_2$  sa povećanjem dubine (redukcioni uslovi u područjima isticanja);
- Akumuliranje transportovanih mineralnih materija (npr. jona metala, karbonata) u sredinama gde dolazi do cirkulacija podzemnih voda u različitim smerovima (engl. *hydraulic traps*) ili na mestima gde dolazi do opadanja fluidnih potencijala u odnosu na transportovane fluide (ugljovodonike, gas).



**Slika 1.9.** Promena hemijskog sastava podzemnih voda tokom cirkulacije fluida (Toth and Hayashi 2011)

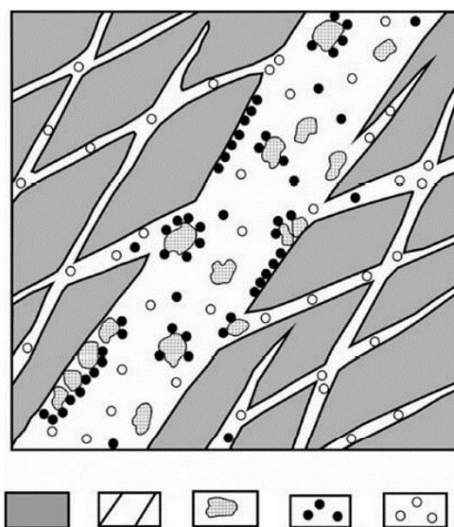
Kroz sagledavanje osnovnih principa koji se odnose na hidrogeološke sisteme mogu se šematizovati osnovni REE mehanizmi i razvoj karakterističnih REE obrazaca u odnosu na hidrogeološki okvir. U zonama prihranjivanja, prilikom infiltracije padavina, ostvaruje se početna interakcija relativno kiselih rastvora (npr. usled povećane koncentracije  $\text{CO}_2$  u nezasićenoj zoni), REE se iz vodopropusnih stena oslobađaju u relativno jednakom odnosu u kojem se nalaze u steni (Zhou et al. 2006). Kao rezultat ovog kontakta nastaju lokalizovane, kratkotrajne, brze reakcije koje rastvaraju minerale i organske materije. Samim tim, oblik REE obrasca zone prihranjivanja zavisi od litološkog sastava i procesa sorpcije na koloidne i suspendovane čestice.

Udaljavanjem u odnosu na zonu prihranjivanja, odvijaju se dugotrajne, sporije hemijske reakcije, poput taloženja i rastvaranja minerala i jonske izmene. Sa povećanjem dužine i dubine cirkulacije pospešuju se sukcesivni ravnotežni procesi u interakciji voda-stena gde se sa povećanjem dubine cirkulacije uspostavlja ravnoteža na višim temperaturama, usled čega se u vodi javlja povećanje koncentracija rastvorenih materija (Corral et al. 2015). Kretanjem vode kroz izdan i ostvarivanjem dužeg kontakta sa stenama, čiji je sastav duž toka relativno ujednačen, hidrohemijaska kompleksacija rastvora postaje progresivno važnija usled povećanja koncentracije  $\text{HCO}_3^-$ . Na ovaj način pH vode se povećava, a time i značaj karbonatnih kompleksa, što dovodi do frakcionacije  $\text{HREE} > \text{MREE} > \text{LREE}$  (Zhou et al. 2006, Johannesson et al. 2000b). Povećanje pH dovodi do razvijanja povoljnih uslova za sorpciju LREE. Na ovaj način nastaju HREE obogaćeni REE profili koji indikuju dužu cirkulaciju i postojanje intermedijarnog do regionalnog hidrogeološkog sistema.

Tip poroznosti i brzina cirkulacije podzemnih voda mogu značajno uticati na transport koloida i suspendovanih čestica (najčešće LREE obogaćeni glina, Fe/Mn hidroksida), pri čemu se stepen njihovog zadržavanja u izdani smanjuje sa povećanjem brzine toka (Sholkovitz, 1995, Compere et al.



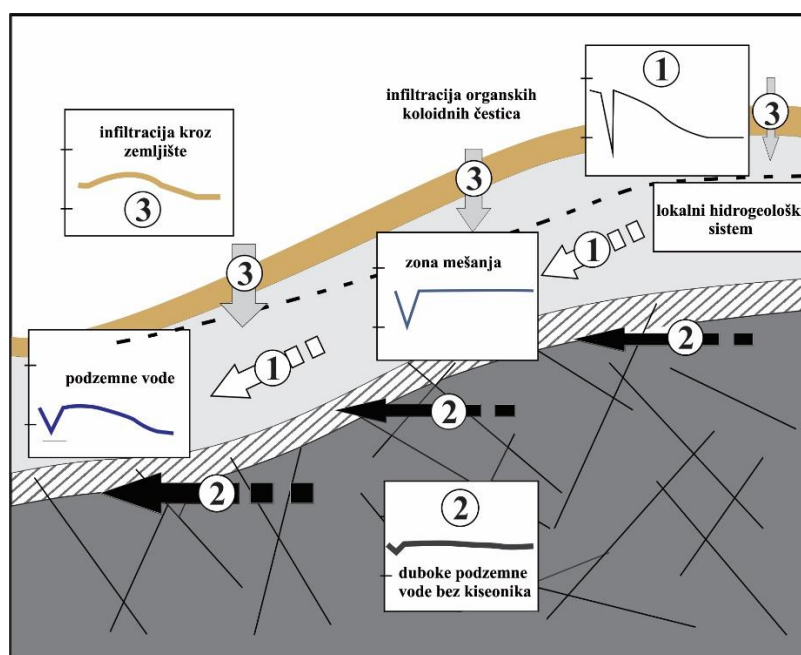
2001), što omogućava prenos na REE na veće udaljenosti. Šematski prikaz migracije koloidnih čestica u pukotinskoj izdani prikazan je na slici 1.10.



**Slika 1.10.** Šematski prikaz migracije koloidnih čestica u pukotinskoj izdani (1) stena; (2) pukotine; (3) koloidne čestice; (4) čestice podložne sorpciji (5) neadsorbirajuće čestice (Laverov et al. 2011).

U zonama mešanja podzemnih voda različitih hidrogeoloških sistema i oksido-redukcionih karakteristika može da dođe do flokulacije organskih i neorganskih koloida, što dovodi do uklanjanja REE iz podzemnih voda redosledom LREE>MREE>HREE (Sholkovitz 1995).

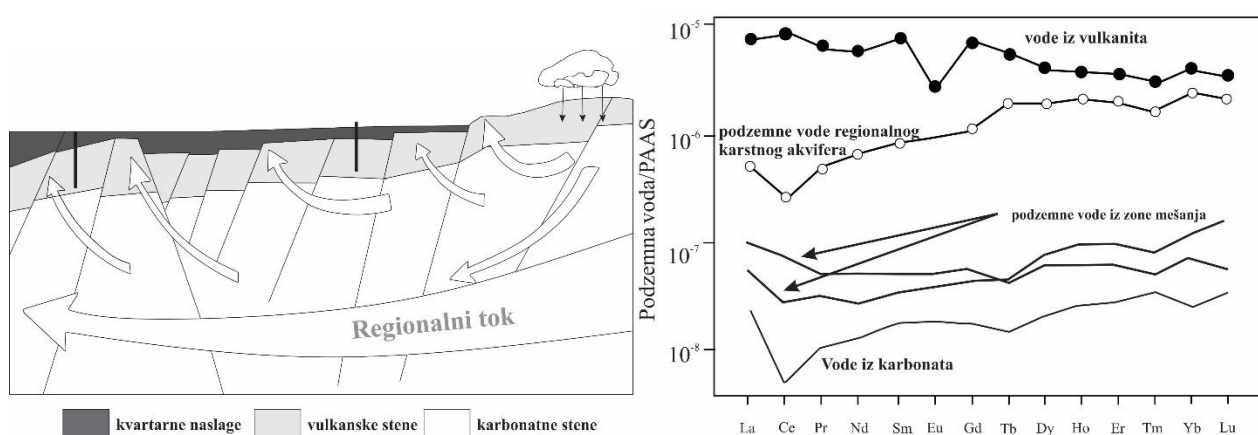
Zone isticanja često se karakterišu naglim promenama oksido-redukcionih uslova, gde se veoma brzo dešava razvoj negativne anomalije cerijuma. Dia (2000) i Pourret (2008) su pokazali kako zona isticanja utiče na pojavu negativne anomalije podzemnih voda iz dubljih sistema prilikom mešanja sa plitkim podzemnim vodama (Slika 1.11.). Isti autori su istakli da kompleksacija Ce sa organskim koloidima, u vodama bogatim organskim materijama, može maskirati redoks promene inhibiranjem razvoja negativnih Ce anomalija pri isticanju redukcionih podzemnih voda. Generalno posmatrano, ovakav mehanizam razvoja Ce anomalije može se projektovati na interakciju različitih hidrogeoloških sistema.



**Slika 1.11.** Ilustracija razvoja negativnih Ce anomalija u uslovima mešanja tri komponente podzemnih voda (modifikovano prema Pourret et al. 2010)

Posmatranje anomalije europijuma, kroz hijerarhijsku podelu hidrogeoloških sistema, ne izdvaja neki od sistema kao posebno značajan, budući da je ova anomalija uglavnom nasleđena iz stena kroz koje protiče. Međutim, izuzetno visoke vrednosti koncentracija Eu i samih anomalija, zabeležene su u sistemima koje karakterišu izrazito redukcionni uslovi i povišene temperature, što implicira REE indikaciju dubokog (intermedijarnog ili regionalnog) hidrogeološkog sistema. Navedeni pokazatelji odlika su visokotemperaturnih podzemnih fluida, čiji je karakterističan REE obrazac prikazan na slici 1.5.

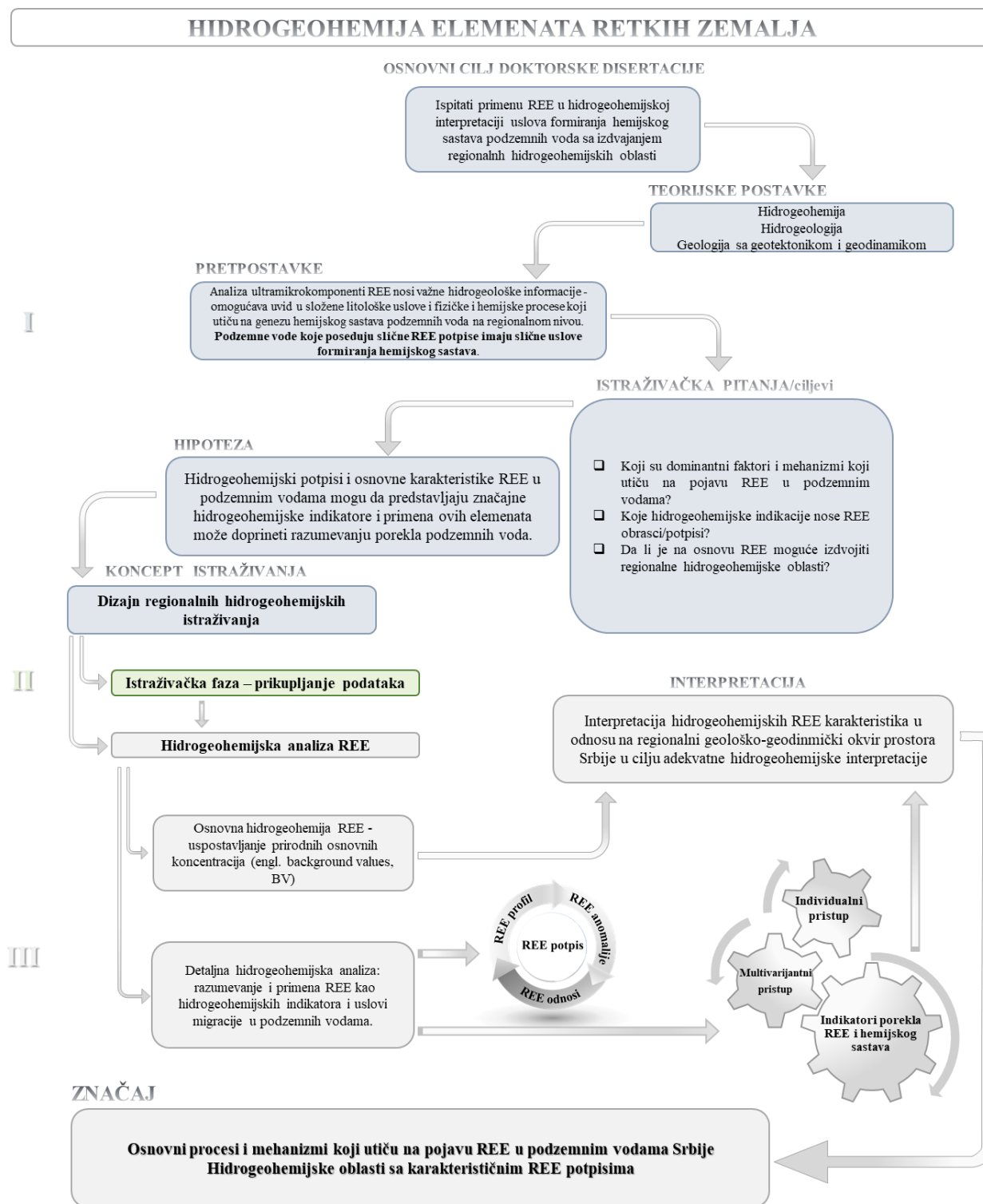
Koncept karakterizacije hidrogeoloških sistema i regionalnih tokova podzemnih voda primenom hidrogeohemijske analize REE najpre je primenjen u ranim studijama Johannesson et al. (1997b), gde su autori izdvojili dva obrasca REE formiranih u kiselim stenama i regionalnoj karstnoj izdani, omogućavajući pristup analizi procesa mešanja voda u složenom hidrogeološkom sistemu. Do sličnih rezultata došli su i Stetzenbach et al. (2001) koji su ukazali na isticanje podzemnih voda iz regionalne karstne izdani u pliću izdan formiranu u vulkanskim stenama (Slika 1.12). Liu et al. (2017) su razdvojili specifične REE potpise plitkih i dubokih podzemnih voda analizom odnosa MREE/LREE i HREE/MREE.



**Slika 1.12.** Prikaz REE potpisa karbonatnih i vulkanskih stena u podzemnim vodama južne Nevade (modifikovano prema Stetzenbach et al. 2001).

## 2. METODE ISTRAŽIVANJA

Osnovni metodološki okvir koji je primenjen tokom izrade doktorske disertacije zasniva se na opštem naučnom pristupu, koji podrazumeva analitički i sintetički metod. Kompleksnost istraživane problematike opredelila je strukturu istraživanja u tri glavne celine, u okviru kojih su istraživačke aktivnosti sprovedene u fazama (Slika 2.1.).



Slika 2.1. Konceptualni prikaz toka analize REE u podzemnim vodama.

Prvi deo istraživanja obuhvatio je kabinetske radove u okviru kojih je izvršen izbor teme i određivanje problema istraživanja. U okviru ove faze izvršena je pripremna faza istraživanja (pregled literature i upoznavanja sa dosadašnjim istraživanjima koji su povezani za razmatranom problematikom) i projektovanje istraživanja (formulisanje cilja i hipoteze istraživanja – teorijski deo, kao i odabir metoda i tehnika istraživanja – metodološki deo). Tokom ove faze, definisana je tema, predmet i projekat doktorske disertacije koja je usmerena ka spoznaji i definisanju glavnih hidrogeohemijskih faktora koji utiču na distribuciju elemenata retkih zemalja u podzemnim vodama i njihovoj primeni u rešavanju pitanja porekla podzemnih voda. Metodološki deo doktorske disertacije u ovoj fazi bio je usmeren na razvoj koncepta regionalnih hidrogeohemijskih istraživanja u skladu sa razmatranom problematikom.

Druga faza predstavljala je istraživačku fazu u okviru koje je izvršeno prikupljanje podataka. Uzimajući u obzir prirodu istraživanog problema, sprovedena istraživanja obuhvatila su terenske metode za uzorkovanje podzemnih voda i *in situ* merenja fizičko-hemijskih parametara i primenu laboratorijskih metoda kojima je vršena izrada hemijskih analiza uzorkovanih voda.

Treća faza predstavlja ključnu fazu istraživanja za interpretaciju u hidrogeološkom smislu. U okviru ove faze sprovedeni su metodološki postupci u okviru hidrogeohemijske analize REE koji su omogućili izdvajanje regionalnih hidrogeoloških sistema primenom REE indikatora.

## **2.1. Koncept hidrogeohemijskog istraživanja REE u podzemnim vodama Srbije**

U cilju saznanja hidrogeohemijskih osobina REE u okviru podzemnih voda Srbije, koncept istraživanja zasnovan je na principu regionalnih istraživanja širih razmera. Izbor ove vrste istraživanja prilagođen je hidrogediverzitetu Srbije kojeg odlikuje velika raznolikost u pogledu vrsta podzemnih voda specifičnih karakteristika (bilo da se radi o sadržajima pojedinih komponenti hemijskog sastava, temperaturi, gasnom sastavu ili mineralizaciji). Srbija ima dugu tradiciju hidrogeoloških istraživanja, posebno mineralnih i termalnih voda, međutim, ovaj važan resurs zahteva stalni napredak u saznanjima, kao i primenu savremenih istraživanja. U kompleksnim geološkim uslovima, kakvi su prisutni na području Srbije, neophodno je podzemne vode regionalnih sistema razmatrati u širem prostornom kontekstu.

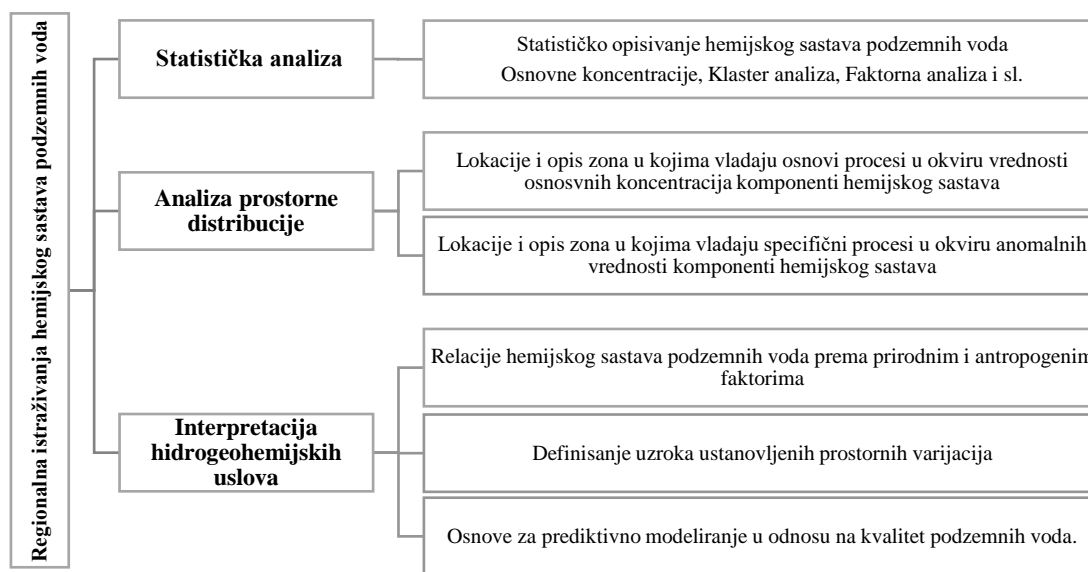
Cirkulacija podzemnih voda na većim dubinama najčešće pripada dubokim (intermedijarnim i regionalnim) hidrogeološkim sistemima, koji su obično povezani sa specifičnim geološkim i tektonskim uslovima (Toth 1963, Laboutka and Vylita 1983). U ovim sistemima hemijski sastav se formira u složenim uslovima pri raznovrsnim geohemijskim procesima usled uzajamnog delovanja vode, gasova i stena, koji često imaju regionalni karakter (Filipović and Dimitrijević 1991). Sa hidrogeološkog stanovišta, komplikovana geotektonska slika Srbije imala je značajan uticaj na formiranje predisponiranih puteva cirkulacije podzemnih voda u regionalnim hidrogeološkim sistemima, a u zavisnosti od litogeohemijske sredine i uslova u kojima se odvijala cirkulacija vršilo se formiranje složenog hemijskog sastava, odnosno obogaćivanje voda specifičnim mikrokomponentama (Protić 1995).

Sprovedeno istraživanje nije bilo bazirano na *a priori* izdvojenim hidrogeološkim jedinicama, već su na osnovu analize hidrogeohemijskih osobina REE (kao pokazatelja litologije i procesa formiranja hemijskog sastava) izvedene hidrogeohemijske informacije o regionalnim hidrogeološkim sistemima. Analiza REE podrazumeva individualni pristup uzorcima podzemnih voda, što je u ovom istraživanju podrazumevalo razumevanje i definisanje osnovnih REE hidrogeohemijskih karakteristika pojedinačnih uzoraka, kao neophodnu osnovu za multivarijantnu analizu i regionalnu interpretaciju.

Važan korak u regionalnim istraživanjima predstavlja definisanje i selekcija reprezentativnog uzorka pojava podzemnih voda. U ovim istraživanjima se planira i sprovodi tzv. *target sampling* odnosno ciljano uzorkovanje da bi se u potpunosti iskoristilo znanje o kontrolnim faktorima određenih komponenti hemijskog sastava voda, shodno hidrogeološkim uslovima/području istraživanja (Alley 1993). Reprezentativan uzorak za regionalna hidrogeohemijska istraživanja treba da omogućiti:

- dovoljno velik uzorak za sprovođenje osnovne statističke analize (opšte deskriptivne statistike) kako bi se izveli adekvatni zaključci o koncentracijama hemijskih elemenata u podzemnim vodama,
- adekvatnu analizu prostorne distribucije elemenata hemijskog sastava podzemnih voda u oblasti istraživanja, uzimajući u obzir problematiku i cilj istraživanja,
- definisanje značajnih statističkih odnosa između hemijskog sastava vode i hidrogeoloških faktora koji vladaju u regionalnom sistemu.

Plan ciljanog uzorkovanja za potrebe izrade ove doktorske disertacije sačinjen je tako da dobijeni hidrohemijski rezultati omoguće testiranje postavljene hipoteze o upotrebi REE kao značajnih hidrogeohemijskih indikatora u funkciji različitih geoloških, hidrogeoloških i hidrohemijskih faktora na regionalnom nivou (obuhvatajući podzemne vode iz različitih hidrogeoloških struktura koje pripadaju intermedijarnim ili regionalnim sistemima). Prostornom analizom ustanovljena je neravnomernost rasporeda uzoraka po teritoriji Srbije, a koncept regionalnog hidrogeohemijskog istraživanja zasnovan je na konceptu razvijenom od strane Alley (1993) (Slika 2.2.).



**Slika 2.2.** Polazni koncept za dizajn istraživanja REE u podzemnim vodama (Alley 1993).

Prikazani konceptualni model za regionalna istraživanja značajno je dopunjen neizostavnim postupcima za sprovođenje hidrogeohemijskog istraživanja REE u hidrogeološkim sredinama. Pregled celokupnog hidrogeohemijskog istraživanja sa sprovedenim metodama prikazan je na slikama 2.3 A i B.

Metodološki okvir bio je usmeren u tri glavna pravca, dok je redosled istraživačkih aktivnosti bio usklađen sa prirodom podataka i hidrogeohemijskim karakteristikama ovih elemenata:

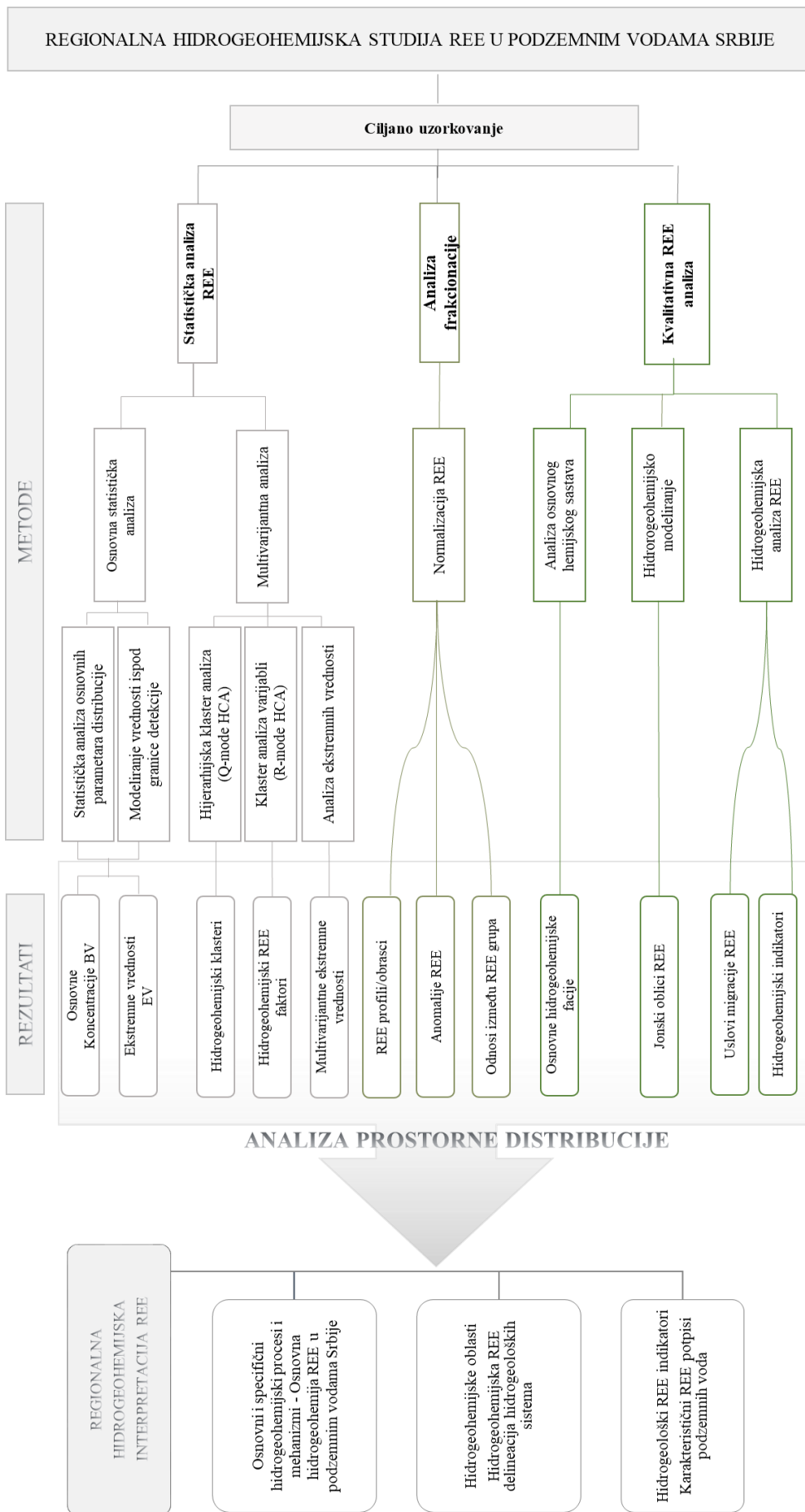
- upoznavanje hidrogeohemije REE kroz primenu tri grupe metoda (statističke metode, analiza frakcionacije REE, hidrogeohemijska REE analiza),

- analiza prostorne distribucije ustanovljenih REE hidrogeohemijskih karakteristika,
- interpretacija hidrogeohemijskih rezultata u regionalnom geološkom/hidrogeološkom okviru.

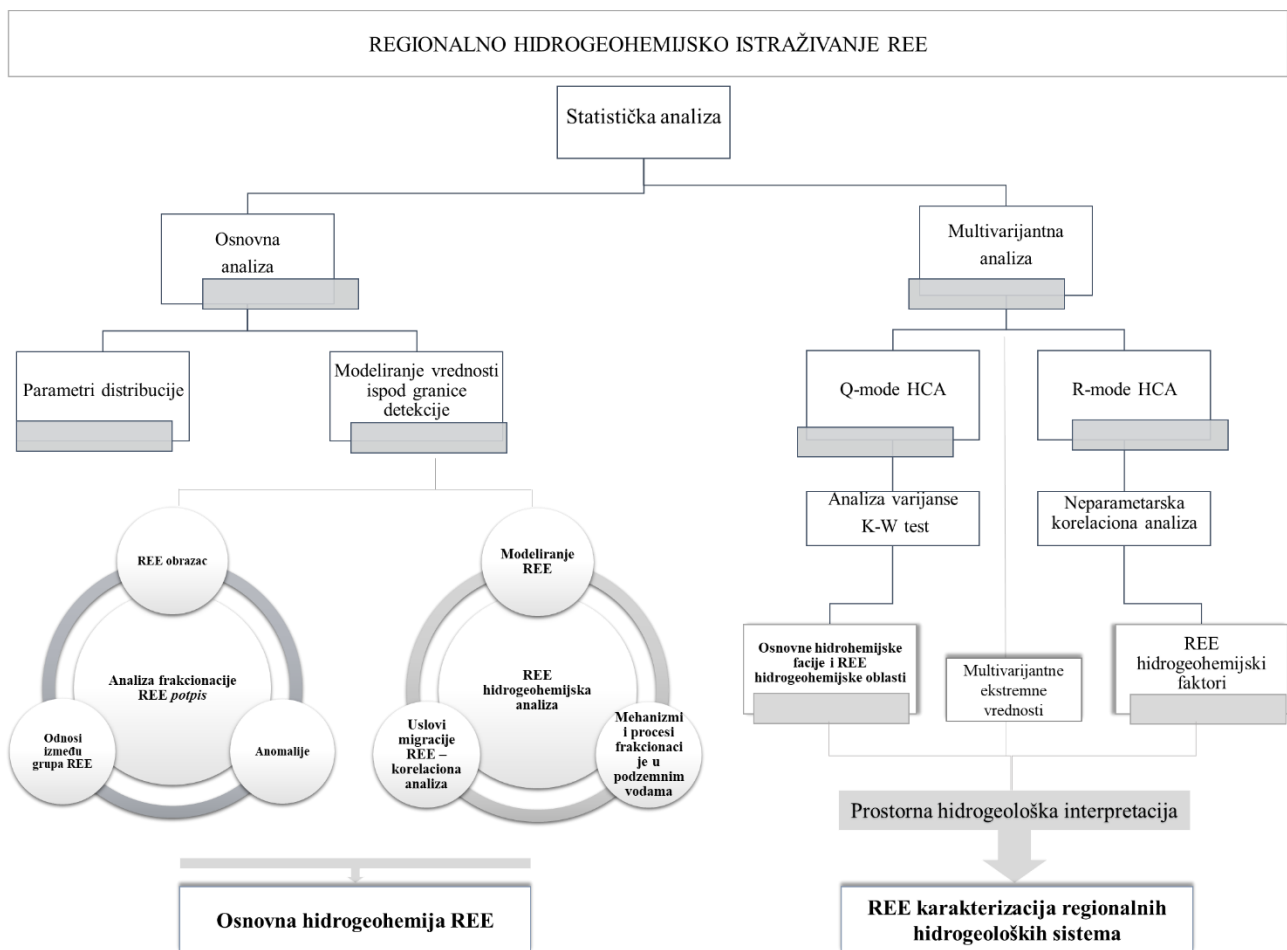
Regionalna hidrogeohemijska istraživanja, posebno kada su u pitanju ultramikrokomponente, zahtevaju formiranje jedinstvenog pristupa pri analizi niskih koncentracija, posebno onih ispod vrednosti granice detekcije analitičke metode (tzv. cenzurisani podaci). Primenom statističkog modelovanja i analiza koje se baziraju na naučno-prihvaćenim pristupima, ustanovljena je osnovna hidrogeohemija REE u podzemnim vodama. Primenom statističkih metoda omogućeno je da se uspostave prirodne osnovne koncentracije (engl. *background values, BV*) REE za podzemne vode na teritoriji Srbije.

Upotreba REE u hidrogeološkim istraživanjima u Srbiji podrazumevala je netradicionalni pristup izučavanju specifičnih mikrokomponenti. Istraživanje ovih elemenata obuhvatilo je istovremeno razmatranje kako individualnih elemenata tako i grupa elemenata. Iako je analiza koncentracija uobičajen pristup analizi hidrohemijских komponenti, u slučaju elemenata retkih zemalja zadržavanje samo na tom principu dovodi do izostavljanja informacija koje su sadržane u njihovoj specifičnoj asocijaciji u istraživanoj podzemnoj vodi. Poznato je da upravo ta kombinacija elemenata predstavlja „otiske“ brojnih faktora i procesa (geoloških, hidrogeoloških, hidrogeohemijskih i dr.) i njeno tumačenje podrazumeva više postupaka. Kvalitativni koncept sagledavanja REE koncentracija podrazumevao je složenu hidrogeohemijsku analizu zasnovanu na integralnom pristupu upoznavanja koncepta REE potpisa. Kao cilj individualne karakterizacije izdvaja se definisanje REE indikatora koji omogućavaju nova saznanja o hidrogeohemijskom poreklu pojedinačnih uzoraka podzemnih voda. Analiza REE potpisa vrši se analizom frakcionacije kroz postupak normalizacije - istovremenom analizom svih elemenata retkih zemalja poređanih u odnosu na isti referentni standardni materijal, čime se dobija jedinstven REE obrazac (engl. *pattern*) svakog uzorka. Na taj način, postiže se jedinstveno sagledavanje i mogućnost upoređivanja podzemnih voda iz različitih izdani/hidrogeohemijskih sredina. Analizom normalizovanih podataka ostvaruje se mogućnost tumačenja REE potpisa na osnovu analize oblika REE profila i izvedenih hidrogeohemijskih REE parametara predstavljenih međusobnim odnosima REE i karakterističnim anomalijama europijuma (Eu), cerijuma (Ce) i itrijuma (Y). Poslednja faza ovog dela istraživanja predstavljena je hidrogeohemijskom analizom REE, koja je objedinila postigute rezultate i omogućila upoznavanje povoljnih oblika i uslova migracije ovih elemenata sa hidrogeološkim indikacijama.

Prostorna analiza definisanih hidrogeohemijskih REE karakteristika izvršena je u odnosu na regionalni okvir prostora Srbije, kako bi se dosledno razmatrala regionalna geologija u cilju sprovođenja adekvatne hidrogeohemijske interpretacije. Primenjeni metodološki pristup imao je za cilj izdvajanje osnovnih procesa koji su odgovorni za BV, ali i izdvajanje specifičnih procesa koji ukazuju na pojave hidrogeohemijskih anomalija. Polazeći od suštine primene REE u izučavanju porekla podzemnih voda, polazna pretpostavka bila je da podzemne vode koje poseduju slične REE potpise imaju slične uslove formiranja hemijskog sastava. Kroz primenu multivarijantnog statističkog pristupa, omogućava se izdvajanje hidrogeohemijskih oblasti sa karakterističnim REE potpisima čiji doprinos se ogleda u karakterizaciji regionalnih hidrogeoloških sistema.



**Slika 2.3A.** Koncept istraživanja REE u podzemnim vodama Srbije.



**Slika 2.3B.** Prikaz neophodnih postupaka za definisanje hidrogeohemijskih REE indikatora.

## 2.2. Istraživačka faza - Prikupljanje podataka

### 2.1.1. Terenska istraživanja podzemnih voda

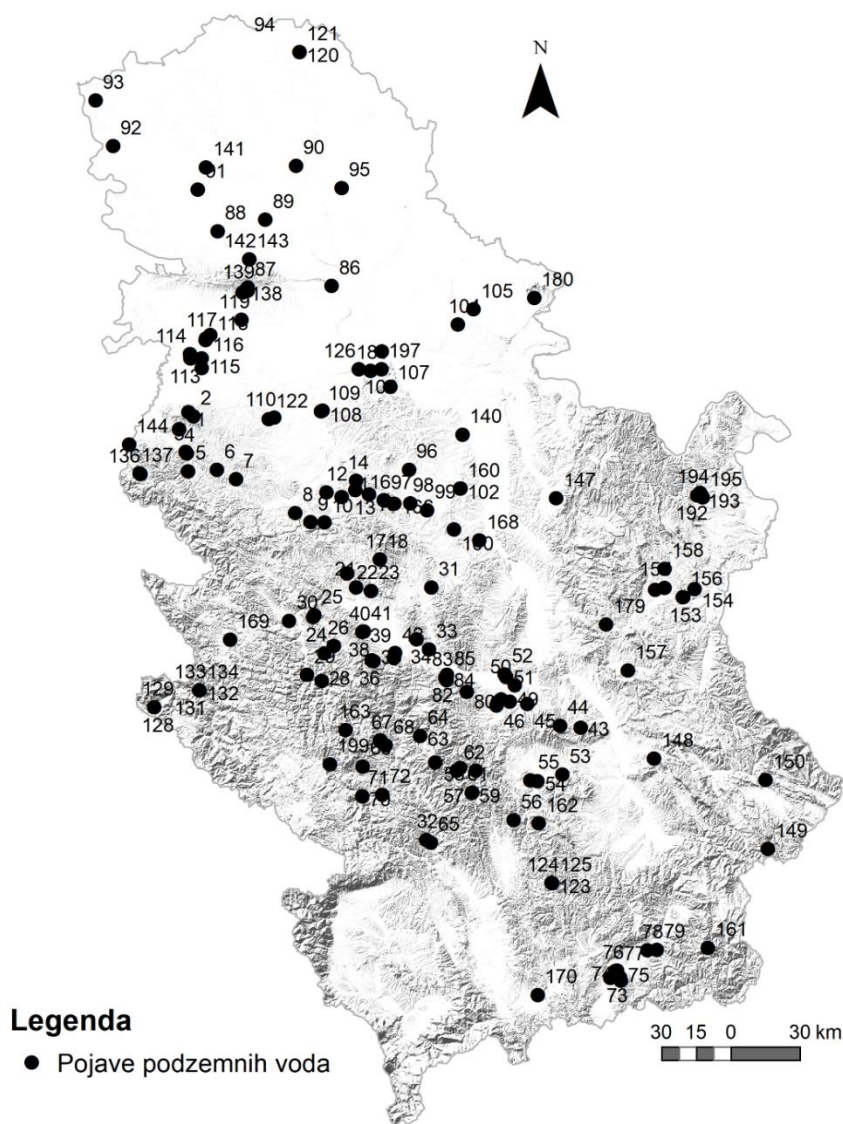
Terenska istraživanja podzemnih voda obuhvatila su uzorkovanje 190 pojava podzemnih voda sa teritorije Srbije (Slika 2.4. i 2.5.), tokom perioda od 2011. do 2014. godine, gde su vršena *in situ* merenja fizičko-hemijskih parametara i uzorkovanja podzemnih voda na prirodnim mestima isticanja kao i na bunarima (Slika 2.5.). Svaki uzorak podzemnih voda je odmah po uzorkovanju pohranjen u rashladni uređaj (na temperaturi od 4 °C), u čemu je i transportovan do laboratorije.

S obzirom na prirodu laboratorijskih metoda kojima je određivan hemijski sastav podzemnih voda, na svakoj lokaciji uzorkovanja sakupljena su tri uzorka u polietilenske flaše različitih zapremina, koje su prethodno bile tretirane destilovanom vodom, a potom više puta isprane vodom sa mesta uzorkovanja. Uzorci za analizu katjona uzeti su u flaše od 0,5 L, koji su potom konzervirani korišćenjem azotne kiseline ( $\text{HNO}_3$ ) do postizanja  $\text{pH} < 2$ . Uzorci voda za analizu anjona uzeti su u flaše zapremine 1,5 L bez konzerviranja. Uzorci za određivanje REE sakupljeni su u polietilenskim bocama visoke gustine - HDPE zapremine 30 mL, bez konzerviranja i filtriranja, da bi se sačuvao integritet originalnog uzorka za analizu celokupnog sadržaja REE u vodama.



Na svakom mestu uzimanja uzoraka, izvršena su *in-situ* merenja fizičko-hemijskih parametara oksido–redukcionog potencijala (ORP), pH vrednosti i temperature podzemnih voda, korišćenjem prenosnih terenskih instrumenata WTW pH 3110 SET 2 i Electrode Sen Tik ORP 100°C. ORP vrednosti koje su merene *in-situ* su korigovane prema standardnoj vodonikovoj elektrodi (SHE) i izražene kao Eh vrednost.

Terenskim ispitivanjima je obuhvaćeno i *in-situ* određivanje rastvorenog gasa ugljen-dioksida (CO<sub>2</sub> u mg/l) primenom volumetrijske metode, postupkom titracije standardnim rastvorom 0.1M NaOH, gde je kao indikator korišćen fenolftalein. Uzorkovanje podzemnih voda za određivanje sadržaja gasa vodonik-sulfida (H<sub>2</sub>S) podrazumevalo je upotrebu staklenih flaša sa specijalnim zatvaračem, dok su koncentracije ovog gasa određene primenom gasne volumetrijske metode.



**Slika 2.4.** Prostorni položaj uozkovanih pojava podzemnih voda.



**Slika 2.5.** Foto-dokumentacija terenskih istraživanja i uzorkovanja podzemnih voda.

### 2.1.2. Laboratorijske metode

Hemijske analize osnovnog sastava podzemnih voda su vršene primenom standardnih metoda, u Laboratoriji za hidrohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu, gde su određene koncentracije osnovnih jona: Ca (mg/l), Mg (mg/l), Na (mg/l), Cl (mg/l), HCO<sub>3</sub> (mg/l), SO<sub>4</sub> (mg/l), K (mg/l). Glavni katjoni (Ca, K, Mg i Na) u uzorcima podzemnih voda mereni su optičkom emisionom spektrometrijom sa induktivno spregnutom plazmom ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry). Koncentracije osnovnih anjona (HCO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub> i Cl) određene su primenom metode jonske hromatografije (Dionex ICS-3000 DC) sa greškom jonskog balansa unutar ± 10%.

Koncentracije elemenata retkih zemalja u uzorcima podzemnih voda određene su primenom metode masene spektrometrije sa indukovanom kuplovanom plazmom visoke rezolucije HR-ICP-MS, (Finnegan mat ELEMENT 2) u Actlabs laboratoriji u Kanadi. Kao standardni referentni materijal za proveru preciznosti i tačnosti analiza korišćen je NIST 1643e SRM. Analitičke granice detekcije bile su u opsegu od <0,00005 do <0,1 µg/L. Pojava višestrukih granica detekcije prisutna je zbog toga što se u analiziranim uzorcima nalaze i vode visoke mineralizacije gde su granice detekcije povišene faktorom razblaživanja od 10-1000.

## 2.3. Metode analize podataka

### 2.3.1. Sistematizacija i izrada baze podataka

Izrada preliminarne baze podataka predstavljala je integraciju setova podataka dobijenih terenskim i laboratorijskim istraživanjima tokom 2012, 2013. i 2014. Godine, a koji su se sastojali od koncentracija komponenti osnovnog hemijskog sastava podzemnih voda, koncentracija REE i merenih fizičko-hemijskih parametara na terenu.

Prilikom formiranja baze podataka bilo je neophodno adekvatno predstaviti podatke koji su u laboratorijskim izveštajima predstavljeni sa „<“ od neke numeričke vrednosti, odnosno bili su prikazani kao cenzurisani podaci (ispod granice detekcije). Prilikom unosa u bazu podataka cenzurisane vrednosti zahtevaju indikator, predstavljen matematičkim simbolom „manje od“ odnosno „<“, i na taj način nisu pogodne za dalju obradu. Vrednosti ispod granice detekcije su u bazu unete na dva načina kojima se nedvosmisleno obezbeđuju potrebne informacije (Chowdhury et al. 2015). Prvi se zasniva na dodavanju indikatora cenzurisanja odnosno nove varijable koja svakom elementu (gde postoje vrednosti „< od“) dodeljuje indikator za detektovanu (0) ili nedektovanu (1) vrednost. Druga metoda predstavlja cenzurisane analite kao intervalne podatke, gde su vrednosti „<“ prikazane „0“ kao početnim intervalom i vrednošću granice detekcije kao krajnjim intervalom, dok kod detektovanih vrednosti početni i krajnji interval predstavlja isti broj, odnosno izmerenu koncentraciju. Prilikom statističke obrade neophodno je koristiti podatke predstavljene na oba načina u zavisnosti od statističke metode i softvera.

### 2.3.2. Vrednosti ispod granice detekcije – osnovni pojmovi

U laboratorijskim izveštajima često se prikazuju koncentracije pojedinih elemenata kao vrednosti ispod granice detekcije (< manje od GD) (Palarea-Albaladejo and Martín-Fernández, 2013). U literaturi ovakve vrednosti se još nazivaju *levo cenzurisani podaci*. Predstavljaju sadržaje elemenata u vodi kod kojih se ne može sa pouzdanošću odrediti tačna koncentracija usled ograničenja primenjene analitičke metode (Zhang and O'Connor 2005), a prisustvo cenzurisanih vrednosti znatno otežava interpretaciju celog seta podataka.

U istraživanjima sprovednim tokom prethodnih godina, vrednosti ispod granice detekcije često nisu razmatrane prilikom analize podataka, međutim, ovakav pristup dovodi do gubitka značajnih informacija (Helsel 2012). Često je u upotrebi i metoda zamene granice detekcije brojanom vrednošću, najčešće polovinom vrednosti GD (Helsel 2006), ali i ovakva interpretacija donosi određeni nivo nepreciznosti i nepouzdanosti. Naučna praksa je pokazala da se sa odabirom odgovarajuće metode mogu postići podjednako značajne informacije iz cenzurisanih podataka. Efikasne metode koje se preporučuju za obradu cenzurisanih podataka zasnivaju se na kombinovanju vrednosti iznad GD sa informacijama sadržanim u delu podataka ispod granice detekcije da bi se postigli relevantni zaključci (Helsel 2012).

Interpretacija cenzurisanih podataka se dodatno komplikuje u slučaju pojavljivanja više granica detekcije pri merenju koncentracija nekog elementa u velikom broju uzoraka (engl. *multiple detection limit*). Ova pojava nije retka i predstavlja posledicu više ograničavajućih faktora prilikom laboratorijskih merenja i samim tim granice detekcije nisu fiksirane i mogu varirati zavisno od same analitičke metode, ali i elementa koji se određuje (Zhang and O'Connor 2005). Set podataka koji se karakteriše prisustvom većeg broja granica detekcije unutar jednog elementa predstavlja višestruko cenzurisani set podataka (engl. *multiple censored data sets*) (Lee and Helsel 2005).

U skladu sa navedenim, u daljem tekstu će se koristiti termini granica detekcije (bilo da se radi o minimalnoj granici detekcije instrumenta (engl. *limit of detection - LOD*) ili o granici kvantifikacije

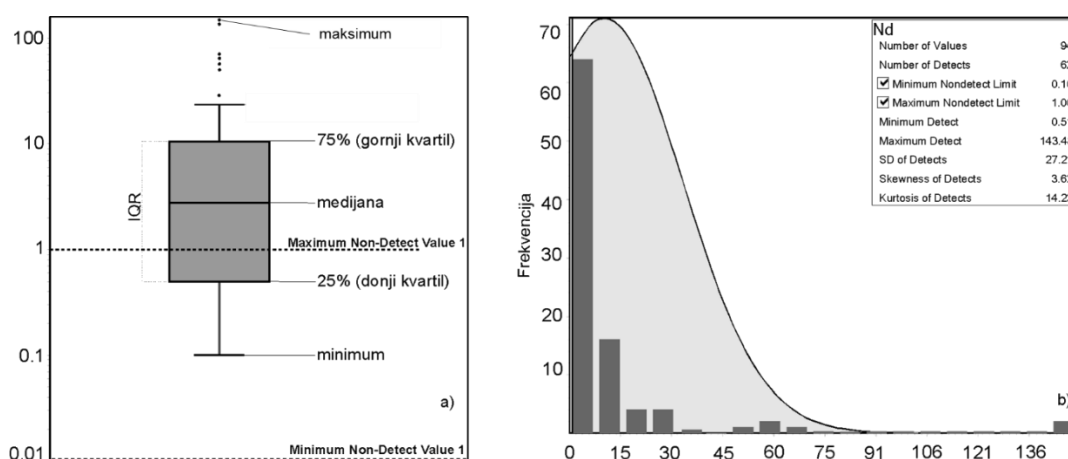
analita (engl. *limit of quantification* - LOQ), nedetektovana ili cenzurisana vrednost (nezavisno da li se nalazi ispod LOD ili LOQ) i detektovana ili određena vrednost (jednoznačno određena vrednost koncentracije nekog analita u nekom uzorku).

### 2.3.3. Statističke metode za analizu hidrohemijjskih podataka

Statistička analiza podataka je neophodan korak u regionalnim hidrogeochemijskim istraživanjima (Levitan et al. 2014). Osnovna deskriptivna statistička analiza predstavlja prvi korak u dobijanju osnovnih informacija o distribuciji ispitivane populacije i u tom smislu pomaže pri izboru odgovarajuće metode u statističkom zaključivanju. Radovi koje su publikovali Helsel (2005, 2012), Martin-Fernandez et al. (2011a,b), Levitan et al.(2015), pokazuju uvođenje i primenu metoda za sprovođenje deskriptivne sumarne statistike, grafičko predstavljanje i statističko upoređivanje cenzurisanih podataka, dok se na nivou savremenih naučnih istraživanja preporučuje upotreba vrednosti ispod granice detekcije (Huston and Juarez-Colunga, 2009. Levitan et al. 2014). Kako se koncentracije REE u vodama pored analize pojedinačnih elemenata, razmatraju i sumarno, odnosno kao suma koncentracija svih REE, ali i po grupama (LREE, MREE i HREE), kao pripremni postupak za analizu sumarnih koncentracija izvršeno je modeliranje vrednosti ispod granice detekcije kako bi se formirao set podataka u okviru kojeg neće postojati cenzurisane vrednosti. Kako elementi retkih zemalja čine skup od 15 elemenata, a imajući u vidu cilj njihove regionalne hidrogeochemijske karakterizacije, postavljeni problem definisan je kao multivarijantni problem. Za interpretaciju ovakvog skupa podataka odabran je multivarijantni statistički pristup, kako bi se izvršila identifikacija hemijskih sličnosti između uzoraka podzemnih voda.

#### Osnovna statistička analiza hidrohemijjskih podataka

Početni korak obrade hidrohemijjskih podataka predstavlja vizualizaciju odnosno grafičko predstavljanje rasporeda koncentracija sa ciljem uočavanja njihove distribucije (što utiče na izbor statističkih metoda za dalju obradu). Cenzurisani podaci najčešće se predstavljaju „kutijastim“ (*box-plot*) dijagramima i histogramima (Slika 2.6). Box-plot dijagrami grafički predstavljaju kvartile podataka. Kvartili dele skup uređenih podataka na četiri jednaka dela: Q1 predstavlja prvih 25% vrednosti niza, drugi kvartil (Q2) odgovara vrednosti medijane celog niza, dok treći kvartil (Q3) predstavlja 75% niza, a Q4 predstavlja poslednjih 25% niza podataka. Razdaljina između prvog (Q1) i trećeg (Q3) kvartila se naziva među-kvartalno rastojanje IQR (Upton and Cook 1996).



**Slika 2.6.** Grafički prikaz cenzurisanih vrednosti o koncentracijama elemenata retkih zemalja (Todorović and Papić 2016)

Pri konstruisanju ovih dijagrama cenzurisani podaci se prikazuju kao vrednosti jednake GD instrumenta. Izgled box-plot dijagrama ukazuje na stepen disperzije i asimetričnosti (*skewness*)

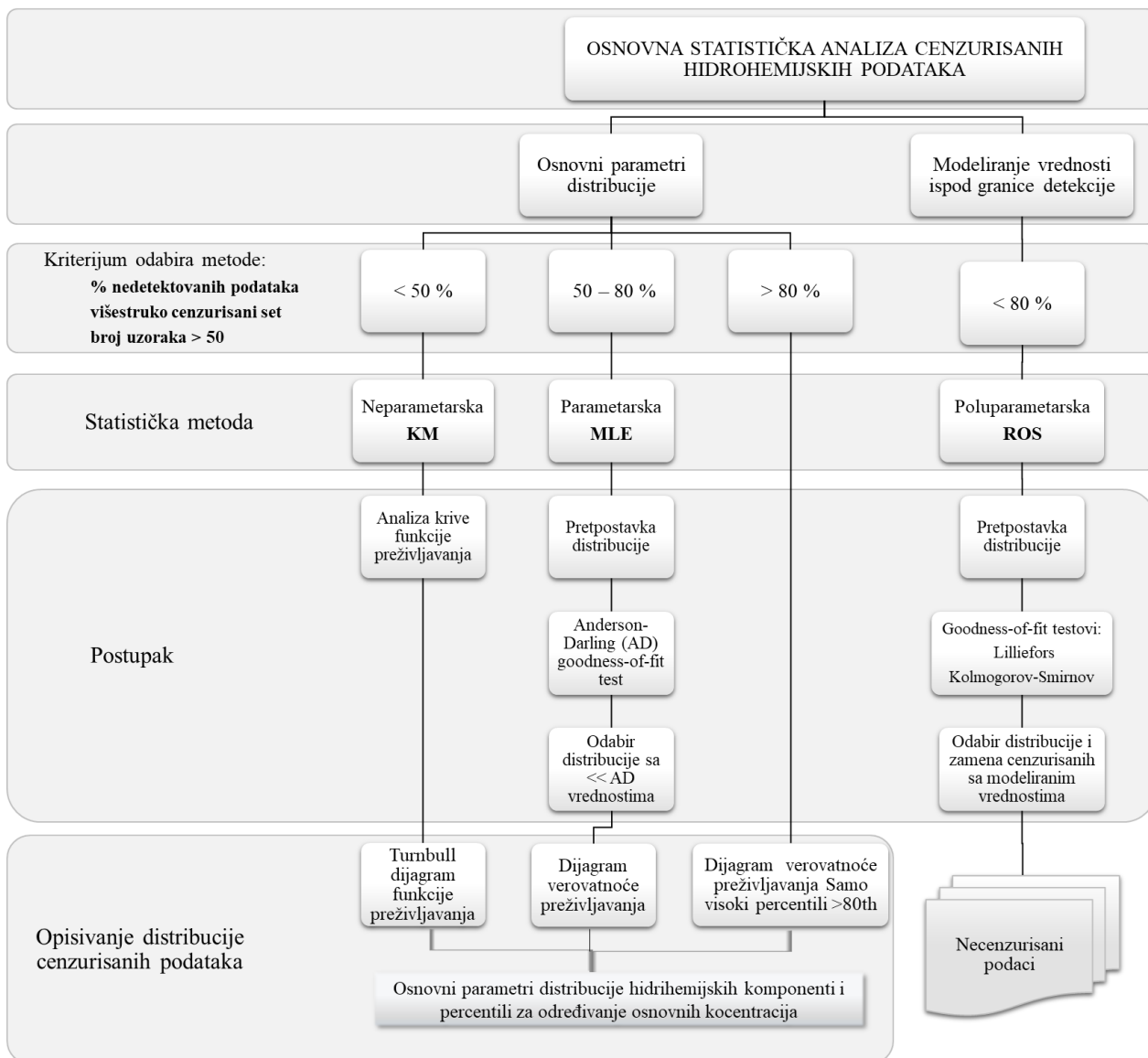
podataka, i jasno ističe potencijalne ekstremne vrednosti među podacima. Pomoću jednostavnog prikaza frekvencija podataka na histogramu može se pretpostaviti distribucija uzorka. Pozitivne vrednosti parametara *skewness* i *kurtosis* (odstupanje od nule) i prisustvo ekstremnih vrednosti na desnoj strani histograma ukazuje da su podaci pozitivno zakrivljeni, odnosno da ne prate normalnu raspodelu (Helsel and Hirsch, 2002). Medijana i IQR su parametri koji se najčešće uzimaju kao mere centralne tendencije koncentracija hidrohemijskih komponenti u vodama (Huston and Juarez-Colunga 2009, Helsel 1990).

### ***Određivanje osnovnih parametara distribucije cenzuriranih podataka***

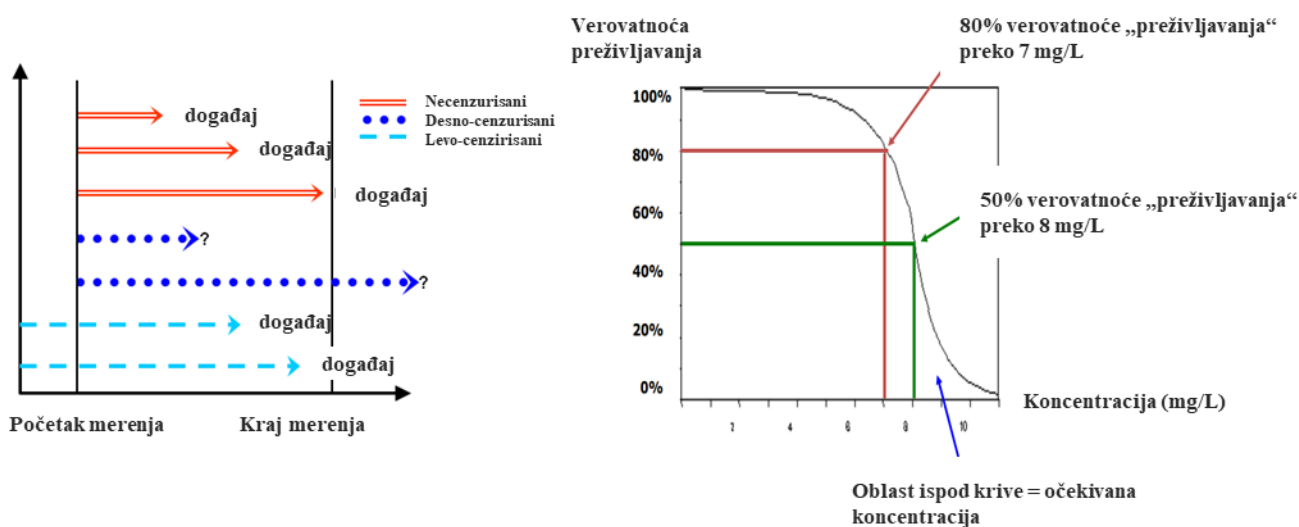
Glavni kriterijumi odabira metode za definisanje osnovnih parametara distribucije cenzuriranih podataka zasnivaju se na broju uzoraka, procentu nedetektovanih vrednosti i broju granica detekcije pri čemu se preporučuje upotreba neparametarskog pristupa zbog efikasnog razmatranja dostupnih informacija (Helsel 2012, USEPA 2015). Standardna metoda za određivanje sumarne statistike cenzuriranih podataka predstavljena neparametarskom metodom Kaplan – Meier (KM) pogodna je za skupove podataka sa manje od 50% nedetektovanih vrednosti (Helsel 2005b). Za elemente sa nivoom cenzurisanja od 50% do 80% osnovni statistički parametri određeni su korišćenjem metoda maksimalne verodostojnosti MLE (*Maximum likelihood estimation*), dok su za elemente iznad 80% računaju samo visoki percentili (Slika 2.7.).

**KM metoda** je značajna za definisanje osnovnih statističkih parametara cenzuriranih podataka jer ne zahteva pretpostavku o osnovnoj distribuciji podataka, kao ni procenu nepoznatog razmaka između detektovanih i određenih vrednosti, već se oslanja na relativni redosled (Helsel 2005). Kaplan-Mejerova metoda određuje relativni položaj (*rank*) posmatranih podataka i izračunava statistiku na osnovu funkcije verovatnoće preživljavanja za desno-cenzurisane vrednosti, tj. podatke iznad granice detekcije.

U istraživanjima iz oblasti prirodnih nauka, gde su podaci često levo-cenzurirani, potrebno je transformisati podatke oduzimanjem merenja od konstantne vrednosti koja prelazi vrednost opsega podataka. Ovaj postupak pretvara levo-cenzurisane u desno-cenzurisane podatke, gde se Kaplan-Mejerova metoda sprovodi na osnovu analize preživljavanja. Dobijeni statistički parametri se predstavljaju u vrednostima levo-cenzuriranih podataka (Helsel 2005). Kaplan-Mejerova metoda predstavlja procenu krive funkcije preživljavanja, koja je komplementarna funkciji kumulativne raspodele (cdf). Prema tome, procena KM u vremenu  $t$  je procena verovatnoće da je pojedinac „preživeo“ proteklo vreme  $t$  (Slika 2.8).



**Slika 2.7.** Prikaz osnovnih statističkih metoda za obradu cenzurisanih hidrohemijskih podataka.

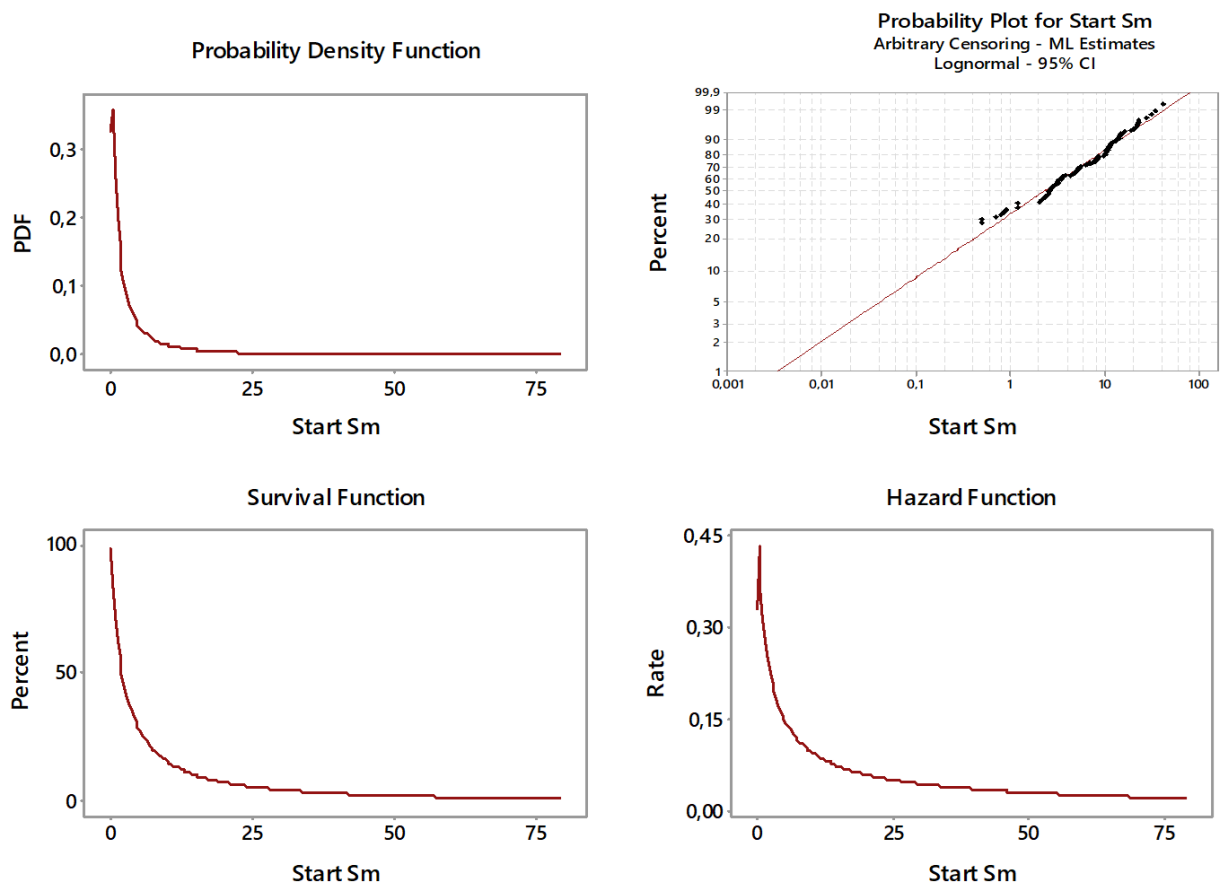


**Slika 2.8.** Vrste cenzurisanih podataka i kriva funkcije preživljavanja.

Kumulativna raspodela bi u ovom slučaju procenila verovatnoću preživljavanja do vremena  $t$ . Kaplan-Meier procenjuje krivu preživljavanja uzimajući u obzir i cenzurisane vrednosti u svakoj vremenskoj tački ili, u slučaju hidrohemijskih istraživanja, u svakoj koncentraciji. Rezultati analize prikazuju se na Turnbull dijagramu funkcije preživljavanja i dijagramu funkcije rizika. Ove funkcije su uobičajene za opisivanje distribucije cenzurisanih podataka gde se funkcija preživljavanja fokusira na pozitivan događaj, tj. da se događaj ne pojavi, dok se funkcija rizika fokusira na neuspeh, tj. da se događaj pojavi. Dijagram funkcije preživljavanja je dijagram empirijske funkcije raspodele (edf) posebno razvijen za cenzurisane podatke. Još jedan vid analize ove vrste podataka predstavljaju dijagrami verovatnoće koji omogućavaju vizuelnu proveru usaglašenosti sa određenom distribucijom i odgovarajući testovi kojima se kvantifikuje adekvatnost odabira distribucije podataka (engl. *goodness of fit tests*) (Helsel 2012).

**Metod maksimalne verodostojnosti (engl. *maximum likelihood estimation* - MLE)** se sve više koristi u prirodnim naukama (Field 2011). MLE je opšti metod za ocenjivanje nepoznatih parametara distribucije i zasniva se na primeni tri vrste informacija kako bi izvršio određivanje statističkih parametara: detektovane vrednosti, udeo podataka ispod svake granice detekcije i matematička formula za pretpostavljenu distribuciju. Za polaznu pretpostavku ovog metoda uzima se da će podaci ispod i iznad granice detekcije slediti određenu distribuciju koja će odgovarati obliku posmatranih podataka. Izračunavaju se parametri pretpostavljene distribucije koja najbolje odgovara obliku podataka. Najvažnija osnova za reprezentativnost parametara MLE je koliko dobro se podaci uklapaju u pretpostavljenu distribuciju pri čemu je provera ove pretpostavke pre računanja statističkih parametara prvi i presudni korak (Helsel 2012).

Postupak određivanja distribucije podataka sastoji se od konstruisanja dijagrama verovatnoće osam najčešćih distribucija: Vejbul (engl. *Weibull*), ekstremne vrednosti (engl. *extreme value*), eksponencijalna (engl. *exponential*), normalna (engl. *normal*), lognormalna osnova sa  $e$  (engl. *lognormal base e*), lognormalna-10 (*lognormal base 10*), logistička (engl. *logistic*), i log-logistička (engl. *log-logistic*). Pregled ovih dijagrama omogućava uvid u to koja od ponuđenih distribucija najviše odgovara podacima, upoređivanjem udaljenosti tačaka od referentne linije (Slika 2.9.). Uz ovakav vizuelni prikaz razmatraju se i rezultati Anderson-Darling test (Helsel 2012) koji predstavlja meru udaljenosti tačaka od linije dijagrama verovatnoće. Distribucija koja ima najmanje vrednosti ovog testa smatra se reprezentativnom za posmatrani set podataka. Nakon odabira distribucije, pristupa se daljoj analizi i određivanju percentila i verovatnoće preživljavanja kao i predstavljanju cenzurisanih seta podataka na dijagramu verovatnoće, funkcije gustine verovatnoće, dijagramu funkcije preživljavanja i rizika.



**Slika 2.9.** Preliminarni pregled distribucije cenzurisanog seta podataka primenom metode MLE.

Opisivanje distribucije REE, grafički prikaz i definisanje osnovnih koncentracija sprovedeni su primenom specijalizovanih softvera za levo cenzurisane podatke Minitab 17 i ProUCL 5.0. Za dodatne analize koje izlaze izvan okvira ovih programa, primenjen je statistički paket NADA (Nondetects And Data Analysis) (USGS 2008), razvijen od strane USGS (U.S. Geological Survey). NADA predstavlja posebno dizajniran statistički alat za obradu višestruko cenzurisanog seta podataka u životnoj sredini i zasniva se na metodama opisanim u Helsel (2005).

### ***Modeliranje vrednosti ispod granice detekcije***

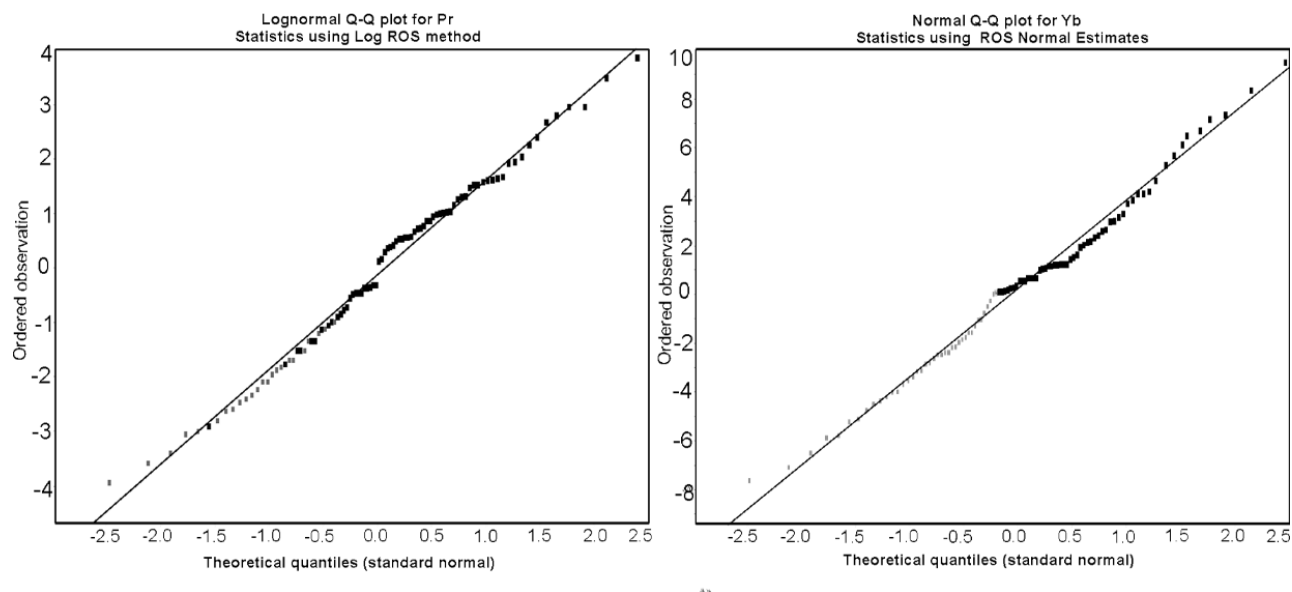
Za potrebe analize sumarnih koncentracija ( $\Sigma$ REE, LREE, MREE i HREE) pristupilo se formiranju necenzurisanog seta podataka primenom modeliranja vrednosti ispod granice detekcije koristeći ROS metodu. Robustna ROS metoda (engl. *Robust regression on order statistics*) predstavlja pristup obrade nedetektovanih podataka koja se zasniva na idejama parametarskih i neparametarskih pristupa, i zato spada u grupu polu-parametarskih metoda (Huston and Juarez-Colunga 2009).

Robustna ROS metoda se zasniva na linearnoj regresiji logaritma podataka u odnosu na njihove normalne skorove (sa dijagrama normalne verovatnoće). Primenom ove metode formira se regresioni model detektovanih podataka koji ima za cilj određivanje regresione jednačine za definisanje vrednosti cenzurisanih podataka (Lee and Helsel 2005). Robustna ROS metoda smatra se polu-parametarskom metodom, uzimajući u obzir da uključuje ekstrapolaciju nedetektovanih vrednosti zasnovanu na pretpostavkama distribucije detektovanih podataka (Slika 2.10.). Za detektovane koncentracije u vodi pretpostavlja se da prate jednu od tri distribucije: normalnu, lognormalnu ili gama raspodelu. Za proveru da li izabrana distribucija odgovara levo cenzurisanim podacima koriste se *goodness-of-fit* testovi (G.O.F.) (USEPA 2015). Za testiranje da li podaci prate normalnu ili log



normalnu raspodelu koristi se Lilliefors test dok se za gama distribuciju verifikacija vrši Kolmogorov-Smirnovim testom (Helsel 2012).

Modeliranje vrednosti i primena ROS metode izvršena je korišćenjem programskog paketa ProUCL 5.0.



**Slika 2.10.** Dijagram verovatnoće lognormalne distribucije koncentracija REE na osnovu određenog seta podataka (crne oznake) i modeliranog seta podataka (sive oznake).

### ***Određivanje osnovnih koncentracija***

Osnovni zadatak hidrogeohemijskog istraživanja REE u podzemnim vodama Srbije bio je uspostavljanje BV koncentracija. Poznavanje BV komponenti hemijskog sastava predstavlja preduslov za razumevanje osnovnih hidrogeohemijskih faktora koji utiču na njihovu pojavu u podzemnim vodama.

Koncept "prirodne koncentracije", engl. *background values*, je prvobitno primenjen u geohemijskim istraživanjima u cilju razlikovanja "normalnih" koncentracija elemenata od "anomalija" (tj. orudnjenja, rudnih ležišta, mineralizacija), da bi se kasnije primenjivao i za identifikaciju kontaminacije životne sredine, odnosno zemljišta i podzemnih voda (Reimann i Garret 2005, Panno et al. 2006). Mnogi autori su u svojim radovima uložili značajne napore da definišu pojam prirodnih geohemijskih koncentracija. Prema definiciji prirodne koncentracije (engl. *geochemical background*) predstavljaju koncentracije komponenti hemijskog sastava u oblastima u kojima vladaju prirodni uslovi, koje nisu pod uticajem prisustva ležišta mineralnih sirovina sa jedne i antropogenog izvora sa druge strane (Hawkes 1957, Lee and Helsel 2005b, Nieto et al. 2005, Nisi et al. 2015).

Prema definiciji BV koncentracije hemijskih komponenti u podzemnim vodama predstavljaju rezultat interakcije u sistemu voda-stena i hemijskih i bioloških procesa kako u vadoznoj tako i u zasićenoj zoni (Panno et al. 2006, European Commission 2009, Preziosi 2010). Utvrđivanje ovako definisanih BV koncentracija za elemente u tragovima u podzemnim vodama na regionalnom nivou, uopšteno gledano, predstavlja složen zadatak. Dizajn istraživanja, uzorkovanje, terenska merenja i analitičke metode, bili su konzistentni u svim hidrogeohemijskim oblastima kako bi se osigurala uporedivost podataka i smanjila subjektivnost i greška pri interpretaciji. Pored toga, pri analizi podataka korišćene

su statističke metode adekvatne za vrstu podataka koji su dobijeni istraživanjima (Lee and Helsel, 2005b).

Prilikom određivanja "prirodnih koncentracija" (engl. *background values* – BV) koriste se brojni postupci, međutim nijedna metoda nije univerzalno prihvaćena. Uobičajeno je da se jedna vrednost uzima za predstavljanje osnovnih koncentracija posmatranog elementa. Međutim, u geološki složenim oblastima utvrđeno je da izdvajanje jedinstvene vrednosti kao BV (medijana, srednja vrednost) nije opravdano, jer ne daje informacije o prirodnoj varijabilnosti posmatranog hemijskog parametra (Leviton et al. 2014). U skladu sa tim, prihvaćen je princip definisanja BV kao opsega koncentracija umesto jedne apsolutne vrednosti (Reimann and Garret 2005, Preziosi et al. 2010, Relić 2012).

Za definisanje osnovnih koncentracija cenzuriranih vrednosti uzeti su parametri koji robustno prikazuju varijabilnost podataka određivanjem percentila.

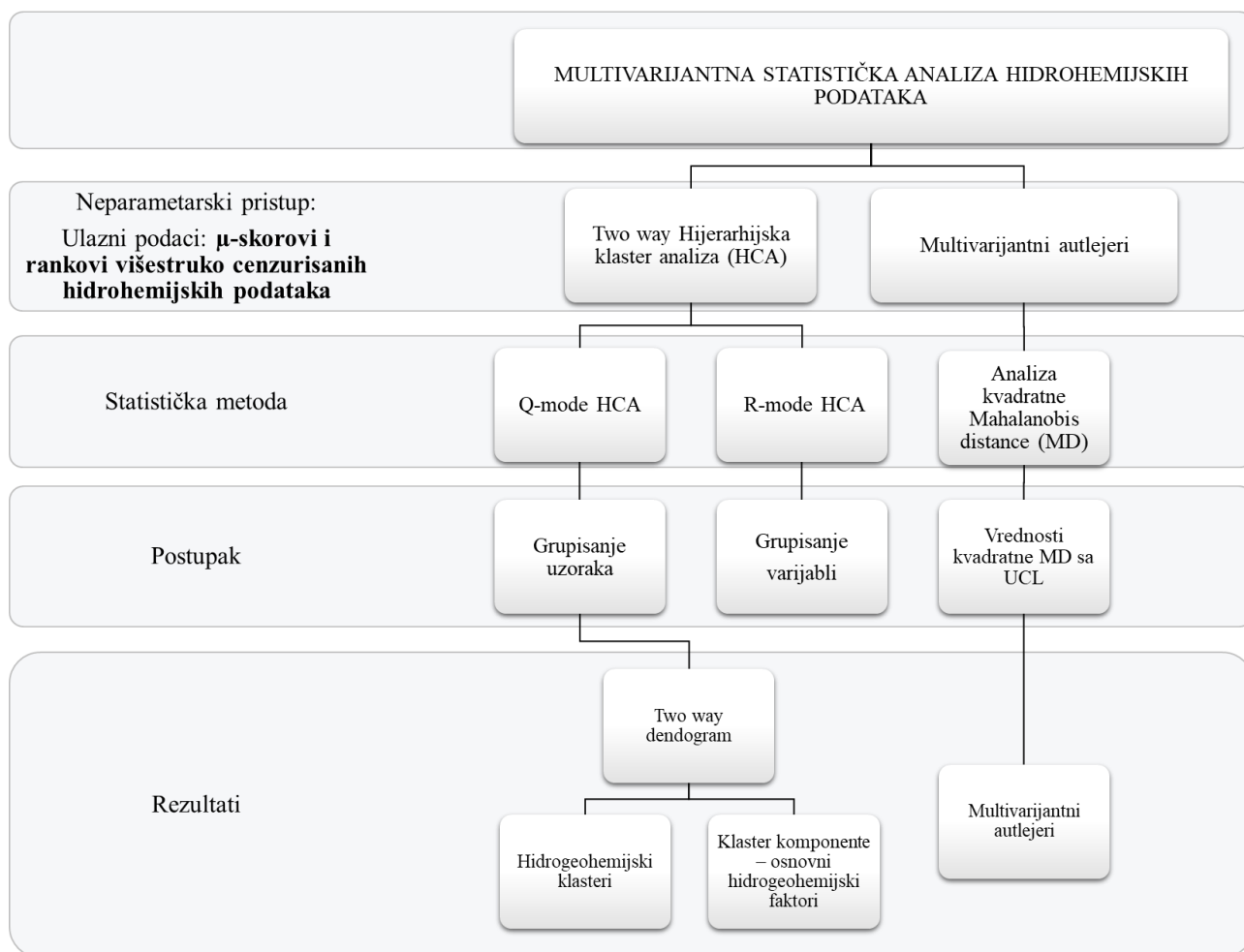
1. **90<sup>th</sup> -95<sup>th</sup> percentil.** Sumiranje osnovnih koncentracija može se postići korišćenjem visokih statističkih percentila. 90<sup>th</sup> -95<sup>th</sup> percentil posmatranog elementa po definiciji odgovara koncentraciji koja je prekoračena u samo 5–10% uzorkovanih voda (Lee and Helsel 2005).
2. Medijana i IQR (engl. *interquartile range*). Prema definiciji, medijana predstavlja koncentraciju elementa koji odgovara 50-om percentilu. Kada se medijana koristi kao BV, obično se predstavlja deskriptivnom statistikom sa prikazom među-kvartilnog rastojanja IQR. IQR predstavlja 50% centralnih vrednosti podataka i na ovaj parametar ne utiču najmanje i najveće vrednosti u podacima. Za razliku od srednje vrednosti, medijana ostaje relativno nepromenjena u prisustvu anomalnih vrednosti odnosno outlejera (Helsel 1990, Huston and Juarez-Colunga 2009).

Složenost pristupa BV elemenata retkih zemalja uvećava se činjenicom da se, osim individualno, REE razmatraju i kao grupa u okviru uzoraka. U skladu sa tim BV koncentracije određene su za svaki element ali i za sume REE primenom 90<sup>th</sup> i 95<sup>th</sup> percentila kao i medijane sa IQR-om svih razmatranih varijabli.

## **Multivarijantna statistička analiza hidrohemijskih podataka**

### ***Hijerarhijska klaster analiza***

Za potrebe sprovođenja regionalne analize REE primenjena je hijerarhijska klaster analiza (HCA). Međusobne veze, odnosno međuzavisnost podataka postoji između ulaznih varijabli (R-mode HCA) ili između uzoraka (Q-mode HCA) (Slika 2.11.). Prilikom primene ovih analiza ne primenjuju se testovi hipoteza koji su uključeni u pronalaženje međuzavisnih odnosa, a cilj je istraživanje obrazaca/šablona podataka (Helsel 2012). Ova metoda se sastoji od različitih tehnika koje klasifikuju uzorke u grupe odnosno klastere, na takav način da se grupe međusobno značajno razlikuju, dok su njihovi članovi međusobno slični (Davis 1986, Afifi and Clark 1996, Brown 1998, Panagopoulos et al. 2016).



**Slika 2.11.** Postupak sporvođenja multivarijantne statističke analize podataka.

U ovom istraživanju primenjena je *two-way* klaster analiza (engl. *Bi-clustering*), koja istovremeno razmatra skup uzoraka voda i skupove njihovih hidrohemijjskih karakteristika, formirajući podskupove, klastere (Santamaria et al. 2008, Busygin et al. 2008). Istovremenim statističkim povezivanjem ulaznih hidrohemijjskih parametara i uzoraka u mnogome je olakšana identifikacija zajedničkih karakteristika svakog klastera, kao i razumevanje geochemijskih osobina izdvojenih grupa (Swanson et al. 2001). Klaster analiza primenjena je korišćenjem Ward metode povezivanja i euklidske udaljenosti kao merila sličnosti između uzoraka (Massart and Kaufman 1983). Rezultat ove statističke metode je grafički prikaz izdvojenih grupa - dendrogram (Guler et al. 2002). Klasifikacija uzoraka u klastere vrši se na osnovu vizuelnog pregleda dendograma (Cloutier et al. 2008). Svi uzorci čiji je euklidski razmak manji od fenonske linije spadaju u jedan klaster (Sneath and Sokal 1973). Fenonska linija se bira tako da su razlike u hidrohemijjskim karakteristikama izabranih klastera naglašene (Oyebog et al. 2012). Mera odabira optimalnog broja grupa predstavljena je CCC kriterijumom (Cubic Cluster Criterion) (SAS Institute Inc. 1983). CCC predstavlja meru odnosa varijacija između i unutar grupa. Vrednosti veće od 1 ukazuju na to da je broj klastera značajan (Poulsen 2013).

R-mode HCA otkriva sličnosti i razlike u ponašanju analiziranih elemenata u uzorcima podzemnih voda i omogućava grupisanje elemenata u skladu sa njihovim korelacijama i sličnim hidrogeochemijskim procesima (Stube and Kupper 2006). Budući da na ishod multivarijantnih analiza utiče izbor ulaznih varijabli, poželjno je da se izvrši analiza sa svim dostupnim opažanjima i varijablama (Templ et al. 2008). Selekcija varijabli može da se zasniva na želji da se analiza usredsredi na određeni geochemijski proces. Takav proces je obično predstavljen kombinacijom

specifičnih ulaznih komponenti, a korišćenje ovih komponenti u analizi dozvoljava identifikovanje onih pojava ili područja gde je proces ili prisutan ili ne postoji. Primenom R-mode HCA omogućava se selekcija varijabli koje se nalaze u bliskoj vezi (jedna grana na dijagramu klastera varijabli) kao i izdvajanja ključnih varijabli iz svakog klastera (Templ et al. 2008).

Zbog prisustva cenzurisanih podataka kao ulazni podaci za multivarijantnu analizu određeni su  $\mu$ -skorovi REE čime se koristi kombinacija informacija o strukturi detektovanih podataka zajedno sa strukturom podataka ispod svake granice detekcije (Helsel 1987, 2012, Alley 1993).

### ***Određivanje ekstremnih vrednosti***

Prilikom određivanja osnovnih prirodnih koncentracija skoro je neizostavno prisustvo vrednosti koje ne pripadaju prirodnoj distribuciji podataka, odnosno ekstremnih vrednosti EV (autlejeri, engl. *outlier*) (Buccianti et al. 2010). Identifikacija i upotreba ekstremnih vrednosti je tema u okviru koje su otvorena mnoga pitanja. Generalna je preporuka da se zavisno od cilja istraživanja donese odluka o njihovom daljem tretmanu. Kada se radi o definisanju BV koncentracija u slučaju nepostojanja relevantnih informacija o ekstremnim vrednostima, uzorci identifikovani kao autlejeri se ne isključuju iz dalje analize s obzirom na to da mogu da nose značajne informacije o populaciji koja se istražuje (Barnett and Lewis 1994).

Uprkos tome što su geohemijski podaci skoro uvek multivarijantni, i dalje je uobičajeni pristup da se ekstremnim vrednostima smatraju vrednosti određene za svaku varijablu pojedinačno (Reimann et al. 2005). Kod takvog univarijantnog pristupa, pored značajne pažnje posvećene određivanju granične vrednosti koja odvaja BV od EV, ne postoji univerzalna metoda za određivanje autlejera. Potraga za autlejerima se najčešće bazira na određivanju prisustva ekstremnih vrednosti konstruisanjem box-plot dijagrama, gde se za EV smatraju vrednosti veće od zbira trećeg kvartila i 1,5 x razdaljine između prvog i trećeg kvartila, odnosno  $Q_3 + 1.5 \times IQR$  (engl. *mild outlier*), dok se još ekstremnijim vrednostima smatraju pojave koje su na distanci od dve razdaljine između prvog i trećeg kvartila (engl. *extreme outlier*) (Ćuk 2017).

Kako se u geohemiji autlejerima smatraju pojave koje predstavljaju rezultat specifičnih geoloških uslova, primenom univarijantne statistike, često je veoma teško identifikovati EV kada se razmatra veći broj parametara. Uzorci gde su vrednosti analita rezultat specifičnih procesa ne moraju nužno biti posebno visoke (ili niske) u odnosu na sve vrednosti koncentracija razmatranog hemijskog parametra, i na taj način pokušaj identifikacije ovih uzoraka sa klasičnim univarijantnim metodama obično nije uspešan (Filzmoser et al. 2005, Pourjabbar 2012). Suprotno tome, multivarijantnim sagledavanjem neophodno je razmotriti oblik podataka, njegovu strukturu u multivarijantnom prostoru i sve zavisnosti između razmatranih promenljivih čime se doprinosi identifikaciji multivarijantnih ekstremnih pojava koje nastaju kao rezultat dodatnih procesa. Iako je multivarijantna identifikacija ekstremnih vrednosti (MEP – multivarijantna ekstremna pojava) važna za detaljnu analizu podataka, zadatak tumačenja MEP prevazilazi taj korak, budući da je cilj identifikacija i geohemijskih procesa koji dovode do celokupne strukture podataka. Ključni korak analize se zasniva na tome da MEP ne budu isključeni iz daljih analiza nego da se sprovede robustne procedure koje bi umanjile njihov uticaj u analizama. Na ovaj način posmatranje autlejera u kontekstu glavne mase podataka olakšava sagledavanje njihovog odnosa prema osnovnim podacima (Filzmoser et al. 2005).

U istraživanjima hemijskog sastava voda, primenom robustnih multivarijantnih analiza određivanja multivarijantnih ekstremnih vrednosti, mogu se prepoznati osnovni hidrogeohemijski procesi koji dovode do stvaranja hemijskog sastava na regionalnom nivou i specifični hidrogeohemijski uslovi koji doprinose razvoju hidrogeohemijskih anomalija (Nisi et al. 2015). Na taj način se dobija sinteza geohemijskih procesa koji utiču na regionalnom nivou, bez obzira na složenost informacija koje se nalaze u bazi podataka.

Vodeći se razmatranjem celokupne REE grupe u uzorcima podzemnih voda, primenjena je robusna multivarijantna metoda određivanja MEP pomoću kvadratne Mahalanobis distance (MD) (Nisi et al. 2015), kako bi se unutar podataka osim univarijantnih autlejera, istakle specifične REE strukture koje nisu jednostavno uočljive.

Identifikacija multivarijantnih autlejera vrši se analizom robustne kvadratne Mahalanobis distance (MD), gde se ove pojave identifikuju prema izuzetno velikim vrednostima kvadratne MD. Analiza autlejera izračunava MD od svake tačke do centra multivarijantne normalne distribucije. Ova mera se odnosi na konture multivarijantne normalne gustine u odnosu na korelacionu strukturu. Što je veća udaljenost od centra, veća je verovatnoća da je uzorak autlejer. Multivarijantnim ekstremnim vrednostima se smatraju uzorci kojima je vrednost MD veća gornje granice poverenja (UCL) kvadratne Mahalanobis distance.

Postupak računanja  $UCL_T$  predstavljen je sledećom formulom (Penny 1996):

$$UCL_{T^2} = \frac{(n-1)^2}{n} \beta_{[1-\alpha; \frac{p}{2}; \frac{n-p-1}{2}]} = (UCL_{Mahalanobis})^2$$

Gde je:

$T^2$  – kvadratna vrednost Mahalanobis distance  $T_i^2 = M_i^2$

$n$  – broj uzoraka

$p$  – broj varijabli

$\beta_{[1-\alpha; \frac{p}{2}; \frac{n-p-1}{2}]} = (1-\alpha)^{th}$  kvantili Beta  $\frac{p}{2}; \frac{n-p-1}{2}$  distribucije

Za proveru odabira multivarijantnih autlejera konstruiše se dijagram sa dva parametra – UCL (engl. *upper confidence limit*) i  $T^2$  – kvadratna vrednost Mahalanobis distance kao konstantama na x i y osi, gde se tačke nakon njihovog ukrštanja smatraju sigurnim autlejerima (Verboven and Hubert 2005).

## Neparametarska statistička analiza

### *Neparametarska korelaciona analiza*

Kako bi se ustanovilo postojanje i intenzitet veze između zavisnih i nezavisnih promenljivih, primenjena je Spearman-ova korelaciona analiza ili korelacija rankova. Ova analiza predstavlja neparametarsku meru statističke zavisnosti između dve promenjive i za razliku od klasične parametarske korelacije Spearman-ova analiza omogućava međusobno korelisanje kategoričkih varijabli (grupnih varijabli) i merenih (kontinualnih) varijabli (Lehman 2005).

Korelacioni koeficijent se određuje prema formuli:

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

Gde je :

$n$  = broj uparenih podataka i

$d_i$  = razlika između rangova, koji su dati dvema promenjivima (Relić 2012).

Interpretacija vrednosti koeficijenta korelacije,  $r_s$ , je prikazana u tabeli 2.1.

**Tabela 2.1.** Interpretacija Spearman-ovog koeficijenta korelacije.

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

Kod hidrohemijskih podataka, korelacija između dva parametra ne mora nužno da implicira vezu između analiziranih promenljivih, već predstavlja indicaciju za konstruisanje hipoteza o mogućem izvoru (Relić 2012), odnosno hemijskom ponašanju elementa u hidrogeohemijskom ciklusu.

### *Analiza varijanse primenom Kruskal-Wallis testa*

Kruskal-Wallis test (K-W) predstavlja neparametarski test procene značajnosti razlika merene varijable u odnosu na nominalnu (kategoričku) varijablu koja ima tri ili više grupa. Statistički postupak podrazumeva pretpostavke da su uzorci koji predstavljaju populaciju slučajni i da su podaci u analiziranim grupama nezavisni. Nulta hipoteza K-W testa je da uzorci potiču iz iste populacije, dok je alternativna hipoteza da uzorci imaju poreklo iz različitih populacija (Kruskal and Wallis 1952). Ako je izračunata vrednost testa H veća od kritične  $\chi$ -kvadrat vrednost, odbacuje se nulta hipoteza i smatra se da uzorci potiču iz različitih populacije (Spurrier 2003).

Postupak testa H se može iskazati jednačinom:

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

Gde je:

- H – statistika K-W testa
- N – ukupni broj opservacija u svim uzorcima
- $n_i$  – broj opservacija u grupi  $i$
- $r_{ij}$  – rank opservacija  $j$  iz grupe  $i$

### **2.3.4. Normalizacija REE – Analiza frakcionacije**

Analiza frakcionacije REE počinje predstavljanjem normalizovanih vrednosti na multielementnom dijagramu (fraktogramu) gde se na logaritamskoj skali predstavljaju vrednosti REE za celu grupu elemenata u okviru jednog uzorka (počevši od elemenata sa nižim ka elementim sa višim atomskim brojevima, od La ka Lu). Na ovaj način se postiže vizualizacija REE koncentracija kako bi se omogućila međusobna uporedivost uzoraka. REE koncentracije predstavljaju se u obliku profila, gde se odstupanje od ravnog trenda naziva frakcionisanje u odnosu na referentni standard.

Adekvatna procena geohemijskih procesa odgovornih za frakcionaciju REE elemenata u prirodnim vodama zahteva sprovođenje normalizacije REE iz uzorka vode na REE iz uzorka stene sa kojim je voda u kontaktu. Međutim, kada se radi o regionalnim istraživanjima, najčešće se koristi uniformni standard za normalizaciju REE, kako bi rezultati bili međusobno uporedivi, nezavisno od područja istraživanja. Kao standardni referentni materijali primenjen je PAAS standardni materijal – Post-arhajski prosečni australijski škrljac (McLennan 1989), koji se uzima kao reprezentativni za prosečni sastav zemljine gornje kore i čini osnovu za izradu multielementnih dijagrama u hidrogeloškim

istraživanjima. Iako se velika pažnja posvećuje izradi fraktograma, primarna svrha analize frakcionacije u hidrohemijskim istraživanjima predstavljena je hidrogeochemijskim implikacijama sadržanim u REE profilu – obogaćenja/osiromašenja (koja se određuju odnosom između elementa REE) i određivanja anomalija.

Analiza frakcionacije i izvođenje normalizacijskih parametara u ispitivanju REE kao trasera procesa interakcije voda-stena predstavljala je:

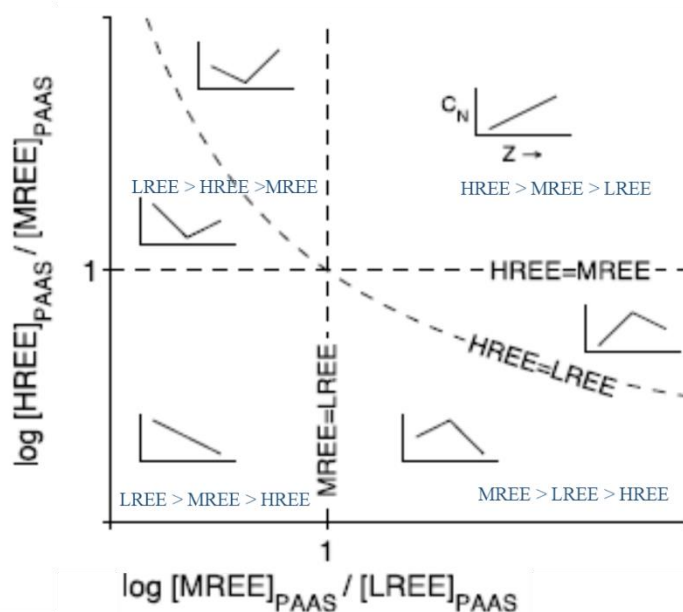
- analizu karakterističnih trendova na multielementnim REE dijagramima u različitim tipovima voda,
- izračunavanje i analizu međusobnih odnosa između individualnih elemenata koji pokazuju frakcionaciju između grupa: LREE/MREE, MREE/HREE i LREE/HREE,
- određivanje karakterističnih anomalija: Ce, Eu i Y (Liu et al. 2015):

$$Eu/Eu^* = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}} \quad Ce/Ce^* = \frac{Ce_N}{\sqrt{La_N \times Pr_N}}$$

- $Eu_N$  – indeks N pokazuje normalizovanu koncentraciju razmatranog elementa

Ukoliko su vrednosti interelementnih odnosa  $<1$  smatra se da je uzorak osiromašen grupom REE koja koja je u imeniocu, odnosno obogaćen elementima čiji je predstavnik u brojiocu. Slično, anomalija se smatra pozitivnom ukoliko je izračunata vrednost  $> 1$ , odnosno negativna, ukoliko je manja od 1. Vrednosti odnosa i anomalija koje se nalaze blizu ili su jednake broju 1, ukazuju da između elemenata ne postoji frakcionacija, odnosno da se posmatrana anomalija nije razvila.

Za generalni prikaz i interpretaciju REE obrazaca u analiziranim podzemnim vodama primenjen je metod uporednog prikaza interelementnih odnosa predstavnika LREE, MREE i HREE razvijen od strane Stolpe et al. (2013) koji kvantifikuju frakcionaciju između grupa retkih zemalja, čime se omogućava šematizacija profila u velikom broju uzoraka (Slika 2.12.).



**Slika 2.12.** Dijagram prikaza PAAS interelementnih odnosa i opšte karakterizacije REE profila (Noack 2014)

### **2.3.5. Hidrogeohemijska analiza elemenata retkih zemalja**

#### **Hidrohemijsko modeliranje**

Hidrogeohemijsko modeliranje sprovedeno je korišćenjem rezultata hemijskih analiza podzemnih voda i terenskih osmatranja, pH i Eh, primenom različitih softverskih paketa zavisno od cilja.

Geohemijski softveri VISUAL MINTEQ, Hydra i Medusa korišćeni su u ovom istraživanju da se ispita specijacija, odnosno hidrohemijsko kompleksiranje REE u podzemnim vodama i kvalitativna procena indeksa zasićenja za mineralne faze (SI), koje mogu da reaguju u sistemu voda-stena, a koje u sebi sadrže REE. VISUAL MINTEQ predstavlja verziju MINTEQ2, koju je SAD EPA objavila 1992. godine. MINTEQ2 je model ravnotežne specijacije koji se koristi za izračunavanje ravnotežnog sastava vodenih rastvora u prirodnim vodenim sistemima (Allison 1991). Visual MINTEQ je korišćen za izračunavanje koncentracija i aktivnosti REE, molarnog procenta distribucije modeliranih rastvorenih hidrogeohemijskih oblika REE i indeksa zasićenja REE minerala

Za izradu dijagrama stabilnosti primenjeni su softverski paketi MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms, Royal Institute of Technology, Stockholm) i povezana baza HYDRA (Hydrochemical Equilibrium Constant Database). Dijagrami specijacije omogućavaju preliminarnu prognozu oblika migracije i koncentracija jonskih oblika koje se mogu formirati nakon hidratacije, stvaranja rastvora i taloženja minerala.



### 3. PODRUČJE ISTRAŽIVANJA

---

Područje Srbije, kao deo Balkanskog poluostrva, predstavlja važan segment Alpsko-himalajskog orogenog pojasa (Cvetković et al. 2016) odnosno zone sučeljavanja Gondvane sa Evroazijskom kontinentalnom litosferom (Lustrino et al. 2011). Centralni deo Balkanskog poluostrva ima komplikovanu geodinamičku evoluciju, koja od perioda Mezozoika do danas obuhvata periode subdukcije, kolizije i ekstenzije (Karamata and Krstić 1996). Pravilno sagledavanje geološkog razvoja područja današnje Srbije podrazumeva primenu ofiolitskog koncepta i teorije tektonike ploča (Cvetković et al. 2019). Proučavanjem ofiolita na teritoriji Srbije kao delova nekadašnjih okeanskih ploča koji su kasnijim tektonskim događajima obdukovani na kontinentalnu marginu, ustanovljeno je da je okean Neotetis (u nastavku Vardar-Tetis) u mezozoiku razdvajao obale Afrike (Gondvana) i Evrope (Evroazija) (Cvetković et al. 2019). Evolucija ovog okeana odredila je geologiju Balkana, budući da su geodinamički procesi direktno povezani sa otvaranjem i zatvaranjem okeanskog regiona.

Kako savremena regionalna hidrogeološka istraživanja ukazuju da su regionalni uslovi formiranja i cirkulacije podzemnih voda povezani sa tektonskom evolucijom Zemljine kore (Garven 1995), u nastavku će biti predstavljen osnovni prikaz geološkog razvoja područja Srbije sa osnovnim geološkim jedinicama.

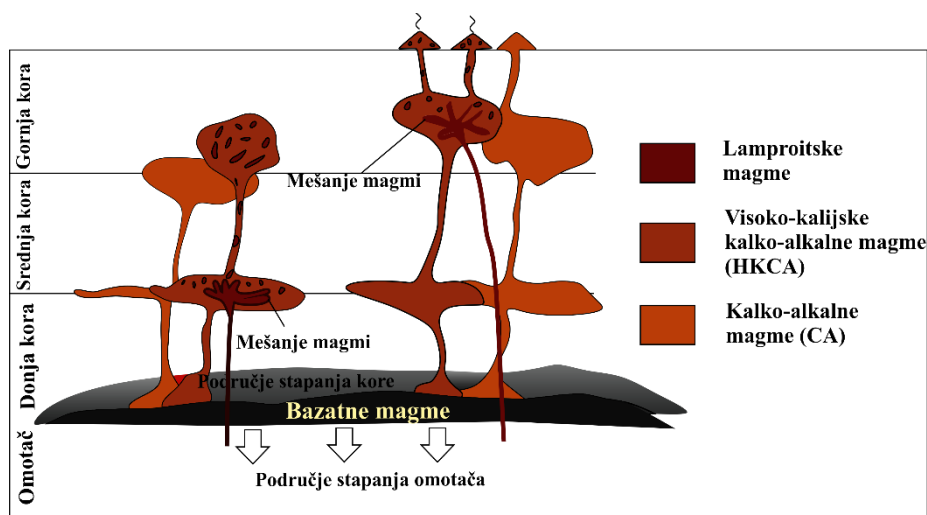
Cvetković et al. (2016) predstavili su sintezu geološke istorije regiona jugoistočne Evrope kroz prikaz tri celine koje se odnose na geološke uslove koji su postojali pre otvaranja okeana Vardar-Tetisa, nastale tokom njegovog trajanja i na kraju uslove koji su nastali nakon njegovog zatvaranja. U vremenu pre postojanja okeana na području Srbije, u zoni Evropske ploče nalaze se geološke jedinice formirane u prekambrijumskom do mezozojskom periodu u okviru *Dacia*-jedinice koja objedinjuje dva sistema: Srpsko-makedonski masiv i Karpato-balkanide istočne Srbije. Na strani Gondvane, nalaze se spoljni Dinaridi, koji su uglavnom formirani u paleozoiku i mezozoiku. U vremenu postojanja okeana, na teritoriji Srbije formirani su ofioliti i ofiolitski melanž kao zapisi o postojanju mezozojske okeanske litosfere.

Nakon sučeljavanja Jadranske i Evropske ploče, sledi period geološke evolucije koji se odnosi na vremenski period od konačnog zatvaranja Vardar-Tetisa do danas. Ovo je vreme koje karakterišu procesi ekstenzije u kombinaciji sa ekshumacijom materijala donje kore, velikim protokom toplote, intenzivnim magmatizmom i znatnim stanjivanjem litosfere. Najstarije stene zone kolizije dve ploče predstavljene su titonskim krečnjacima i klastičnim sedimentima donjokrednog fliša. Period gornje krede bilo je doba formiranja široko rasprostranjenih flišnih sedimenata, čiji su ostaci uglavnom sačuvani na srpskom i makedonskom delu Balkanskog poluostrva. Bili su odloženi unutar dubokih i izduženih struktura, koje su kasnije obdukovane. Ovi flišni sedimenata su blago do veoma deformisani i prekrivaju ofiolite i ofiolitski melanž i stene podine. Sava, ili Sava – Vardar, zona je poslednji šav koji beleži nekadašnje prisustvo okeana tokom gornjokrednog perioda (Karamata 2006, Schmid et al. 2008, Robertson et al. 2009). Geotektonski značaj Sava zone presudan je za rasvetljavanje celokupne geološke istorije u periodu posle zatvaranja Vardar-Tetisa. Predstavlja deo globalnog pojasa subdukcije duž evroazijske margine i na teritoriji Srbije gornjokredna subdukcija okeanske litosfere Sava zone ispod Evropske ploče odgovorna je za stvaranje magmatizma u istočnoj Srbiji (Timočki magmatski pojas) koji pokazuje snažan subdukcijski geohemijski afinitet (Kolb et al. 2013, Gallhofer et al. 2015).

Tokom kenozoika, konsolidovani dinarsko-karpatsko-balkanski odeljak Alpsko-himalajskog orogenskog pojasa prolazi kroz procese intenzivnih tektonskih procesa koji su bili kontrolisani različitim faktorima, regionalnog do lokalnog karaktera. Najveći broj istraživača se slaže sa tim da je kolizija u Dinaridima završena početkom kenozoika (Schmid et al. 2008, Handy et al. 2014) kao i da se tokom prve polovine kenozojske ere Dinaridski orogen našao u fazi relaksacije što je u pojedinim

delovim izazvalo transtenziju i stvaranje depozicionih basena, a u drugim delovima transpresiju, izdizanje blokova i njihovu eroziju (Cvetković et al. 2019). Kao rezultat pomenutih geodinamičkih procesa, Dinaridi su u periodu od 20 Ma do 40 Ma bili zona intenzivnih tektonomagmatskih procesa (Cvetković 2019), koji su na nivou dosadašnjih proučavanja regionalnih hidrogeoloških sistema imali značajan uticaj na nastanak velikog broja struktura u kojima su formirane podzemne vode obogaćene specifičnim elementima i povišenim temperaturama (Protić 1995).

Kada su u pitanju kenozojske magmatske stene, najznačajnije petrogenetske karakteristike su predstavljene procesima mešanja magmi koji su se odvijali u različitim nivoima kontinentalne kore (Cvetković et al. 2019). U procesima mešanja najčešće su učestvovalе kisele do intermedijarne magme kalko-alkalnog, pretežno andezitsko-riodacitskog sastava sa rastopima koji su bili ultrakalijskog karaktera sa lamproitsko-lamprofirskim geohemijskim afinitetom. Kalko-alkalne magme bez mešanja proizvode vulkanske stene andezit-dacit-riolit, dok su plutonkse predstavljene serijom diorit-kvarcdiorit-granodiorit-granit. Ukoliko u magmu dospe određena količina lamproitsko-lamprofirskih rastopa nastaju kalijski i visoko kalijski analozi, kada su u pitanju vulkanske stene nastaje serija: trahandezit-latit-trahidacit-kvarclatit-riodacit, dok kod plutonskih nastaje serija: monconit-kvarcmonconit-moncogranit-granit.



**Slika 3.1.** Šema postkolizionog magmatizma u Dinaridima kroz formiranje kiselih do intermedijarnih magmi na primeru područja Kopaonika (modifikovano prema Mladenović et al. 2015)

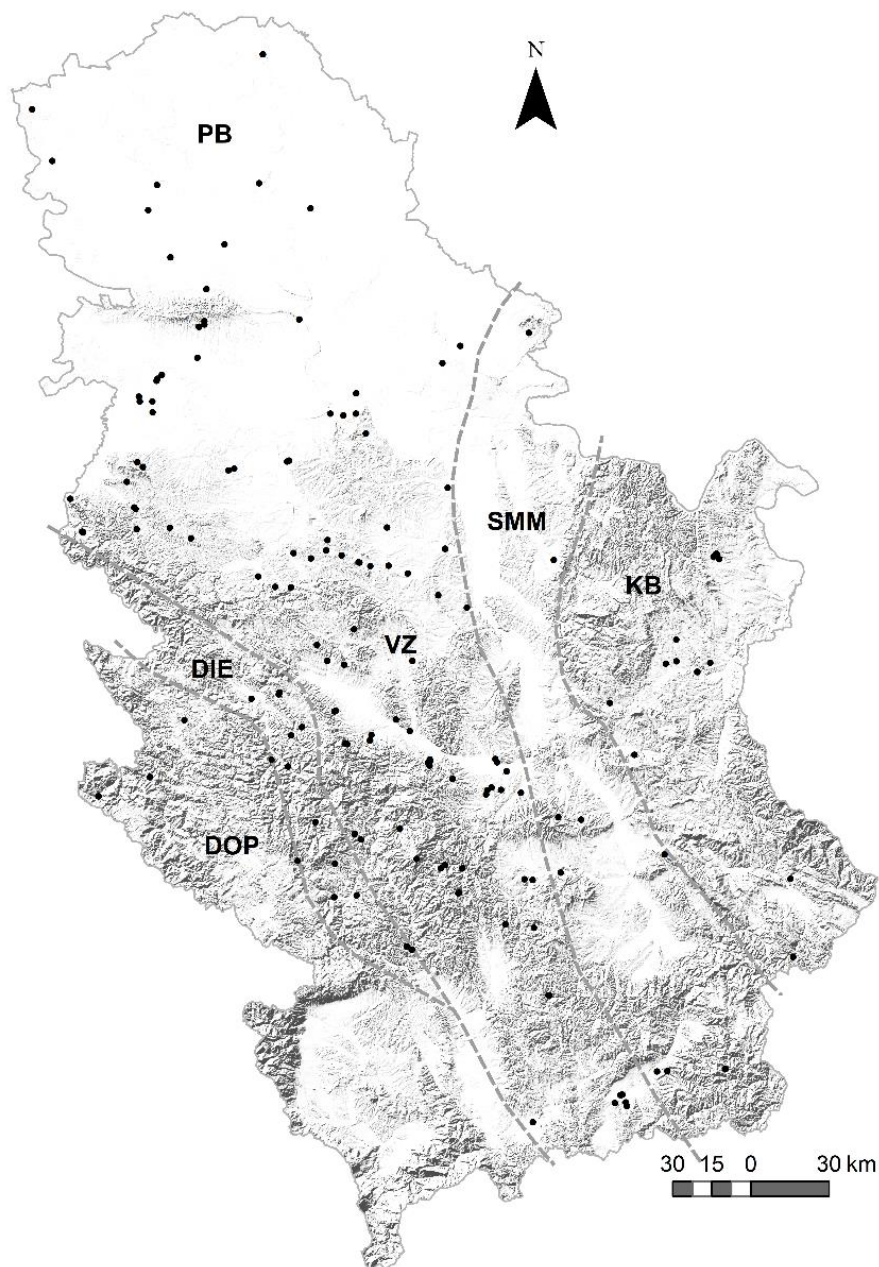
Kenozojski granitoidni plutoniti su dominantno graniti I-tipa, kalko-alkalnog do visoko-kalijskog kalko-alkalnog karaktera. Poreklo ovih granita uključuje mešanje ( $\pm$  frakciona kristalizacija) bazične magme, koja nastaje topljenjem subdukcijom obogaćenog litosfernog omotača i kisele magme nastale topljenjem srednje i donje kore (Perugini et al. 2003, Christofides et al. 2007). Ove vrste granita zastupljene su u Srpsko-makedonskom masivu. Takođe, prisutne su mlađe granitne intruzije S-tipa miocenske starosti nastale topljenjem srednje i gornje kore (Altherr and Siebel 2002, Cvetković et al. 2007). Kenozojski vulkanizam bio je povezan sa formiranjem brojnih vulkanskih oblika reljefa, uključujući stratovulkane, kolapsne kaldere, tokove lave i razne vulkanoklastične facije i subvulkanske intruzije. Generalno, vulkanizam pokazuje orogene geohemijske karakteristike, koje karakterišu (visoko kalijске) kalko-alkalne kisele/intermedijarne vulkanske stene su u prostoru i vremenu povezane sa šošonitskim i ultrakalijskim stenama (Cvetković et al. 2016).

U skladu sa navedenim tektonomagmatskim okvirom na slici 3.2. dat je prikaz istražnog područja sa izdvojenim osnovnim geotektonskim jedinicama.

Dinaridski ofiolitski pojas u geološkom smislu čine stene dijabazrožnačke formacije, amfiboliti, škriljci i ultrabazične stene. Transgresivno preko njih leže klastiti i krečnjaci cenomana, turona i senona u sa flišnim tvorevinama. Najmlađe stene su terciarni andeziti i neogeni sedimenti jezerskog

porekla. Ova jedinica predstavlja najistočniji deo tektonskih jedinica Dinarsko-helenskog pojasa (Robertson et al. 2009) i sastoji se od složenih jedinica poreklom od kontinentalne i okeanske kore (Karamata 1994, 2006).

Drinsko-ivanjički element u donjem i srednjem delu geološkog stuba izgrađen je od paleozojskih zelenih škriljaca, argilošista, peščara i konglomerata, zatim od klastita i srednjotrijaskih do gornjotrijaskih krečnjaka. Mestimično u ovoj zoni se nalaze tercijarni andeziti, granitoidi i jezerski neogeni sediment (Schefer et al. 2011).



**Slika 3.2.** Lokacije ispitivanih pojavasa pregledom rasporeda osnovnih geotektonskih jedinica (prema Karamata et al. 1999). DOP – Dinarski ofiolitski pojas, DI – Drinsko-ivanjički element, VZ – Vardarska zona, SMM- Srpsko-Makedonski masiv, KB-Karpato-Balkanidi, PB – Panonski basen

U okviru dinarskog orogena postoje dva ofiolitska pojasa: spoljašnji ofiolitski pojas, odnosno Dinarski ofiolitski pojas i unutrašnji ofiolitski pojas, odnosno Vardarska zona (Mladenović 2015). Na prostoru spoljašnjeg Dinarskog ofiolitskog pojasa značajno je razviće trijaskih karbonata,

uglavnom krečnjaka, koji su karstifikovani i često pokriveni slojevima slabije propusnih ultrabazičnih stena jurske starosti. Vardarska zona je najsloženija i najmarkantnija jedinica Dinarida. Istočnu granicu čini sistem strmih subparalelnih raseda duž kojih je Vardarska zona u kontaktu sa čeonim delovima gnajsnog kristalina Srpsko-makedonske mase. U paleozojsko-mezozojski kompleks Vardarske zone intrudovani su granitodi a prisutne su i vulkanske i vulkanskoklastične stene oligocensko-miocenske starosti (granitoidi Cera, Boranje, Bukulje, Kosmaja, Kopaonika, Golije i vulkaniti Rudnika, Borača, Kotelnika, Kopaonika) (Cvetković et al. 2004, Prelević et al. 2005). U okviru ove jedinice paleozojski škriljci prekriveni su srednje do kasno-trijaskim, uglavnom karbonatnim nizovima. Takođe su prisutni ofioliti i gornjokredni turbiditi (Zelic et al. 2010). U okviru Vardarske zone, javljaju se neogeni depozicioni prostori kontrolisani oligocenskim rasednim sklopom. U Dinaridima, baseni su većim delom tenzionog karaktera i nastali su spuštanjem duž gravitacionih raseda. Jezerski baseni se javljaju u okviru magmatskog pojasa, ali i u široj zoni paralelnoj sa njegovim pružanjem. Baseni su ispunjeni slatkovodnim naslagama, s tim što neki sadrže mnogo veće količine vulkanogenog materijala, što predstavlja genetsku vezu sa magmatskim nizom (Marović et al. 1999). Voda u zonama formiranja ovih basena povremeno je bila obogaćena različitim elementima koji potiču iz vulkanita i drugih obodnih stena (Obradović et al. 1992, Karamata et al. 1992).

Srpsko-makedonski masiv je predstavljao kasnu mezozojsku kontinentalnu granicu Evropske kontinentalne margine. Uglavnom je sastavljen od metamorfnih i metasedimentnih stena (gnajs, mikašist, amfibolit, škriljci sa sporadičnom pojavom mermera i migmatita). Prisutni su granitoidi paleozojske (Vlajna, Bujanovac) i tercijarne starosti (granodiorit Surdulice i Jastrepc). Vulkanska aktivnost u tercijaru predstavljena je prisustvom andezita, dacita i tufova (oblast granodiorita Surdulice i Vranja).

Karpato-Balkanidima istočne Srbije predstavljaju deo Tekijsko-Dakijske jedinice koja je predstavljala je zapadnu granicu Evropske ploče tokom poslednjih konvergencionih procesa u ovoj oblasti (Schmid et al. 2008). Karakterišu se gornjokrednom vulkanskom aktivnošću, koja se razvijala duž dva subparalelna magmatska pojasa, kojima pripadaju Timočki magmatski kompleks (TMK) turonsko-kampanske starosti na istoku i Ridanjsko-krepoljinska zona na zapadu (RKZ) kampansko-masrtihtske starosti (Pecskay et al. 1992, Karamata et al. 1997, Banješević et al. 2003). TMK predstavlja kompleksnu geotektonsku jedinicu, koja pripada Getskoj jedinici, Getikumu (Grubić 1983, Kräutner and Krstić, 2003) i čini deo velikog pojasa, koji je u novijoj geološkoj literaturi poznat kao Apuseni-Banat-Timok-Srednogorie magmatski i metalogenetski pojas (Popov et al. 2002). Karpato-balkanidi u najnižim delovima geološkog stuba predstavljeni su srednje-do visokometamorfisanim neoproterozojskim do rano-paleozojskim gnajsevima i paleozojskim zelenim škriljcima, koji naležu preko kasno-karbonskih do permskih fluvijalnih sedimenata sa detritičnim materijalom. Značajno rasprostranjenje imaju stene mezozojske starosti predstavljene jurskim karbonatima (masivnim, bankovitim i slojevitim sprudnim i subsprudnim krečnjacima i dolomitima) i krednim sedimentima sa epiklastitima, vulkanitima i plutonitima (Ignjatović 2014). Za vulkanizam TMK je karakteristično da preovlađuju ekstruzivne vulkanogene facije u odnosu na eksplozivne i intruzivne facije. Prisutne su debele naslage sin- i post-eruptivno resedimentovanih vulkanoklastita i intezivne postvulkanske i postmagnatske promene praćene bakrovim orudnjenjem i pratećom mineralizacijom (Đorđević and Banješević 1997, Banješević 2006).

Panonski basen nastao je kao posledica litosferne ekstenzije i obuhvata oblasti sa tankom korom i visokom temperaturom litosfere. Definisana je kao basen iza ostrvskog luka formiran u procesu subdukcije i kolizije Evropske kore pod kontinentalne fragmente unutrašnjih karpata (Marović et al. 1999). Sastoji se iz dve strukturno-geološke celine: preneogene podloge izgrađene od kristalastih škriljaca i granitoida, mezozojskih sedimenata, bazičnih i ultrabazičnih stena, i sedimenata neogena koji transgresivno leže preko starijih formacija. U pogledu hidrogeoloških karakteristika basena, izdvajaju se četiri hidrogeološka sistema između kvartarnih naslaga na površini terena pa sve do

podine basena (Polomčić et al. 2014). Zavisno od istorijsko-geoloških uslova razvoja basena, kvartarni, paludinski i sedimenti gornjeg ponta stvarani su u slatkovodnoj sredini, sedimenti donjeg ponta i panona odlikuju karakterišu bočatnu sedimentaciju, dok su najdublji slojevi (miocenske i premiocenske starosti) nastali u marinskom vodenom sistemu. Saglasno takvoj zonalnosti slojeva, izražene su i kvalitativne promene fizičko-hemijskih karakteristika podzemnih voda (Protić 1995).

Pitanjima vezanim za problematiku regionalnog hidrogeološkog sagledavanja podzemnih voda u Srbiji nije se bavio veliki broj istraživača. Filipović et al.(2005) su na osnovu sličnih geoloških, hidrogeoloških i drugih uslova sredine izdvojili više hidrogeoloških rejonu (rejon Dakijskog basena, rejon Karpatu-balkanida, rejon Srpskog kristalastog jezgra, rejon Šumadijsko-kopaoničko-kosovske oblasti, rejon Unutrašnjih Dinarida zapadne Srbije i rejon Panonskog basena) sa izdvojenim podrejonima odnosno rejonima drugog reda (podrejon planinskih (nabornih) struktura, podrejon basenskih (međuplaninskih) struktura, podrejon aluvijalnih ravni velikih reka i dr). Čuk (2017) je u cilju definisanja uticaja geohemijske, odnosno geološke sredine na hidrohemijske osobine podzemnih voda, izvršila izdvajanje regionalnih hidrogeoloških sistema prema geodinamičkom modelu (Cvetković et al. 2016, Karamata and Krstić 1996, Mladenović 2015), a koji su formirani u okviru sledećih oblasti: Zona gornjokrednog magmatizma istočne Srbije; Oligocensko-miocenski plutonsko-vulkanski pojas, Intrakontinentalni tercijarni baseni, Ofiolitski pojas, Obodna zona Panonskog basena i Panonski basen. Marinković (2013) se u okviru svojih istraživanja bavio hidrogeološkim uslovima formiranja ugljikiseli mineralnih voda Srbije, dok je Stojković (2013) dala doprinos regionalnom sagledavanju hemijskog sastava podzemnih voda analizom esencijalnih mikroelemenata. Protić (1995) je za hidrogeološki parametar klasifikacije mineralnih i termalnih voda, razmatrao hidrogeološke strukture, navodeći da u svakoj vrsti hidrogeoloških struktura preovlađuje određeni tip izdani. Prema navedenom parametru, izdvojio je 4 grupe mineralnih i termalnih voda: mineralne i termalne vode vulkanogenih masiva, mineralne i termalne vode karstnih područja, mineralne i termalne vode metamorfita i mineralne i termalne vode hidrogeoloških basena. Takođe, isti autor je naglasio da je u mnogim slučajevim teško utvrditi pripadnost podzemnih voda odgovarajućim strukturama na osnovu hemizma, jer se izvori obično javljaju u složenim geološkim uslovima, gde originalni hemizam može biti promenjen pod uticajem voda u neposrednoj zoni isticanja.

## 4. REZULTATI ANALIZE OSNOVNOG HEMIJSKOG SASTAVA

### 4.1. Rezultati laboratorijskih i terenskih istraživanja sa osnovnom statističkom analizom

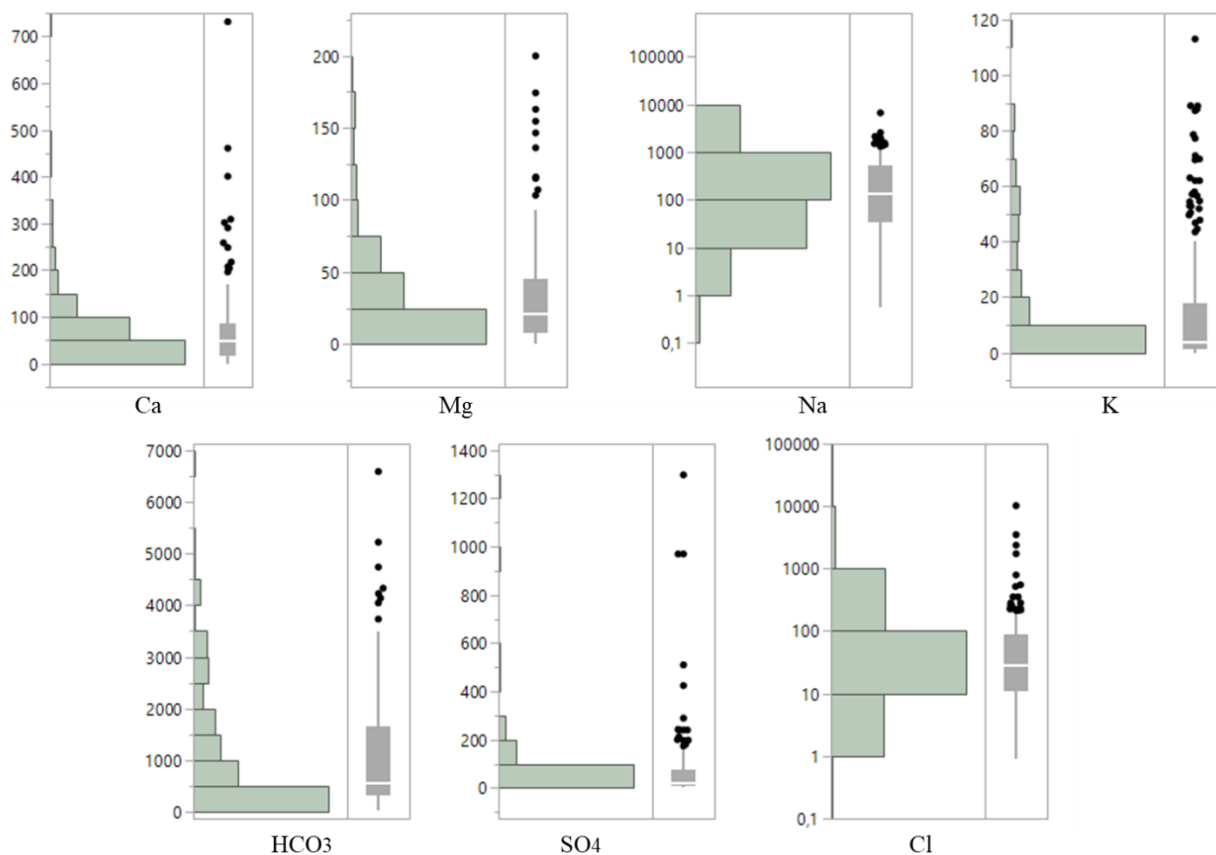
Rezultati laboratorijskih i terenskih istraživanja pokazuju veliku varijabilnost hemijskih parametara (Tabela 4.1.). Električna provodljivost (EC – engl. *electrical conductivity*), pokazatelj ukupnih rastvorenih mineralnih materija nalazi se u opsegu od 95 do 28925  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dok su izmerene temperature bile u opsegu između 8 °C i 106 °C. Oksido-redukcioni potencijal podzemnih voda (Eh) obuhvata vrednosti od -226 do 427 mV ukazujući na prisustvo složenih uslova cirkulacije budući da se podzemne vode karakterišu redukcionim do oksidacionim uslovima. pH parametar takođe pokazuje veliku varijabilnost i ukazuje na genetski različite tipove voda, budući da podzemne vode pokazuju blago kiseli do alkalni karakter (pH 5,75–9,72). Osnovna statistička analiza koncentracija izmerenih makrokomponenti hemijskog sastava i fizičko-hemijskih parametara predstavljena je u tabeli 4.1.

**Tabela 4.1.** Rezultati merenja fizičko-hemijskih parametara podzemnih voda sa prikazom osnovnih statističkih parametara (Std Dev. – standardna devijacija, koeficijenti asimetrije – *skewness* i *kurtosis*)

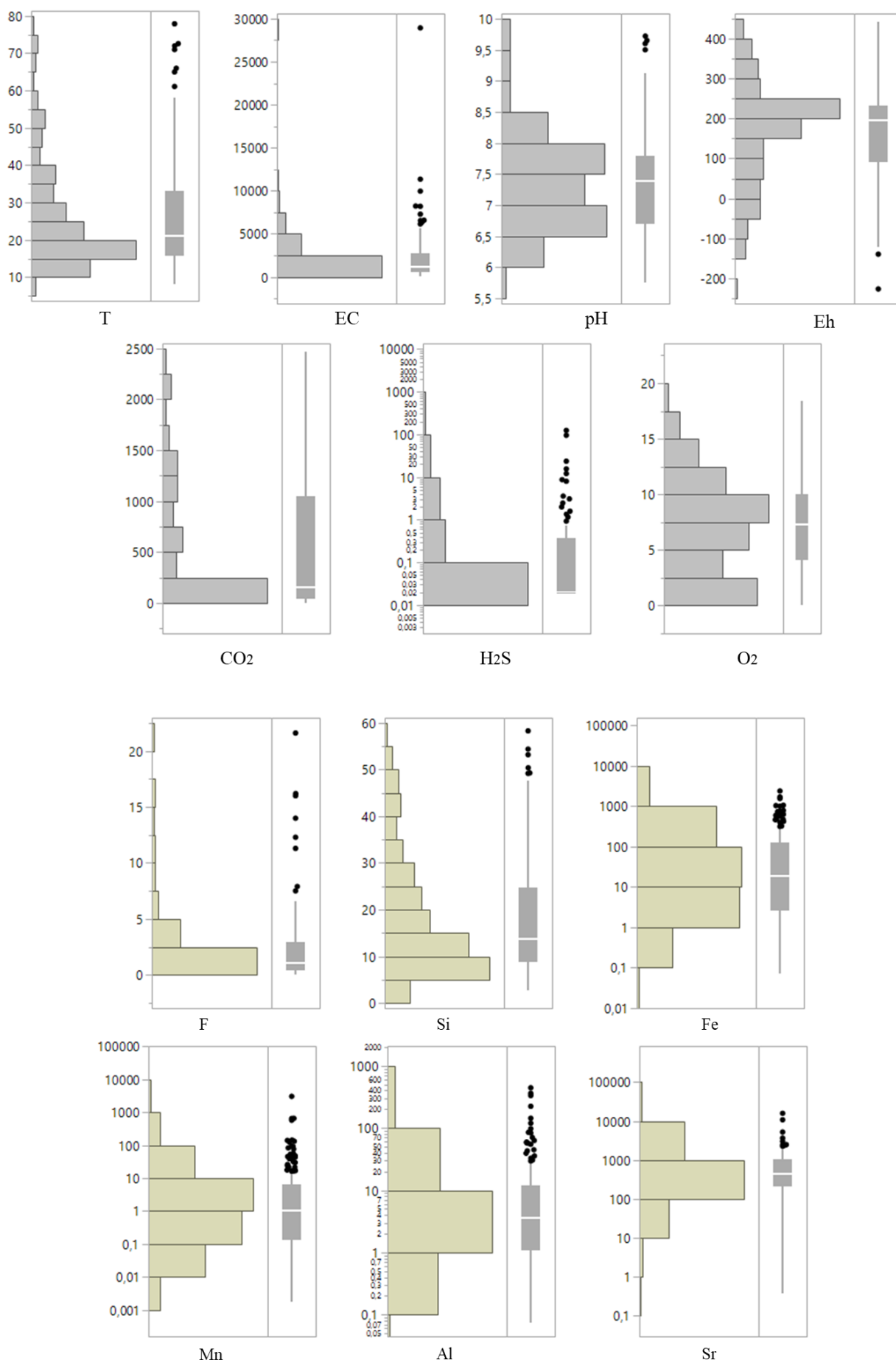
Parametar	N pojava	Minimum	Maksimum	Srednja vrednost	Medijana	Varijansa	Std Dev	Skewness	Kurtosis
Osnovni hemijski sastav (mg/L)									
Ca	174	0.00	731.46	68.45	49.14	7265.37	85.24	3.94	23.13
Mg	174	0.01	199.82	31.52	21.49	1126.91	33.57	2.16	5.89
Na	174	0.55	6647.00	386.63	121.71	483096.57	695.05	4.88	38.15
K	174	0.11	113.00	14.64	3.87	488.47	22.10	1.95	3.24
HCO <sub>3</sub>	164	38.20	6588.00	1061.17	519.11	1376048.75	1173.05	1.72	3.09
SO <sub>4</sub>	164	0.35	1298.00	71.81	21.60	25142.73	158.56	5.58	36.46
Cl	164	0.90	10209.00	173.98	27.58	752056.87	867.21	10.66	123.39
Fizičko-hemijski parametri i gasni sastav									
T°C	161	8.00	77.90	25.89	21.10	201.43	14.19	1.5	1.81
E. p. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	171	95.00	28925.00	2015.07	1078.00	8153714.10	2855.47	5.51	47.25
pH	171	5.75	9.72	7.36	7.39	0.58	0.76	0.60	0.42
Eh (mV)	162	-226.00	441.20	161.68	196.75	17386.07	131.86	-0.44	0.04
O <sub>2</sub>	111	0.00	75.00	7.61	7.20	19.42	4.41	0.13	-0.53
CO <sub>2</sub> (mg/L)	109	0.00	2464.00	536.16	132.00	436389.96	660.60	1.15	0.25
H <sub>2</sub> S (mg/L)	89	0.02	124.2	3.58	0.2		16.72	6.31	40.94
Specifične mikrokomponente									
Fluor (mg/L)	81	0.05	21.60	2.62	1.00	15.94	3.99	2.82	8.73
Si (mg/L)	157	2.70	58.30	18.33	13.70	164.72	12.83	1.15	37.94
Fe ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	174	0.07	2400.26	149.13	19.39	110435.64	332.32	3.85	18.08
Al ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	174	0.08	444.56	19.37	3.76	3049.73	55.22	5.84	37.99
Mn ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	174	0.00	3052.51	37.91	1.12	59885.51	244.72	11.65	147.42
Sr ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	174	0.36	15841.65	809.33	451.19	2392597.60	1546.80	7.14	63.06

Osnovna statistička analiza imala je za cilj ispitivanje osnovnih statističkih veličina (opseg, minimum, maksimum, srednja vrednost) za svaku hidrohemijisku varijablu, kao i statističke veličine standardne

devijacije, varijanse i koeficijenta asimetrije (*skewness* i *kurtosis*) koje mogu da ukažu na distribuciju podataka. Analizom statističkih veličina u tabeli 4.1. ustanovljeno je da se mereni parametri ne pokoravaju normalnom zakonu raspodele. Koeficijenti asimetrije odstupaju od nule, odnosno u najvećem broju slučajeva su izrazito pozitivni. Velike vrednosti standardnih devijacija i varijansi ukazuju na veliko rasipanje podataka unutar niza. Analizom histograma uočena je izražena desna asimetričnost podataka odnosno zakrivljenost u desnu stranu (Slika 4.1.). Za geohemijske podatke i komponente hemijskog sastava podzemnih voda u prirodi karakteristična je pojava ovakve zakrivljenosti, budući da je donja granica podataka 0 dok gornja granica nije definisana. Desna zakrivljenost REE ukazuje na to da se elementi karakterišu niskim koncentracijama na levoj strani histograma, ali isto tako prisutna je pojava većeg broja visokih vrednosti koncentracija koje stvaraju pojavu izraženog „repa“ u desnu stranu. Kod većine varijabli uočava se prisustvo ekstremnih vrednosti koje se raspoređuju na desnoj strani, izuzev Eh, gde su ekstremne vrednosti predstavljene na levoj strani histograma.



**Slika 4.1.** Histogrami i box-plot dijagrami analiziranih hidrohemijjskih parametara.



Slika 4.1. Histogrami i box-plot dijagrami analiziranih hidrohemijskih parametara (nastavak slike).



Odstupanje distribucije podataka od zakona normalne raspodele podataka ispitano je primenom Shapiro-Wilk W statističkog testa koji poredi rezultate iz analiziranog uzorka sa setom podataka koji prate normalnu raspodelu (Field 2005). Ukoliko je p-vrednost testa manja od praga značajnosti  $\alpha$  (0.05), nulta hipoteza koja pretpostavlja da je razmatrana raspodela jednaka normalnoj raspodeli, se odbacuje i prihvata se alternativna hipoteza koja podrazumeva da razmatrani podaci odstupaju od normalnog zakona raspodele. Rezultati testa prikazani u tabeli 4.2 potvrdili su pretpostavku da analizirani parametri ne prate normalnu distribuciju.

**Tabela 4.2.** Rezultati testa normalnosti za analizirane parametre.

Parametar	Shapiro-Wilk W Test	
	W	Prob < W
<b>Osnovni hemijski sastav</b>		
Ca	0.64	<,0001*
Mg	0.78	<,0001*
Na	0.56	<,0001*
K	0.68	<,0001*
HCO <sub>3</sub>	0.78	<,0001*
SO <sub>4</sub>	0.41	<,0001*
Cl	0.16	<,0001*
<b>Fizičko-hemijski parametri i gasni sastav</b>		
T°C	0.83	<,0001*
E. p.	0.56	<,0001*
pH	0.96	<,0001*
Eh	0.96	<,0001*
O <sub>2</sub>	0.97	0,0150*
CO <sub>2</sub>	0.81	<,0001*
H <sub>2</sub> S	0.21	<,0001*
<b>Specifične mikrokomponente</b>		
Fluor	0.63	<,0001*
Si	0.87	<,0001*
Fe	0.50	<,0001*
Al	0.33	<,0001*
Mn	0.12	<,0001*
Sr	0.41	<,0001*

Rezultati sprovedene statističke analize pokazuju da svi analizirani hidrohemijski parametri ne prate normalnu distribuciju i da je prisutna velika varijabilnost podataka sa izraženim ekstremnim vrednostima.

## 4.2. Korelaciona analiza fizičko-hemijskih parametara, osnovnih i specifičnih komponenti hemijskog sastava u ispitivanim podzemnim vodama

Kako bi se ustanovila veza između osnovnih hidrohemijskih komponenti, mikrokomponenti i fizičko-hemijskih parametara. Rezultati korelacione analize su prikazani u tabeli 4.3 sa istaknutim vrednostima korelacionog koeficijenta  $r_s$ , za  $p < 0.05$ . Zbog preglednijeg prikaza najznačajnijih korelacija, na slici 4.2. konstruisan je dijagram u kome su jasno naznačene korelacije za  $p < 0.05$ .

**Tabela 4.3.** Rezultati korelacione analize analiziranih hidrohemijskih parametara

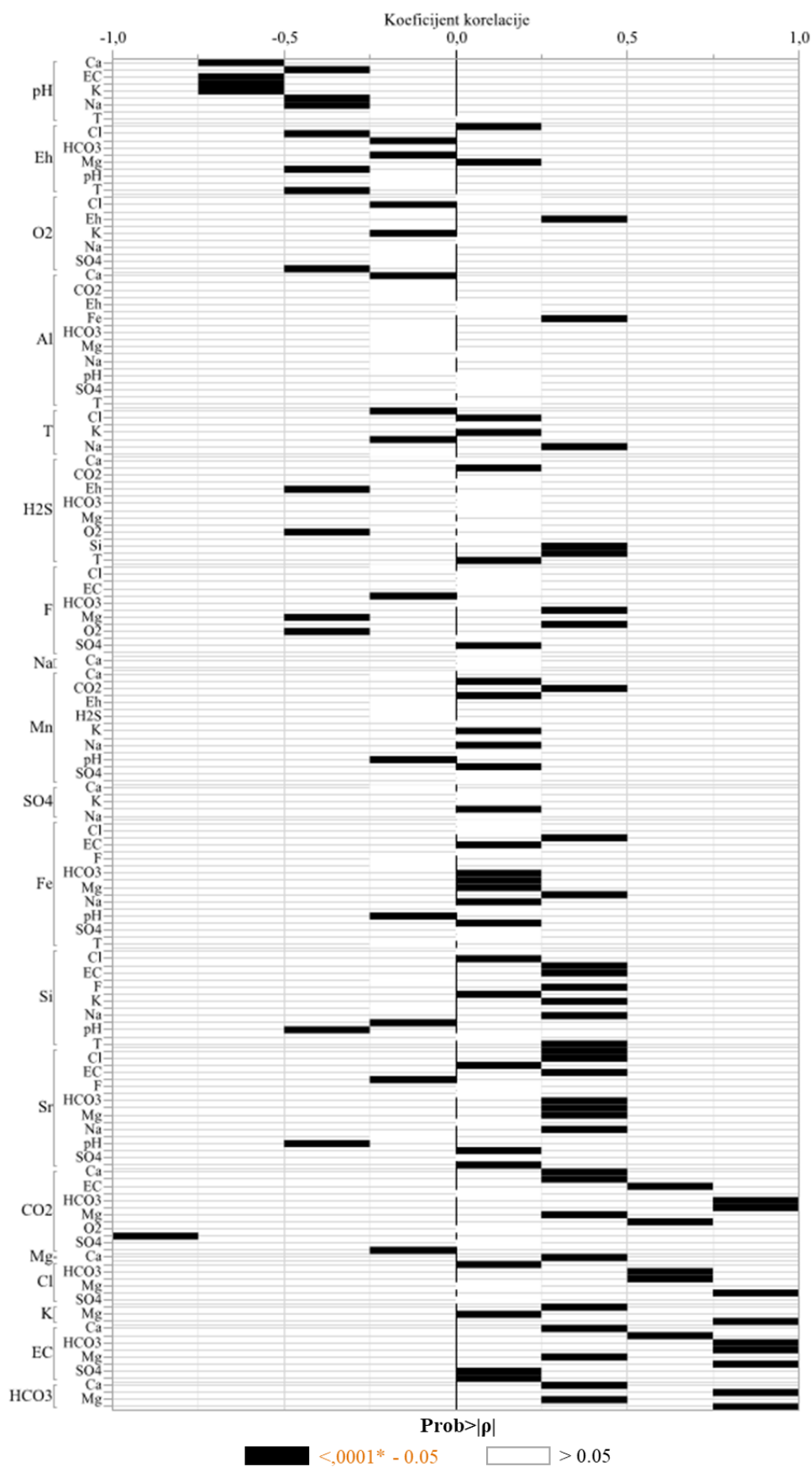
Parametar	Parametar	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
EC	T	0,1424	0,0602
pH	T	0,0980	0,1968
Eh	T	-0,3662	<,0001*
O <sub>2</sub>	T	-0,4543	<,0001*
CO <sub>2</sub>	T	-0,2037	0,0290*
F	T	0,1628	0,1274
Si	T	0,3003	0,0001*
H <sub>2</sub> S	T	0,2309	0,0304*
Mn	T	0,0327	0,6679
Sr	T	0,2422	0,0012*
Fe	T	-0,0121	0,8741
Al	T	0,0305	0,6882
Fe	Sr	0,0708	0,3314
Al	Sr	-0,0717	0,3259
Cl	SO <sub>4</sub>	0,1031	0,1684
T	SO <sub>4</sub>	-0,0413	0,5954
EC	SO <sub>4</sub>	0,1463	0,0501
pH	SO <sub>4</sub>	-0,0681	0,3639
Eh	SO <sub>4</sub>	-0,0290	0,7073
O <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	-0,0184	0,8436
CO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>	0,0555	0,5470
F	SO <sub>4</sub>	0,2239	0,0339*
Si	SO <sub>4</sub>	0,0843	0,2743
H <sub>2</sub> S	SO <sub>4</sub>	0,2807	0,0077*
Mn	SO <sub>4</sub>	0,1187	0,1125
Sr	SO <sub>4</sub>	0,0447	0,5513
Fe	SO <sub>4</sub>	0,1268	0,0898
Al	SO <sub>4</sub>	0,0007	0,9925
H <sub>2</sub> S	Si	0,3323	0,0016*
Mn	Si	0,1731	0,0227*
Sr	Si	0,2247	0,0030*
Fe	Si	0,1869	0,0138*
Al	Si	0,0099	0,8969
Eh	pH	-0,0897	0,2352
O <sub>2</sub>	pH	-0,0790	0,3954
CO <sub>2</sub>	pH	-0,8665	<,0001*
F	pH	0,0068	0,9496
Si	pH	-0,2756	0,0003*
H <sub>2</sub> S	pH	0,0241	0,8227
Mn	pH	-0,1387	0,0584
Sr	pH	-0,3630	<,0001*
Fe	pH	-0,1685	0,0211*
Al	pH	0,1039	0,1569
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	0,0458	0,6680
F	O <sub>2</sub>	-0,2568	0,0331*
Si	O <sub>2</sub>	-0,1972	0,0331*
H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	-0,3848	0,0005*
Mn	O <sub>2</sub>	0,0614	0,5090
Sr	O <sub>2</sub>	-0,1012	0,2754
Fe	O <sub>2</sub>	0,1031	0,2667
Al	O <sub>2</sub>	-0,0171	0,8540
K	Na	0,8056	<,0001*
HCO <sub>3</sub>	Na	0,8231	<,0001*
SO <sub>4</sub>	Na	0,1096	0,1432
Cl	Na	0,7728	<,0001*
T	Na	0,2781	0,0002*
EC	Na	0,8814	<,0001*
pH	Na	-0,4008	<,0001*
Eh	Na	-0,3647	<,0001*
Eh	K	-0,2020	0,0070*
O <sub>2</sub>	K	-0,1693	0,0668
CO <sub>2</sub>	K	0,7800	<,0001*
F	K	0,2597	0,0129*
Si	K	0,3793	<,0001*
H <sub>2</sub> S	K	0,0699	0,5150
Mn	K	0,2306	0,0014*
Sr	K	0,3986	<,0001*
Fe	K	0,2138	0,0031*
Al	K	-0,0485	0,5060
SO <sub>4</sub>	HCO <sub>3</sub>	0,0797	0,2874
Cl	HCO <sub>3</sub>	0,6235	<,0001*
T	HCO <sub>3</sub>	0,0646	0,4051
EC	HCO <sub>3</sub>	0,9120	<,0001*
pH	HCO <sub>3</sub>	-0,6134	<,0001*
Eh	HCO <sub>3</sub>	-0,1038	0,1780
O <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	-0,0213	0,8188
CO <sub>2</sub>	HCO <sub>3</sub>	0,7895	<,0001*
F	HCO <sub>3</sub>	0,1767	0,0957
Si	HCO <sub>3</sub>	0,1988	0,0094*
H <sub>2</sub> S	HCO <sub>3</sub>	0,0367	0,7327
Mn	HCO <sub>3</sub>	0,1055	0,1585
Sr	HCO <sub>3</sub>	0,2901	<,0001*
Fe	HCO <sub>3</sub>	0,1943	0,0090*
Al	HCO <sub>3</sub>	-0,0595	0,4277
Mn	H <sub>2</sub> S	-0,0658	0,5402
Sr	H <sub>2</sub> S	0,0637	0,5532
Fe	H <sub>2</sub> S	-0,1858	0,0812
Al	H <sub>2</sub> S	-0,1474	0,1681
Si	F	0,2623	0,0125*
H <sub>2</sub> S	F	0,1516	0,2397
Mn	F	-0,0218	0,8372
Sr	F	0,1705	0,1061
Fe	F	-0,0283	0,7902
Al	F	0,0565	0,5946
Al	Fe	0,3114	<,0001*
O <sub>2</sub>	Eh	0,3628	<,0001*
CO <sub>2</sub>	Eh	0,0638	0,4944
F	Eh	-0,2302	0,0290*
Si	Eh	-0,0098	0,9009
H <sub>2</sub> S	Eh	-0,4387	<,0001*
Mn	Eh	-0,0795	0,2926
Sr	Eh	-0,1715	0,0225*
Fe	Eh	0,0096	0,8994
Al	Eh	0,0156	0,8363
pH	EC	-0,5372	<,0001*
Eh	EC	-0,2114	0,0047*
O <sub>2</sub>	EC	-0,0460	0,6209
CO <sub>2</sub>	EC	0,7331	<,0001*
F	EC	0,1901	0,0727
Si	EC	0,2609	0,0006*
H <sub>2</sub> S	EC	0,0735	0,4939
Mn	EC	0,1652	0,0239*
Sr	EC	0,3606	<,0001*
Fe	EC	0,2251	0,0019*
Al	EC	-0,0733	0,3185
F	CO <sub>2</sub>	0,1062	0,3888
Si	CO <sub>2</sub>	0,2966	0,0012*
H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	-0,0267	0,8312

Parametar	Parametar	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$	Parametar	Parametar	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
O <sub>2</sub>	Na	-0,1450	0,1171	Mn	CO <sub>2</sub>	0,2886	0,0014*
CO <sub>2</sub>	Na	0,6203	<,0001*	Sr	CO <sub>2</sub>	0,1665	0,0691
F	Na	0,3174	0,0022*	Fe	CO <sub>2</sub>	0,3021	0,0008*
Si	Na	0,2930	<,0001*	Al	CO <sub>2</sub>	-0,0394	0,6691
H <sub>2</sub> S	Na	0,1642	0,1242	T	Cl	0,1899	0,0137*
Mn	Na	0,2010	0,0054*	EC	Cl	0,7362	<,0001*
Sr	Na	0,3103	<,0001*	pH	Cl	-0,2847	0,0001*
Al	Na	-0,0700	0,3375	Eh	Cl	-0,3140	<,0001*
Sr	Mn	0,0480	0,5104	O <sub>2</sub>	Cl	-0,1706	0,0647
Fe	Mn	0,3804	<,0001*	CO <sub>2</sub>	Cl	0,4063	<,0001*
Al	Mn	0,0686	0,3470	F	Cl	0,1762	0,0968
Na	Mg	0,0445	0,5418	Si	Cl	0,1821	0,0175*
K	Mg	0,2370	0,0010*	H <sub>2</sub> S	Cl	0,2346	0,0269*
HCO <sub>3</sub>	Mg	0,3037	<,0001*	Mn	Cl	0,2083	0,0050*
SO <sub>4</sub>	Mg	0,1887	0,0112*	Sr	Cl	0,3347	<,0001*
Cl	Mg	0,1076	0,1506	Fe	Cl	0,1201	0,1084
T	Mg	-0,1931	0,0105*	Al	Cl	-0,0627	0,4031
EC	Mg	0,3103	<,0001*	Mg	Ca	0,3564	<,0001*
pH	Mg	-0,3634	<,0001*	Na	Ca	0,1001	0,1693
Eh	Mg	0,1652	0,0279*	K	Ca	0,3913	<,0001*
O <sub>2</sub>	Mg	0,0968	0,2971	HCO <sub>3</sub>	Ca	0,3390	<,0001*
CO <sub>2</sub>	Mg	0,2893	0,0014*	SO <sub>4</sub>	Ca	-0,0037	0,9604
F	Mg	-0,3732	0,0003*	Cl	Ca	0,1813	0,0149*
Si	Mg	-0,0217	0,7771	T	Ca	-0,2239	0,0029*
H <sub>2</sub> S	Mg	-0,1144	0,2857	EC	Ca	0,3350	<,0001*
Mn	Mg	0,1052	0,1486	pH	Ca	-0,5900	<,0001*
Sr	Mg	0,2889	<,0001*	Eh	Ca	0,1626	0,0306*
Fe	Mg	0,1451	0,0457*	O <sub>2</sub>	Ca	0,0725	0,4350
Al	Mg	-0,0213	0,7702	CO <sub>2</sub>	Ca	0,4860	<,0001*
HCO <sub>3</sub>	K	0,8190	<,0001*	F	Ca	-0,1143	0,2807
SO <sub>4</sub>	K	0,0955	0,2021	Si	Ca	0,0542	0,4792
Cl	K	0,6489	<,0001*	H <sub>2</sub> S	Ca	0,0001	0,9989
T	K	0,1489	0,0492*	Mn	Ca	-0,0271	0,7104
EC	K	0,8265	<,0001*	Sr	Ca	0,3124	<,0001*
pH	K	-0,6628	<,0001*	Al	Ca	-0,1434	0,0484*

Rezultati korelacione analize pokazuju veliki broj statistički značajnih veza između hidrohemijskih parametara. Najmanji broj korelacija ostvaren je između mikrokomponenti i gasova prema ostalim parametrima, pri čemu je aluminijum ostvario najmanji broj statistički značajnih korelacija. Međutim, posmatajući osnovne makrokomponente hemijskog sastava jasno se ističe direktna zavisnosti veza hidrokarbonata prema ostalim anjonima i katjonima (posebno Na i K). Značajne korelacione veze ostvarili su parametri EC, pH i gas ugljen-dioksid. Posmatrajući parametre koji su međusobno povezani direktnim ili inverznim vezama, stiče se opšti utisak o najznačajnijim uslovima formiranja hemijskog sastava.

Tako na primer, pomenuta veza inverzna veza pH sa Na, K, EC i Si, ukazuje na značajno rasprostranjenje ugljikiselihi Na-HCO<sub>3</sub> podzemnih voda i proces rastvaranja silikata. Inverzna korelacija temperature i kalcijuma i magnezijuma, ukazuje na rastvaranje karbonatnih minerala u hladnijim vodama, dok se mikrokomponente nalaze pod kontrolom pH i Eh uslova.

Na osnovu posmatranja oksido-redukcionih uslova, brojne korelacije ostvarene su između elemenata koje karakterišu različite hidrogeološke sisteme i uslove cirkulacije. Jasno se izdvajaju veze parametara koji izdvajaju Eh sa inverznom relacijom prema temperaturi i sadržaju gasa vodonik-sulfida, jasno ukazujući na redukcionne sisteme podzemnih voda bez kiseonika. Sa druge strane, pozitivna korelacija Eh sa kiseonikom i inverzna prema temperaturi, ukazuje na postojanje cirkulacije kroz sisteme koji su direkto izloženi atmosferi, odnosno upućuje na formiranje hemijskog sastava u uslovima plićeg zaleganja podzemnih voda. Redoks senzitivni elementi Fe, Al i Mn pokazali su određenu zavisnost prema kiselim i redukcionim uslovima.



**Slika 4.2.** Prikaz najznačajnijih korelacija osnovnih fizičko hemijskih parametara, makrokomponenti i određenih mikrokomponenti.

### 4.3. Interpretacija osnovnog hemijskog sastava voda – osnovne hidrohemijske facije

Utvrdjena heterogenost hidrohemijskih uslova zahteva pristup koji će objediniti karakteristične uslove, odnosno podzemne vode koje imaju sličnu hidrogeohemijsku evoluciju. Hidrohemijska karakterizacija osnovnih komponenti hemijskog sastava podzemnih voda u hidrogeološkim sistemima često se vrši primenom koncepta hidrohemijskih facija, odnosno izdvajanjem dominantnih katjona i anjona koji odražavaju tip vode (Piper 1944). U okviru ovog pristupa, hemijski sastav se deli prema kategorijama koje odražavaju efekte osnovnih hemijskih procesa koji se dešavaju između minerala i podzemnih voda (Chaudhuri and Ale 2013, Nisi et al. 2015).

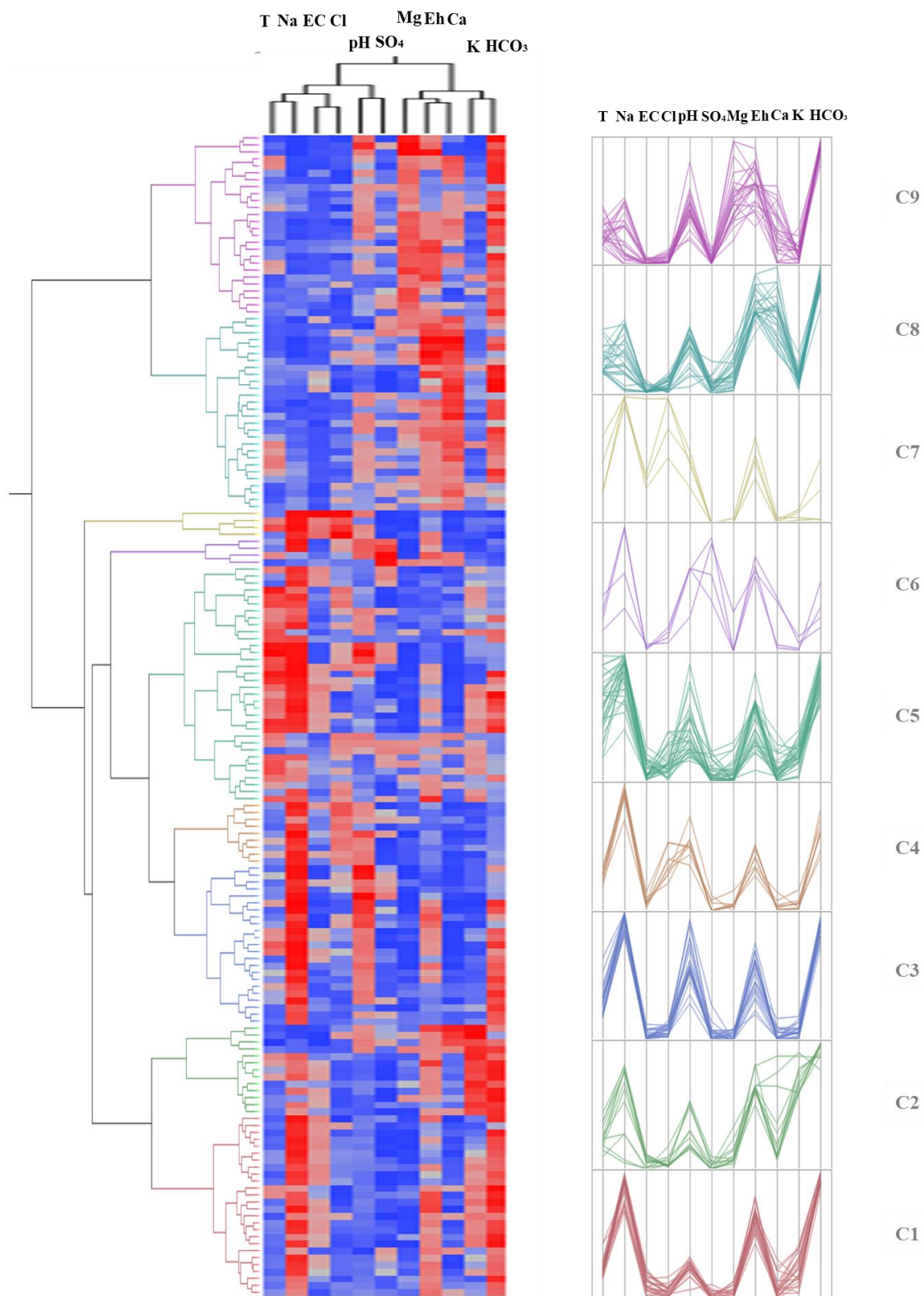
Izdvajanje osnovnih regionalnih hidrohemijskih facija podzemnih voda Srbije zasniva se na pronalaženju složenih veza između fizičko-hemijskih osobina i komponenti osnovnog hemijskog sastava primenom multivarijantnog pristupa. Primenjeni pristup delom predstavlja alternativu upotrebe tradicionalnog trilinearnog dijagrama predloženog od strane Pipera (1944) i složenog kvadratnog Durovog dijagrama (Durov 1948). Ulazni podaci multivarijantne analize izraženi su u % ekvivalentima, odnosno u istom obliku kao podaci koji se razmatraju na pomenutim dijagramima.

#### 4.3.1. Izdvajanje regionalnih hidrogeohemijskih facija

Sprovođenje analize osnovnog hemijskog sastava podrazumevalo je primenu *two-way* HCA analize sa osnovnim anjonima i katjonima kao ulaznim komponentama (% ekvivalenta  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ), ali i fizičko-hemijskim parametrima merenim na terenu (T, pH, Eh, EC - specifična električna provodljivost). Na ovaj način grupisane su hidrohemijske facije koje se nalaze u sličnim hidrogeohemijskim uslovima i koje su rezultat zajedničkih osnovnih hidrogeoloških faktora na regionalnom nivou.

Rezultat sprovedene multivarijantne analize predstavljen je *two-way* dendogramom, na kom su prikazani grupisani uzorci sa jedne strane i varijable fizičko-hemijskih karakteristika sa druge strane (Slika 4.3.). Izdvajanje klastera izvršeno je u zavisnosti od zajedničkih hidrohemijskih uslova predstavljenih specifičnom kombinacijom ulaznih parametara, što se vidi na *heatmap* dijagramu u okviru kojeg se lakše otkrivaju slični obrasci multivarijantnih podataka. Doprinos pojedinačnih parametara prikazan je u vidu obojenih kvadratnih polja na *heatmap* dijagramu. Gradijentna skala sa prelazom boje od plave do crvene prikazuje raspon od najnižih (plava boja) do najviših vrednosti (crvena boja) posmatranih parametara. Na ovaj način se jasno ističu slične hidrohemijske asocijacije čime se omogućava precizno izdvajanje klastera.

Uporednom analizom dendograma i *heatmap* dijagrama izdvojene su dve velike grupe podzemnih voda sa 9 podgrupa odnosno klastera. Vrednost CCC kriterijuma za 9 grupa iznosi 11,84 čime je ispunjen uslov za odabir značajnog broja grupa. Formirane dve velike grupe koje sadrže klastera (1) C1-C7 i (2) C8, C9 povezane su na velikoj udaljenosti, što ukazuje na postojanje hidrogeohemijskih razlika među ovim grupama.



**Slika 4.3.** Two-way dendrogram analiziranih podzemnih voda sa prikazom dijagrama paralelnih koordinata izdvojenih klastera podzemnih voda.

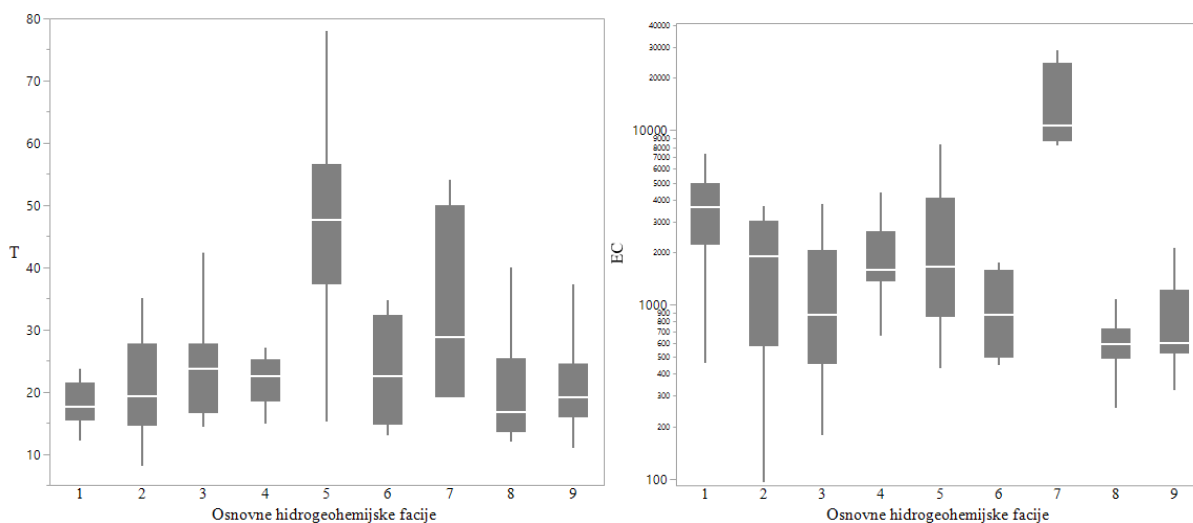
Zajedničke hidrohemijske osobine unutar svakog od izdvojenih klastera prikazane su na dijagramima paralelnih koordinata (Barkow et al. 2006, Cheng et al. 2007) (slika 4.3 - desno). Na ovim dijagramima se uočava sličnost hemijskog sastava i fizičko-hemijskih parametara grupisanih uzoraka čija interpretacija ukazuje na osnovne procese formiranja hemijskog sastava unutar grupe, a poređenjem profila uočavaju se razlike između izdvojenih klastera.

U cilju utvrđivanja značajnih statističkih razlika ulaznih parametara u izdvojenim klasterima podzemnih voda, primenjena je K-W analiza varijanse (Tabela 4.4.).

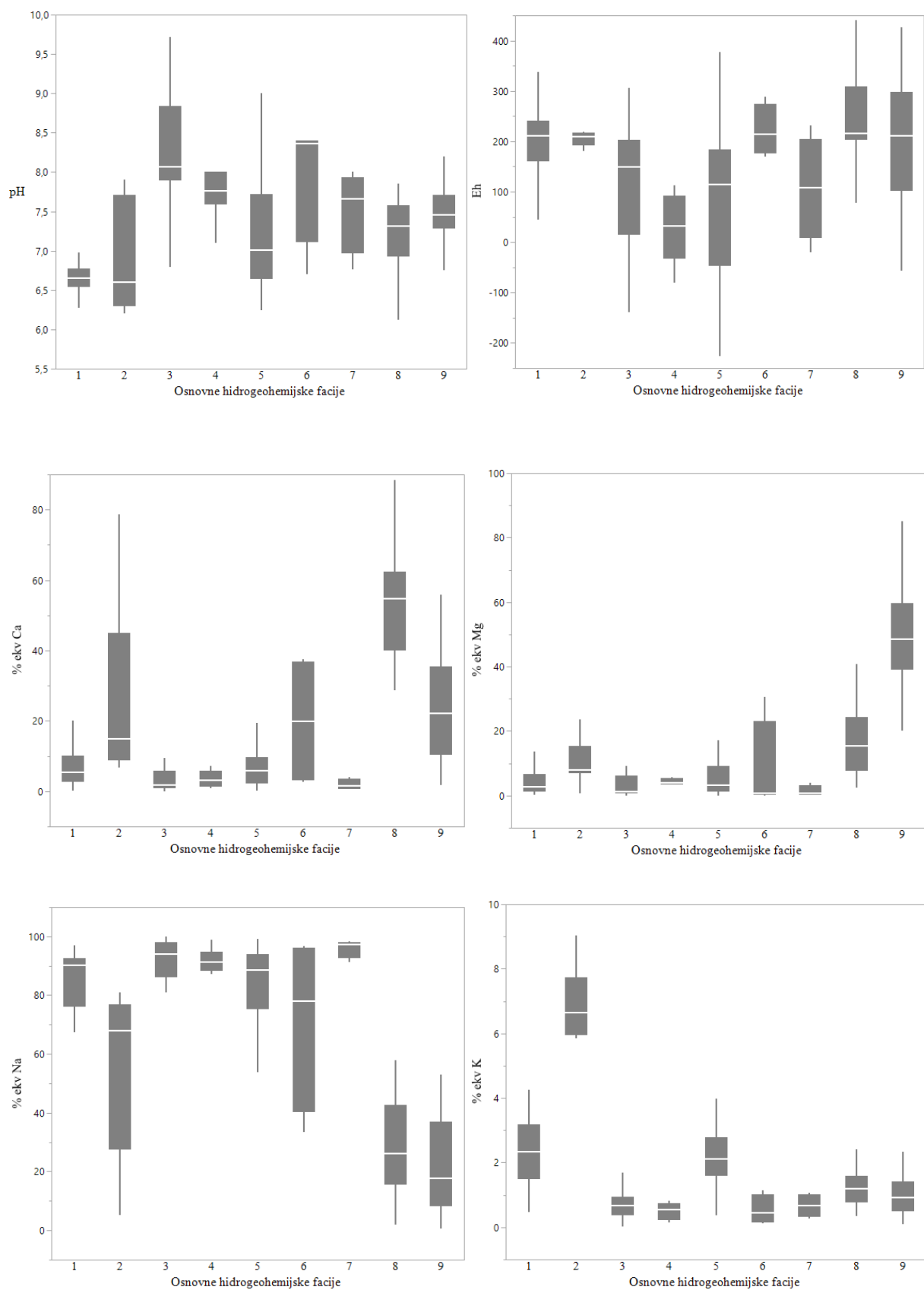
**Tabela 4.4.** Rezultati Kruskal-Wallis analize varijanse ulaznih parametra Q-mode HCA analize u odnosu na izdvojene hidrogeohemijske facije.

Parametar	ChiSquare	Prob>ChiSq
T	64,3915	<,0001*
EC	64,5481	<,0001*
pH	71,4011	<,0001*
Eh	60,1953	<,0001*
Ca	67,0077	<,0001*
Mg	52,3681	<,0001*
Na	102,5513	<,0001*
K	93,3964	<,0001*
HCO3	57,7638	<,0001*
SO4	19,5969	0,0120*
Cl	86,0676	<,0001*

Na osnovu rezultata K-W testa, uočava se da svi analizirani parametri pokazuju značajne statističke razlike u izdvojenim hidrogeohemijskim facijama ( $p < 0.05$ ). Post-hoc analizom značajnosti razlika mogu se konstatovati različiti hidrogeohemijski uslovi formiranja ispitivanih podzemnih voda (Slika 4.4.).

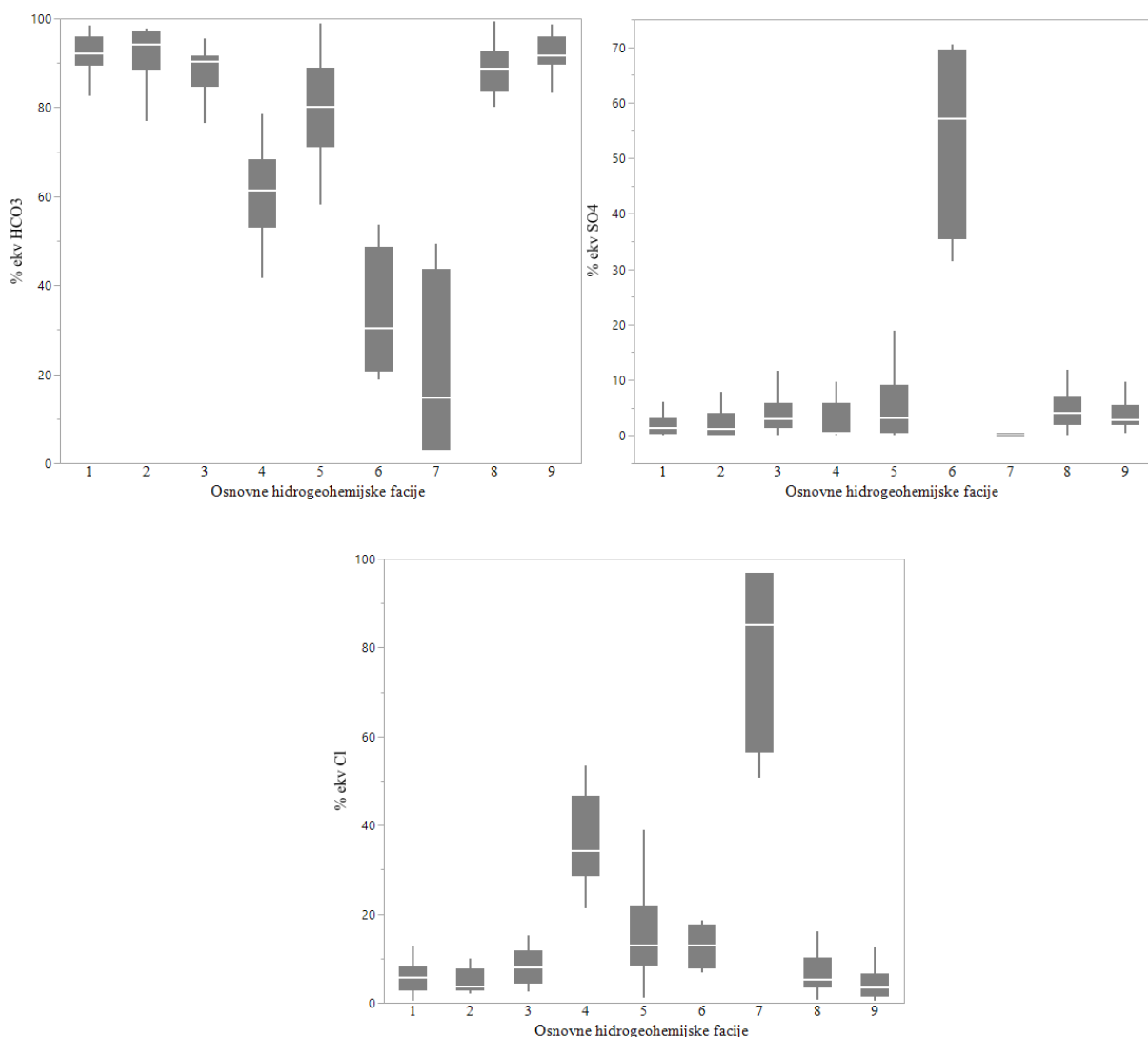


**Slika 4.4.** Distribucija hidrohemijskih (%ekv) i fizičko-hemijskih parametara T(°C), EC (µS/cm), pH i Eh (mV) u ispitivanim grupama podzemnih voda.



**Slika 4.4.** Distribucija hidrohemijskih (%ekv) i fizičko-hemijskih parametara T(°C), EC (μS/cm), pH i Eh (mV) u ispitivanim grupama podzemnih voda. (nastavak slike)



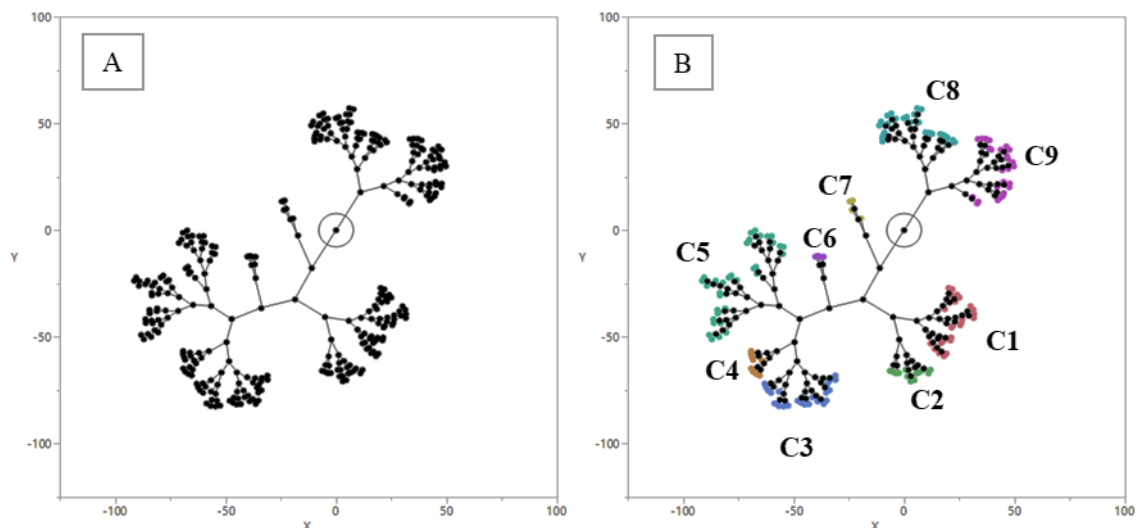


**Slika 4.4.** Distribucija hidrohemijskih (%ekv) i fizičko-hemijskih parametara  $T(^{\circ}C)$ ,  $EC (\mu S/cm)$ ,  $pH$  i  $Eh (mV)$  u ispitivanim grupama podzemnih voda (nastavak slike).

Nakon što je utvrđeno da se klasteri međusobno statistički razlikuju, pristupilo se grafičkoj vizualizaciji rezultata HCA analize. Pored dendograma i *heatmap* dijagrama, u cilju detaljne analize i sagledavanja međusobnih odnosa klastera i uzoraka, rezultati HCA predstavljeni su na konstelacijskom dijagramu (Slika 4.5.)

Konstelacijski dijagrami predstavljaju dvodimenzionalni, x-y prikaz dendograma sprovedene HCA analize gde je svaki uzorak prikazan kao krajnja tačka, i svaki novi klaster predstavljen je novom tačkom dok linije koje ih povezuju pokazuju pripadnost klasterima (Santamaría et al. 2008). Dužina linije predstavlja udaljenost između klastera. Slika 4.4.A predstavlja dijagram bez izdvojenih grupa, dok su na slici 4.4.B. klasteri C1-C9 prikazani različitim bojama.

Jasno izdvajanje C8 (najveći sadržaj %ekv Ca) i C9 (najveći sadržaj %ekv Mg) od ostalih klastera na konstelacijskom dijagramu indicuje različitu hidrogeoheemijsku evoluciju i formiranje hemijskog sastava od široko rasprostranjene Na-grupe voda. Formiranje Ca- i Mg- grupe voda može da ukaže na formiranje hemijskog sastava u karbonatnim ili bazičnim i ultrabazičnim stenama.

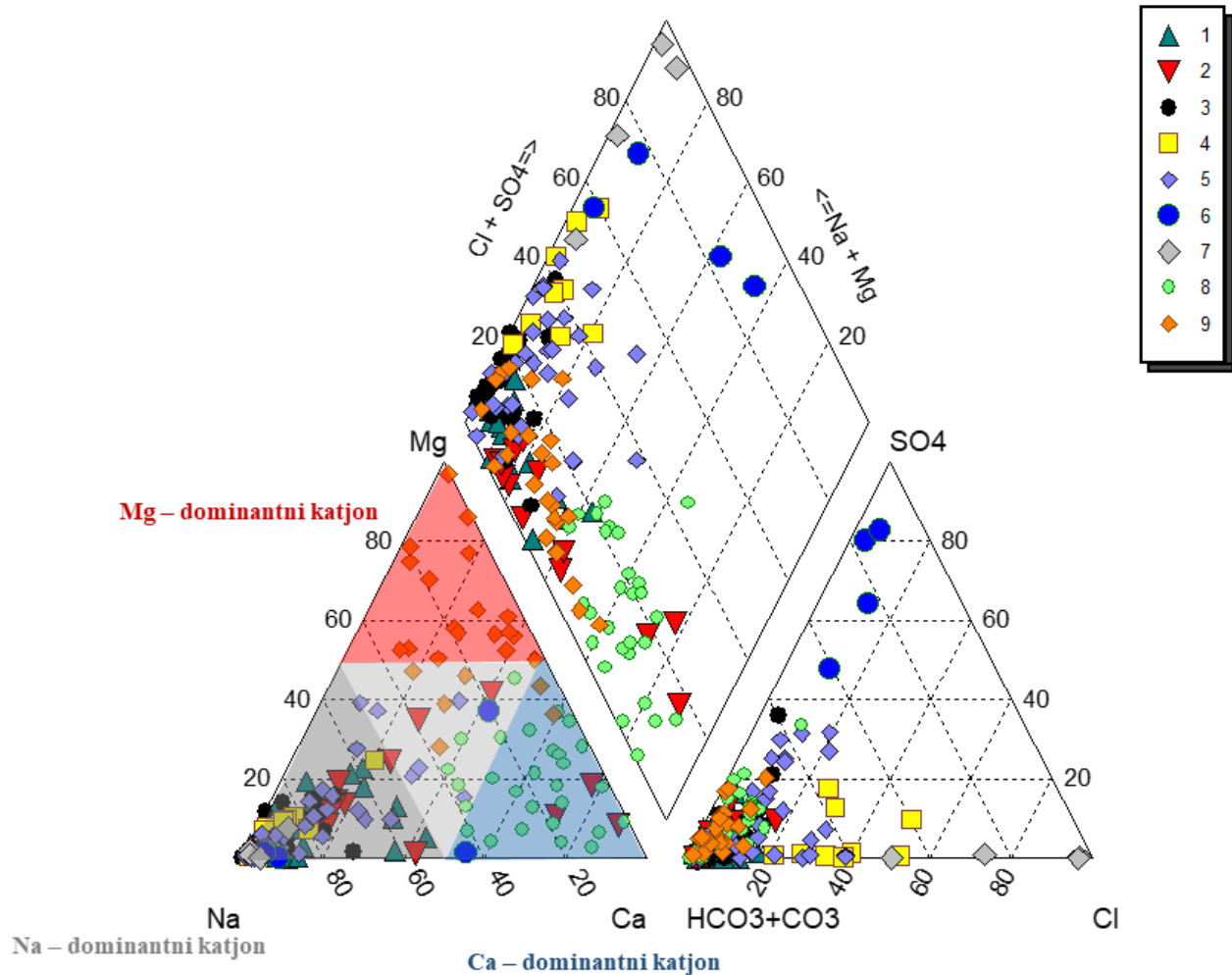


**Slika 4.5.** Konstelacijski dijagram HCA analize osnovnih hemijskih parametara.

### 4.3.2. Osnovne hidrogeohemijske facije

Osnovne hidrogeohemijske facije izdvojene su prema procentualnoj zastupljenosti osnovnih katjona i anjona. Hidrogeohemijske indikacije uslova cirkulacije predstavljene su karakterističnim fizičko-hemijskim uslovima u izdvojenim klasterima C1-C9. Prisustvo različitih tipova podzemnih voda se može uočiti na trilinearnom Pajperovom dijagramu gde su prikazani izdvojeni klasteri (Slika 4.6.).

Posmatrajući procentualno učešće zastupljenih jona, osnovna podela podzemnih voda razvrstava uzorke prema dominantnim katjonima u 3 osnovne hidrohemije, sa Na-, Ca-, i Mg-dominantnim katjonom. Izvršeno je jasno odvajanje voda natrijumskog tipa (C1-C7) od voda u okviru kojih dominiraju joni kalcijuma (C8) i magnezijuma (C9). Posmatrajući procentualno učešće anjona, vode su uglavnom dominantno hidrokarbonatnog tipa, dok se u okviru grupe natrijumskih voda kod pojedinih facija javljaju i drugi dominantni anjoni ( $\text{SO}_4$  i Cl).

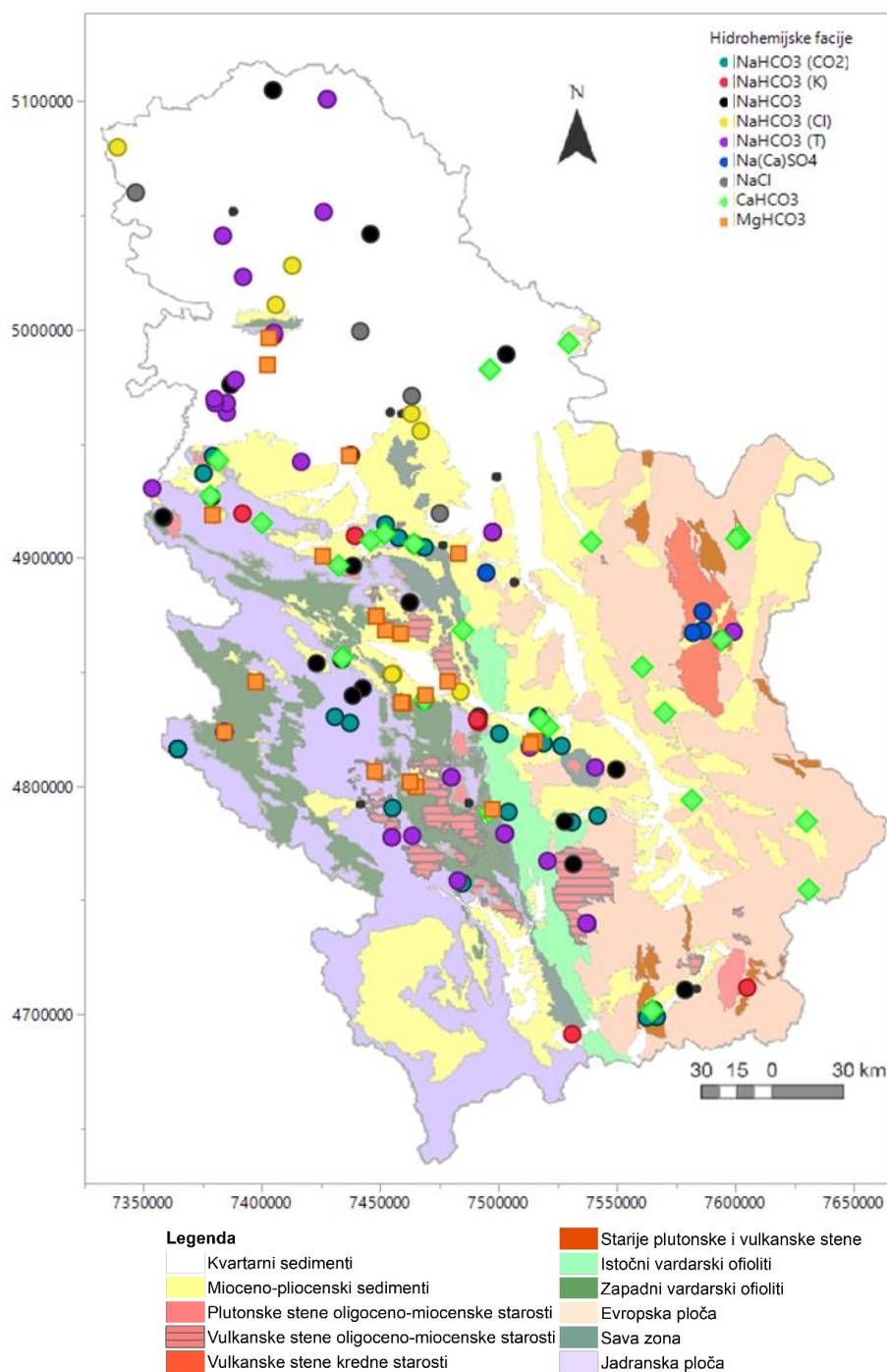


**Slika 4.6.** Pajperov dijagram osnovnog sastava podzemnih voda.

Grupa podzemnih voda u kojima Na predstavlja dominantni katjon sadrži 7 hidrohemijski različitih facija, u kojima su zastupljeni složeni tipovi voda i različite fizičko-hemijske karakteristike. Podzemne vode sa dominantnim Ca i Mg katjonima, predstavljaju relativno homogene grupe sa sličnim fizičko-hemijskim parametrima u okviru uzoraka (Tabela 4.5). Kako bi se izvršila karakterizacija izdvojenih hidrohemijskih facija u tabeli 4.5. prikazan je deskriptivni statistički opis razmatranih parametara, a njihov prostorni položaj prikazan je na slici 4.9. U cilju razlikovanja, pre svega Na-facija, pored osnovnog tipa vode, svaka facija nosi i oznaku neke od hidrohemijskih karakteristika po kojoj je karakteristična, npr. Na-HCO<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>), NaHCO<sub>3</sub>(T) i sl. (Slika 4.7.).

**Tabela 4.5.** Prikaz osnovnih statističkih parametara komponenti hemijskog sastava i fizičko-hemijskih parametara izdvojenih hidrohemijskih facija.

Parametar	Klaster→	Na-facija						Ca-facija	Mg-facija	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Broj uzoraka	26	13	23	9	34	4	4	28	26
T (°C)	Min	12,2	8,0	14,3	14,9	15,2	13,0	19,0	12,0	11,0
	Max	34,6	35,0	51,0	27,0	77,9	34,7	54,0	40,0	37,2
	Median	17,5	19,2	23,6	22,4	47,7	22,5	28,7	16,8	19,0
EC (µS/cm)	Min	460,0	95,0	177,0	658,0	433,0	447,0	8210,0	253,0	320,0
	Max	7300	3650	3780	4380	8240	1730	28925	3050	2100
	Median	3640	1900	870	1580	1649	869	10665	594	600
pH	Min	5,8	6,2	6,8	7,1	6,2	6,7	6,8	5,8	6,4
	Max	7,0	7,9	9,7	8,8	9,6	8,4	8,0	7,9	9,1
	Median	6,7	6,6	8,1	7,8	7,0	8,4	7,7	7,3	7,5
Eh (mV)	Min	44,0	102,0	-139,0	-80,0	-226,0	170,0	-20,0	78,5	-56,2
	Max	338,0	353,0	305,3	113,0	377,0	288,0	232,0	441,2	426,5
	Median	210,5	210,0	149,0	32,0	115,0	214,3	107,2	216,0	211,0
Ca (mg/L)	Min	5,9	10,0	0,0	8,8	1,4	4,0	26,8	22,3	3,0
	Max	248,5	217,4	110,2	66,0	153,0	290,6	156,1	731,5	67,0
	Median	76,2	90,2	11,4	20,7	40,5	44,4	74,1	79,5	43,1
Mg (mg/L)	Min	0,7	0,9	0,0	0,9	0,1	0,1	2,4	5,5	19,8
	Max	103,3	174,3	44,6	47,4	75,4	154,6	93,4	115,0	199,8
	Median	21,6	49,9	6,7	23,0	17,9	0,9	40,8	14,8	51,1
Na (mg/L)	Min	64,1	1,6	36,7	125,0	66,3	74,0	1984,8	1,5	0,6
	Max	2555,3	722,3	830,2	891,4	2145,0	160,0	6647,0	188,0	132,8
	Median	824,8	299,0	149,7	377,4	243,5	92,5	2060,4	21,4	18,5
K (mg/L)	Min	2,5	1,0	0,0	1,4	1,6	0,2	17,2	0,6	0,1
	Max	88,9	89,0	19,6	5,1	113,0	9,2	40,0	15,7	13,3
	Median	33,6	53,0	2,9	3,8	9,7	0,9	30,8	1,7	1,4
HCO <sub>3</sub> (mg/L)	Min	272,1	38,2	97,0	280,0	123,1	48,8	183,0	109,0	231,8
	Max	6588,0	2611,0	1891,0	1378,6	5221,6	326,4	2921,5	2623,0	1110,2
	Median	2385,5	1415,2	439,2	712,8	870,1	79,4	1037,0	355,0	395,0
SO <sub>4</sub> (mg/L)	Min	0,9	1,0	1,0	0,4	1,2	84,3	0,5	0,8	2,1
	Max	424,3	89,0	157,9	196,6	970,0	1298,0	45,1	240,0	145,0
	Median	35,8	7,5	13,4	10,1	48,5	218,4	9,1	20,8	16,8
Cl (mg/L)	Min	7,1	1,0	2,0	85,0	13,3	14,9	1737,1	5,7	0,9
	Max	354,5	57,4	150,3	794,1	553,0	48,2	10209,0	50,2	59,6
	Median	67,4	32,3	20,0	217,7	80,5	18,8	2940,8	14,5	7,1



**Slika 4.7.** Prostorni raspored izdvojenih facija podzemnih voda (Šematizovana geološka karta Srbije, na osnovu OGK SFRJ, i prema tektonskoj podeli Schmid et al. 2008) (modifikovano – Mladenović 2015)

**Klaster 1 - Na-HCO<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>)** Najvažnije karakteristike ove grupe predstavljene su visokim koncentracijama Na, visokim mineralizacijama (parametar EC kao pokazatelj mineralizacije) i najnižim pH vrednostima od svih razmatranih grupa. Hemijski sastav ovih podzemnih voda se znatno razlikuje od ostalih klastera jer poseduje značajnu osobenost u pogledu gasnog sastava, odlikuje se prisustvom gasa ugljen-dioksida u sadržaju od 271 do 2376 mg/L. Fizičko-hemijske karakteristike ovih voda su najverovatnije posledica procesa koji se dešavaju u zonama dubokih regionalnih rasednih zona odgovornih za velike količine CO<sub>2</sub>. Hidrohemijske facije ugljikoselih podzemnih voda prostorno prate distribuciju magmatskih i

metamorfnih stena u oblastima sučeljavanja regionalnih geotektonskih jedinica, posebno u Vardarskoj zoni (Marinković et al. 2013).

**Klaster 2 – Na-HCO<sub>3</sub> (K)** – Hidrohemijska facija Na-HCO<sub>3</sub> (K) slična je Na-HCO<sub>3</sub> (CO<sub>2</sub>) vodama po fizičko-hemijskim karakteristikama (Tabela 4.5.), ali je odlikuju niže mineralizacije (parametar EC). Vode iz grupe Na-HCO<sub>3</sub> (K) karakterišu se nižim pH vrednostima, dok visoki oksidacioni uslovi (Eh, Tabela 4.5) ukazuju na kontakt vode sa atmosferom. Takođe, u pogledu gasnog sastava zastupljene su povišene koncentracije ugljen-dioksida. Karakteristična osobina ovih voda, koja ih je izdvojila u jedinstven klaster je procentualna zastupljenost jona kalijuma u katjonskom sastavu.

**Klaster 3 - Na-HCO<sub>3</sub> (↑pH)**– Na dijagramu paralelnih koordinata (slika 4.3), jasno se ističe ujednačenost hidrohemijskih parametara za klaster C3. Vode se odlikuju nižim sadržajem rastvorenih mineralnih materija i izraženim sadržajem natrijuma i hidrokarbonata. Kada su u pitanju fizičko-hemijski parametar i, vode se karakterišu visokim pH vrednostima i povišenim i visokim temperaturama (do 51 °C). Vrednosti oksido-redukcionog potencijala (Eh, Tabela 4.5) ukazuju na prelazne uslove, od redukcionih ka oksidacionim uslovima. Pojave koje pripadaju ovoj grupi potiču iz izdani formiranih u vulkanitima i u manjim hidrogeološkim basenima.

**Klaster 4 - Na-HCO<sub>3</sub>-Cl** – Povišena električna provodljivost (EC, Tabela 4.5.) i redukcionni uslovi podzemnih voda (Eh: median 32 mV, Tabela 4.5.) ovog klastera ukazuju na duže vreme zadržavanja podzemnih voda u izdani, kao i na manji uticaj atmosferskih uslova pri isticanju. Glavna karakteristika ove hidrohemijske facije je povišeno procentualno učešće hlorida u ukupnom anjonskom sastavu. Podzemne vode ove grupe uglavnom potiču iz sedimentnih basena kontinentalnog do marinskog porekla, u okviru kojih se obogaćuju Cl jonima.

**Klaster 5 - Na-HCO<sub>3</sub> (T)** – Ova grupa predstavljena je složenim katjansko-anjonskim sastavom gde su dominantni joni predstavljeni natrijumom i hidrokarbonatima, uz prisustvo hlorida i sulfata (Tabela 4.5.). Osnovna karakteristika ovih voda je visoka temperatura (median 47.7 °C, Tabela 4.5.) i povišene koncentracijama silicijuma. U pitanju su vode neutralnih do baznih pH uslova sa redukcionim do prelaznim oksido-redukcionim uslovima.

**Klaster 6 - Na(Ca)-SO<sub>4</sub>** – Ovu hidrohemijsku grupu karakteriše Na(Ca)-SO<sub>4</sub> tip voda, povišenih temperatura i visokih pH vrednosti, uz oksidacione uslove koji vladaju u izdani, ili nastaju prilikom isticanja podzemnih voda (Tabela 4.5.). Prostorno su vezane za Timočki erupivni kompleks i cirkulaciju vode kroz vulkanske stene.

**Klaster 7 - Na-Cl** - predstavlja grupu podzemnih voda sa visokim vrednostima EC (do 28 925 mg/L) i visokim temperaturama (median 28.7 °C, Tabela 4.5.). Hemijski sastav podzemnih voda formiran je u okviru dubljih vodonosnih slojeva Panonskog basena, gde su duže vreme zadržavanja i redukcionni uslovi doveli do povećanih koncentracija rastvorenih materija sa izraženim procesima jonske izmene.

**Klaster 8 - Ca-HCO<sub>3</sub>** – Kalcijumska hidrohemijska facija genetski je vezana za rastvaranje karbonatnih minerala. U najvećem broju pojava, relativno niska mineralizacija (EC: median 594 µS/cm, Tabela 4.5.), neutralne pH vrednosti i ustanovljeni oksidacioni uslovi, ukazuju da u ovim hidrogeološkim sistemima funkcionišu slični mehanizmi formiranja, cirkulacije i/ili isticanja podzemnih voda, što se pre svega ogleda kroz relativno brzu vodozmenu ili mešanje podzemnih voda iz izdani koje su u kontaktu sa atmosferom.

**Klaster 9 - Mg-HCO<sub>3</sub>** Magnezijumska hidrohemijaska facija izdvojena je prema značajnom procentualnom udelu Mg katjona. Poreklo hemijskog sastava genetski je najvećim delom vezano za interakciju voda sa magnezijumskim alumosilikatima, na šta dodatno ukazuju povišene koncentracije aluminijuma u ovoj grupi voda (do 363 µg/L), dok su aktivna vodozamena ili procesi mešanja indikovani visokim vrednostima oksido-redukcionog potencijala (Eh: median 211 mV, Tabela 4.5.).

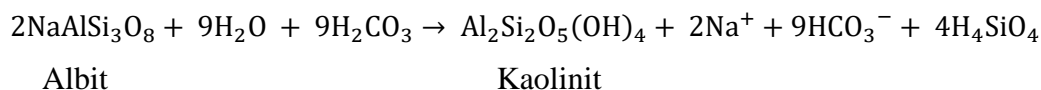
### 4.3.3. Pregled osnovnih hidrogeohemijskih procesa koji utiču na hemijski sastav podzemnih voda

Pošto je natrijum dominantni katjon u velikom broju pojava razmatranih podzemnih voda, neophodno je razmotriti njegovo poreklo kako bi se razumelo postojanje 7 hidrohemijaskih Na-facija. Poreklo koncentracija natrijuma može biti iz različitih procesa u podzemnim vodama od kojih su najznačajniji procesi vezani za rastvaranje minerala – halita i silikatnih minerala, kao i procesi jonske izmene. Zastupljenost natrijuma u karbonatnim stena nije značajna, tako da se ove stene ne razmatraju kao značajni izvori Na.

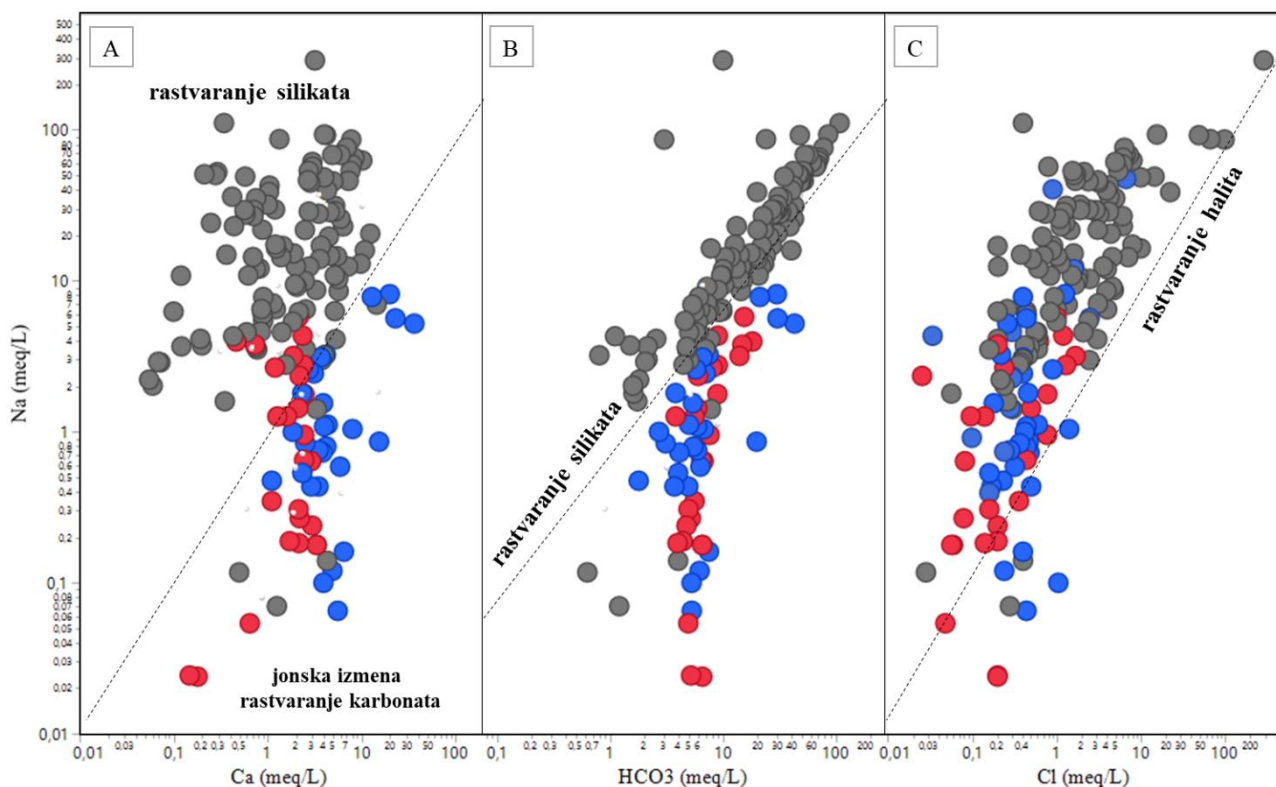
Generalno, kada je rastvaranje halita istaknuto kao dominantno poreklo Na u podzemnim vodama, molarni odnos ova dva elementa jednak je jedinici. Većina uzoraka je pokazala odnos Na/Cl veći od 1 ili manji od 1, sa prosečnim molarnim odnosom koji se nalazi oko vrednosti 7. Na slici 4.6C većina uzoraka se nalazi iznad ili ispod referentne linije rastvaranja halita, bez ustanovljenog trenda, što ukazuje da halit nije dominantni izvor natrijuma u najvećem broju anaiziranih uzoraka. Međutim, sagledavanjem molarnih odnosa ovih jona, mineralizacije i blizine referentne linije rastvaranja halita, može se reći da postoji određeni broj pojava u okviru kojih je ovaj proces značajan za formiranje hemijskog sastava.

Dominantni proces odgovoran za poreklo jona natrijuma u podzemnim vodama predstavljen je rastvaranjem silikatnih minerala (slika 4.8A i B). Dijagrami pokazuju da se povećavanje jona natrijuma dešava istovremeno sa povećanjem koncentracije hidrokarbonata, odnosno da većina uzoraka prati referentnu liniju ovog procesa (slika 4.8A). U manjem broju pojava, prisutne su koncentracije Na koje genetski nisu vezane za ovaj proces, a razlog za to treba tražiti u procesima mešanja podzemnih voda različitog porekla, procesima jonske izmene, ali i dominantnog rastvaranja minerala koje ne sadrže ovu makrokomponentu.

Učešće silikatnih minerala u hidrogeohemijskim procesima doprinosi oslobađanju jona natrijuma, ali i kalijuma u podzemne vode. Ovakvo poreklo osnovnih jona najčešće se povezuje sa formiranjem hemijskog sastava podzemnih voda u hidrogeološkim sistemima formiranim u magmatskim stenama, u okviru kojih hidroliza plagioklasa (posebno albita) ima značajnu ulogu:



Važni silikatni minerali značajni za oslobađanje Na i K jona u podzemnu vodu predstavljeni su nefelinom (NaKAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), sodalitom (Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>), žadeitom (NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), glaukofanom (Na<sub>2</sub>(Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>)Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>) i mineralima iz grupe zeolita, kao što je natrolit (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>·2H<sub>2</sub>O), zatim K-feldspatima (ortoklas i mikroklin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), biotitom (K(Mg,Fe)<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(F,OH)<sub>2</sub>), muskovitom KAl<sub>2</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(F,OH)<sub>2</sub>, u manjoj meri leucitom (KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (Mathess 1982).



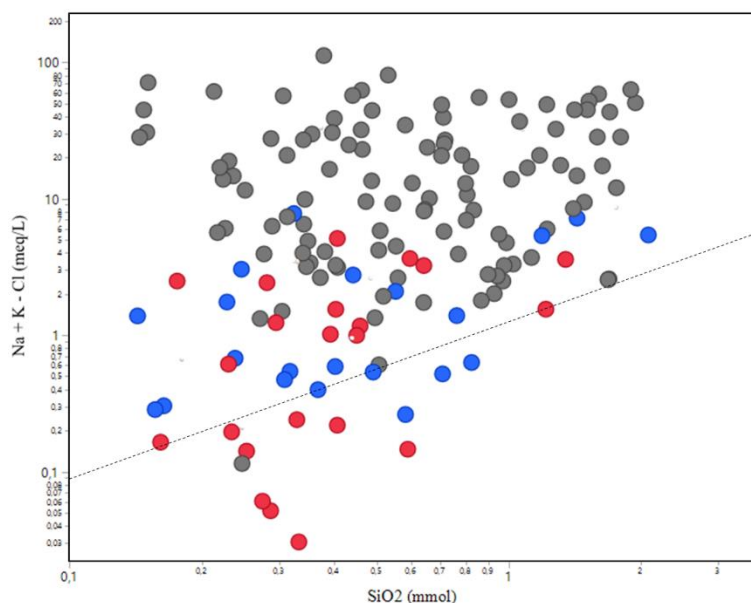
**Slika 4.8.** Dijagrami međusobnih odnosa Na u odnosu na Ca, HCO<sub>3</sub> i Cl.

U magmatskim stenama ograničena mogućnost odvijanja reakcija naglašena je činjenicom da se cirkulacija podzemnih voda pretežno vrši kroz pukotine, što u izdanima sa relativno malom dubinom zaleganja uzrokuje kratko vreme zadržavanja vode i male površine kontakta sa stenama. Podzemne vode magmatskih stena, generalno, sadrže niske koncentracije rastvorenih materija, zbog otežanog rastvaranja minerala, tj. velike hemijske stabilnosti silikatinih minerala, a karakteriše ih povišeni sadržaj silicijum dioksida (Hem 1989). U anjonskom sastavu dominiraju hidrokarbonatni joni, a zavisnosti od prisustva alkalnih silikata i alumosilikata vode su natrijumske, ali u prisustvu zemnoalkalnih minerala mogu da sadrže i jone Ca i Mg. Podzemne vode metamorfni i sedimentnih stena imaju slične hemijske karakteristike sa podzemnim vodama iz magmatskih stena sa kojima su genetski povezane.

Najintenzivnije razlaganje silikata se odvija u kiseljoj sredini i zato ove reakcije imaju efekat pH bufera. Ugljena kiselina je najvažniji izvor protona i tokom površinskog raspadanja silikata dolazi do stvaranja hidrokarbonata. Naposljetku, može se zapaziti da se kao nerastvorljivi ostaci ovog procesa formiraju sekundarni minerali kao što su gline (ilit, kaolinit i montmorionit) i Fe- i Al-oksidi. Značajna karakteristika ovog procesa je ta što se sastav rastvora razlikuje od sastava minerala (inkongruentno rastvaranje) (Matthess 1982). Pri ovim reakcijama se ili povećava koncentracija OH<sup>-</sup> (hidroliza po anjonu) ili uvećava koncentracija H<sup>+</sup> jona (hidroliza po katjonu). Inkongruentno rastvaranje silikata vodi ka smanjenju brzine razlaganja, jer novonastali glinoviti minerali sprečavaju dalje oslobađanje jona iz minerala. U prisustvu ugljen-dioksida nastaju hidrokarbonati (OH<sup>-</sup> + CO<sub>2</sub> ↔ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pri čemu se produžava reakcija hidrolize primarnog minerala, a voda postaje hidrokarbonatno-natrijumska.

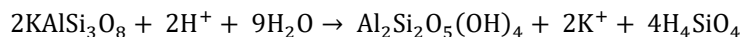
Pri rastvaranju silikatnih minerala dolazi do oslobađanja silicijuma u vodu, a kao indikator ovog procesa moguće je posmatrati sumu koncentracija Na i K, umanjenu za ekvivalentnu vrednost hlorida u odnosu na rastvoreni silicijum-dioksid SiO<sub>2(aq)</sub> (Slika 4.9.). Oduzimanjem hlorida od razmatranih katjona isključuje se deo sastava koji je genetski vezan za rastvaranje halita. Na ovaj način se razmatra samo uticaj rastvaranja silikatnih minerala (prvenstveno albita za Na, i biotita i K feldspata za K).



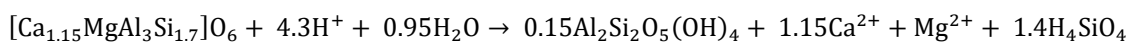


**Slika 4.9.** Uticaj rastvaranja silikata na hemijski sastav podzemnih voda.

Posmatrajući položaj analiziranih podzemnih voda u odnosu na referentnu liniju rastvaranja silikata, ustanovljeno je da se u hemijskom sastavu nalaze značajna obogaćenja katjonima Na i K, čime se ukazuje na moguće procese katjonske izmene koji se odvijaju u prisustvu minerala glina. U manjem broju pojava, koje se nalaze ispod referentne linije, ustanovljene su veće koncentracije SiO<sub>2</sub> (mmol/L) u odnosu na Na+K-Cl (meq/L). Na ovaj način ustanovljeno je da se višak silicijuma u rastvoru nalazi kao posledica rastvaranja feromagnezijumskih silikatnih minerala olivina, piroksena ili amfibola.

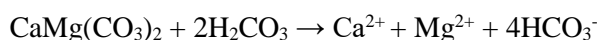


K-feldspat



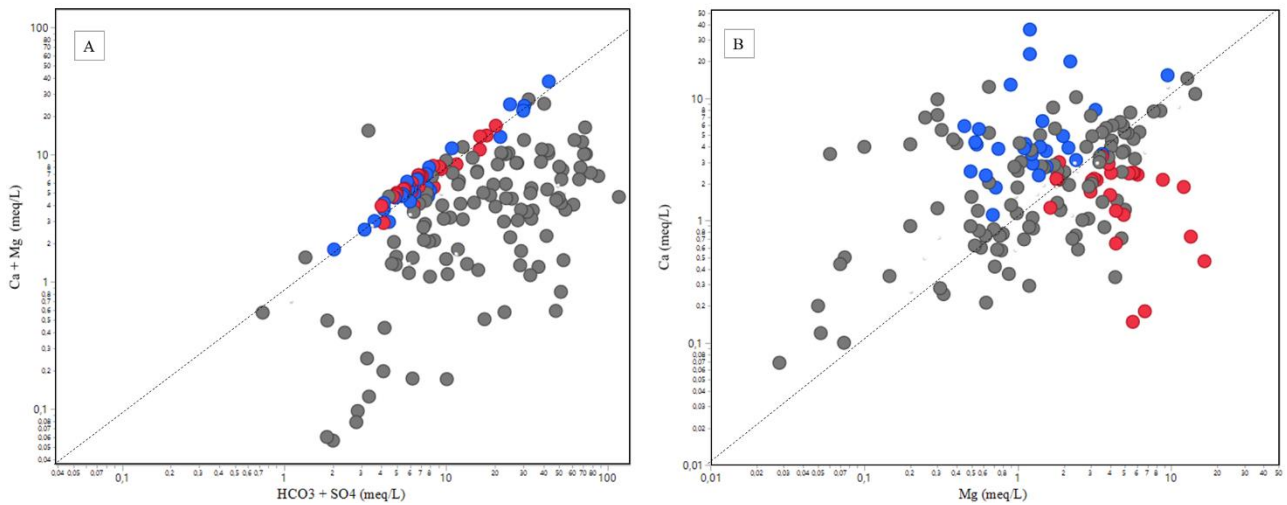
Piroksen

Iako je ustanovljeno da se prilikom rastvaranja silikatnih minerala u rastvor osim natrijuma oslobađaju i joni kalcijuma i magnezijuma, poreklo ovih jona se takođe vezuje za rastvaranje karbonatnih minerala, prevenstveno kalcita i dolomita. U većini sedimentnih, metamorfni i magmatskih stena, podzemna voda je u kontaktu sa karbonatnim mineralima (Freeze and Cherry 1979), a oslobađanje Ca i Mg jona u podzemne vode se može opisati reakcijama rastvaranja kalcita i dolomita u prisustvu CO<sub>2</sub>:



U hemijskom sastavu podzemnih voda formiranih u krečnjacima preovlađuju hidrokarbonati i joni kalcijuma. U zavisnosti od prisustva minerala dolomita u podzemnim vodama, mogu se naći joni magnezijuma. U cilju izdvajanja podzemnih voda u kojima je dominantni proces formiranja hemijskog sastava rastvaranje karbonata, konstruisan je dijagram sume Ca i Mg u odnosu na sumu HCO<sub>3</sub> i SO<sub>4</sub> (meq/L) (Slika 4.10A). Za podzemne vode koje prate referentnu liniju rastvaranja karbonata (slika 4.10A), može se pretpostaviti da je formiranje hemijskog sastava posledica

rastvaranja kalcita, dolomita i gipsa, dok se odstupanje ispod referentne linije povezuje sa rastvaranjem silikata i procesima jonske izmene.



**Slika 4.10.** Uticaj rastvaranja karbonata na hemijski sastav podzemnih voda.

Na dijagramu 4.8A se može primetiti da najveći deo analiziranih pojava, koje su izdvojene kao Ca- i Mg-hidrohemijske facije (klasteri 8 i 9), prati referentnu liniju, čime se potvrđuje da je osnovno poreklo hemijskog sastava povezano sa rastvaranjem karbonata. Na slici 4.8B je prikazan odnos jona Ca i Mg. Hemijski sastav podzemnih voda formiranih u dolomitima ima približno jednake koncentracije Ca i Mg i takve pojave prate referentnu liniju na dijagramu. Pojave koje se nalaze iznad referentne linije karakteriše obogaćenje jonima Ca u odnosu na Mg. Određeni broj pojava se nalazi i ispod referentne linije dijagrama, što upućuje na obogaćenje podzemnih voda jonima Mg. Ukoliko je odnos  $Mg \gg Ca$ , sa istovremenim povišenim sadržajem silicijum dioksida, poreklo ovakvih voda se vezuje za procese hidrolize Mg silikata. Takođe, umanjene koncentracije Ca u podzemnoj vodi u odnosu na Mg, može se objasniti procesom dedolomitizacije ili jonskom izmenom.

Nakon sprovedene analize osnovnog hemijskog sastava uočava se velika složenost uslova formiranja, pri čemu su osnovni procesi predstavljeni rastvaranjem silikatnih i karbonatnih minerala, jonskom izmenom, ali i delimično rastvaranjem halita.

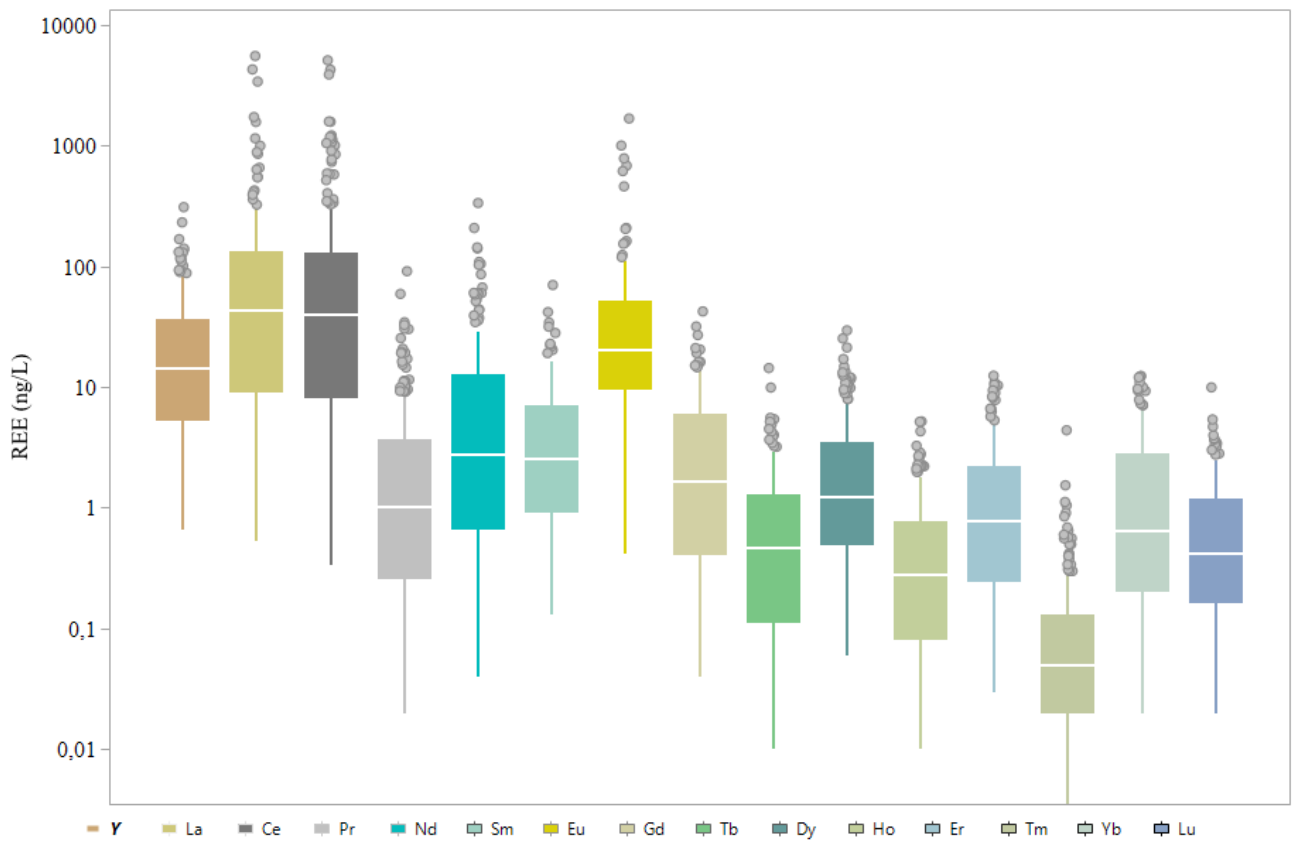
## 5. OSNOVNA STATISTIČKA ANALIZA ELEMENATA RETKIH ZEMALJA U ISPITIVANIM PODZEMNIM VODAMA

Neophodan postupak pri istraživanju hidrogeohemije REE u podzemnim vodama Srbije, podrazumevao je osnovnu statističku analizu i definisanje osnovnih prirodnih koncentracija koje su rezultat zajedničkih delovanja hidrogeoloških faktora i hidrogeohemijskih procesa. Pristup se zasniva na primeni robustnih i neparametarskih metoda za analizu cenzurisanih podataka. Početni korak upoznavanja sa elementima retkih zemalja, predstavljao je vizualizaciju koncentracija individualnih elemenata sa ciljem uočavanja distribucije i dobijanja opšteg uvida u prirodu podataka i pregled osnovnih statističkih parametara za detektovani skup podataka (Tabela 5.1.).

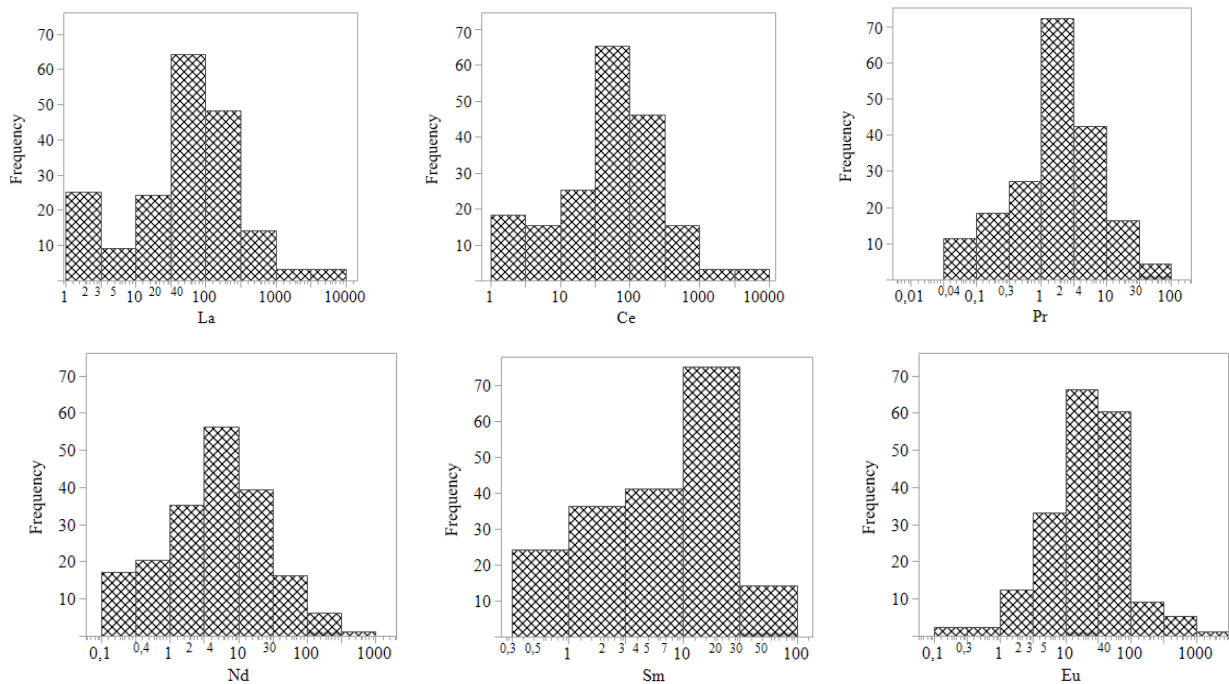
**Tabela 5.1.** Prikaz osnovnih statističkih veličina detektovanih podataka.

Variable	Broj detektovanih podataka	Minimum	Maximum	Srednja vrednost	Medijana	Varijans	Stand.Ddev	Skewness	CV
<b>La</b>	131	2	5515	272,1	94,47	490120	700,1	5,557	2,573
<b>Ce</b>	131	2	5081	255,7	87,36	418721	647,1	5,49	2,531
<b>Pr</b>	112	0,055	91,07	6,902	2,769	142,7	11,95	4,355	1,731
<b>Nd</b>	111	0,509	334,6	25,27	9,932	1977	44,46	4,258	1,76
<b>Sm</b>	78	0,5	70,05	9,956	7,222	114,9	10,72	2,993	1,077
<b>Eu</b>	187	0,417	1675	60,61	20,91	28100	167,6	6,781	2,766
<b>Gd</b>	124	0,21	42,36	5,968	4,328	41,3	6,427	2,638	1,077
<b>Tb</b>	117	0,02	14,38	1,556	1,048	3,664	1,914	3,647	1,23
<b>Dy</b>	59	0,5	29,51	6,553	3,952	38,35	6,193	1,644	0,945
<b>Ho</b>	114	0,02	5,216	1,004	0,655	1,117	1,057	2,163	1,053
<b>Er</b>	101	0,06	12,43	2,942	2,09	7,778	2,789	1,532	0,948
<b>Tm</b>	19	0,1	4,4	0,75	0,5	0,932	0,965	3,306	1,287
<b>Yb</b>	96	0,066	12,36	3,485	2,817	8,944	2,991	1,226	0,858
<b>Lu</b>	96	0,052	9,95	1,389	1,067	2,015	1,42	2,96	1,022
<b>Y</b>	139	1,3	309,2	38,73	21,89	2013	44,86	2,756	1,158

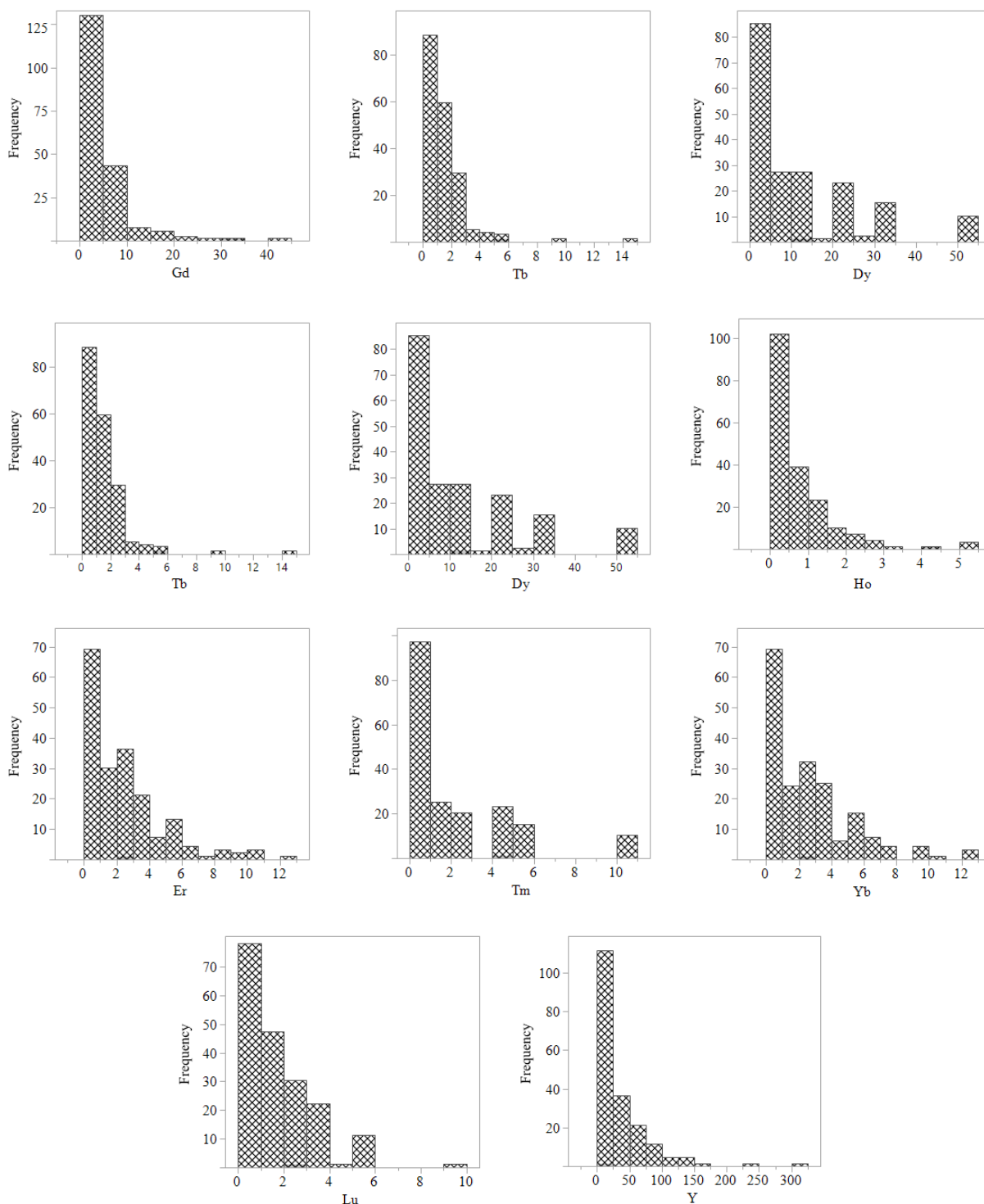
Grafički prikaz cenzurisanih podataka predstavljen je box-plot dijagramima i histogramima (Slika 5.1. i 5.2.). Pri konstruisanju ovih dijagrama cenzurisani podaci prikazani su kao vrednosti jednake GD instrumenta. Izgled box-plot dijagrama ukazuje na stepen disperzije i asimetričnosti podataka, i jasno ističe potencijalne ekstremne vrednosti među podacima, dok je prikaz frekvencija podataka na histogramima omogućio pretpostavku distribucije uzoraka.



**Slika 5.1.** Box-plot dijagrami koncentracija višestruko cenzurisanog seta REE u podzemnim vodama Srbije.



**Slika 5.2.** Histogrami koncentracija elemenata retkih zemalja (ng/L).



**Slika 5.2.** Histogrami koncentracija elemenata retkih zemalja (ng/L). (nastavak slike).

Analizom histograma uočena je izražena desna asimetričnost podataka, odnosno zakrivljenost u desnu stranu. Analizom box-plot dijagrama uočeno je prisustvo ekstremnih vrednosti najčešće u okviru elemenata koji pripadaju grupi lakih REE, dok se prisustvo ekstremnih vrednosti smanjuje kod elemenata sa višim atomskim brojevima (teški REE).

Određivanje osnovnih statističkih parametara i distribucije elemenata retkih zemalja izvršeno je metodama izabranim u skladu sa kriterijumima obrade cenzurisanog seta podataka. Pregled parametara predstavljenih brojem uzoraka, procentom nedetektovanih vrednosti (ND) i brojem granica detekcije prikazani su u tabeli 5.2.

**Tabela 5.2.** Prikaz parametara cenzurisanih podataka (% ND i granice detekcije).

Element	Broj uzoraka	Broj detektovanih podataka	Broj nedetektovanih podataka	% ND	Granice detekcije elemenata (ng/l)
La	190	131	59	31,05%	100, 50, 40, 20, 10, 50, 1
Ce	190	131	59	31,05%	100, 50, 40, 20, 10, 50, 1
Pr	190	112	78	41,05%	5, 3, 2, 1, 0,5, 0,3, 0,05
Nd	190	111	79	41,58%	10, 5, 4, 2, 1, 0,5, 0,1,
Sm	190	78	112	58,95%	50, 20, 30, 10, 5, 3, 0,5
Eu	190	187	3	1,58%	5, 0,3
Gd	190	124	66	34,74%	5, 3, 2, 1, 0,5, 0,3, 0,05
Tb	190	117	73	38,42%	2, 1, 0,4, 0,2, 0,1, 0,02
Dy	190	59	131	68,95%	50, 20, 30, 10, 5, 3, 0,5
Ho	190	114	76	40,00%	1, 0,5, 0,4, 0,2, 0,05, 0,01
Er	190	101	89	46,84%	5, 3, 2, 1, 0,5, 0,3, 0,05
Tm	190	19	171	90,00%	5, 3, 2, 1, 0,5, 0,3, 0,05
Yb	190	96	94	49,47%	5, 3, 2, 1, 0,5, 0,3, 0,05
Lu	190	96	94	49,47%	5, 3, 2, 1, 0,5, 0,3, 0,05
Y	190	139	51	26,84%	50, 30, 20, 10, 5, 3, 0,5

Sagledavajući procenat nedetektovanih vrednosti REE ustanovljeno je da se oko 30% celog seta nalazi ispod granice detekcije, dok individualni nizovi REE dostižu vrednosti do 90% ND. Poštujući preporuke za izbor metoda za obradu cenzurisanih podataka (Slika 2.7.), osnovni statistički parametri REE određeni su primenom neparametarske KM metode (do 50% ND), polu-parametarske MLE (50-80% ND) i za element Tm sa preko 80%ND dat je prikaz visokih percentila (90-95<sup>th</sup>).

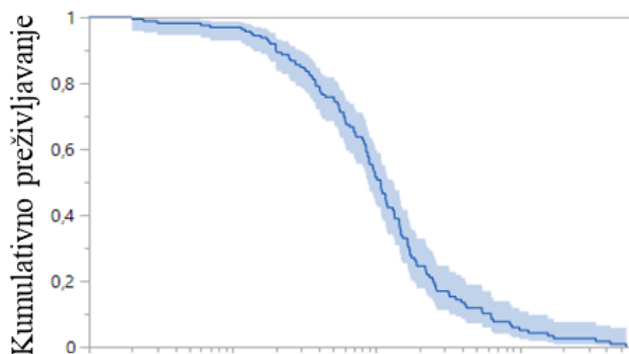
Na osnovu vrednosti osnovnih statističkih veličina prikazanih u tabeli 5.3., može se konstatovati da se mereni parametri ne pokoravaju normalnom zakonu raspodele. Koeficijenti asimetrije odstupaju od nule, odnosno u najvećem broju slučajeva su izrazito pozitivni. Takođe, uočavaju se velike vrednosti standardnih devijacija i varijansi što ukazuje na veliko rasipanje podataka unutar niza. Odstupanje REE koncentracije od normalne raspodele potvrđeno je i grafičkim metodama. Na osnovu vizuelne inspekcije histograma (Slika 5.2.), box-plotova (Slika 5.1.) i analizom mera disperzije (Tabela 5.1.), zaključuje se da REE ne prate normalnu distribuciju.

KM metoda za određivanje osnovnih statističkih parametara distribucije kao i percentila cenzurisanih podataka, bila je primenjena prilikom analize 12 elemenata retkih zemalja. Kako se radi o neparametarskoj metodi opisivanje distribucije cenzurisanih podataka vršilo se na osnovu funkcije preživljavanja. Rezultati analize se prikazuju na Turnbull dijagramu funkcije preživljavanja i dijagramu funkcije rizika. Svi elementi analizirani ovom metodom imali su slične oblike ovih funkcija i one su šematizovano predstavljene na slici 5.3.

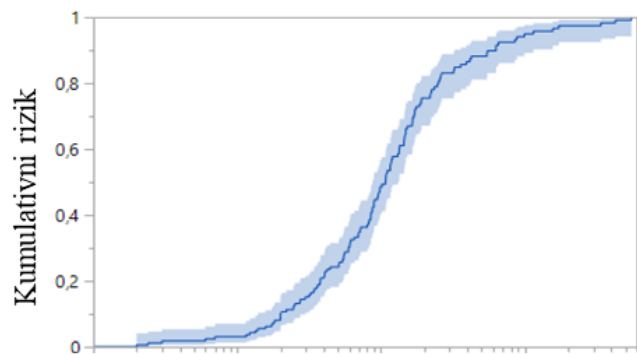
**Tabela 5.3.** Osnovne statističke veličine REE sa prikazom sprovedenih metoda.

Element	Metoda	Min ND	Max ND	Srednja vrednost	Varijansa	Standardna devijacija	CV
La	<b>KM</b>	1	100	190,2	350328	591,9	3,112
Ce	<b>KM</b>	1	100	179,5	299491	547,3	3,05
Pr	<b>KM</b>	0,05	5	4,251	93,65	9,678	2,276
Nd	<b>KM</b>	0,1	10	14,98	1294	35,97	2,401
Sm	<b>MLE</b>	0,5	50	5,638	68,91	8,301	1,472
Eu	<b>KM</b>	0,3	5	59,67	27564	166	2,782

Gd	<b>KM</b>	0,05	5	3,974	34,31	5,857	1,474
Tb	<b>KM</b>	0,02	2	1,041	2,697	1,642	1,577
Dy	<b>MLE</b>	0,5	50	3,313	22,31	4,724	1,426
Ho	<b>KM</b>	0,01	1	0,63	0,881	0,939	1,489
Er	<b>KM</b>	0,05	5	1,747	5,937	2,437	1,394
Tm	<b>95<sup>th</sup></b>	0,1	10	0,21	0,157	0,397	1,885
Yb	<b>KM</b>	0,05	5	1,911	7,211	2,685	1,405
Lu	<b>KM</b>	0,05	5	0,891	1,39	1,179	1,323
Y	<b>KM</b>	0,5	50	30,04	1684	41,04	1,366



Turnbull dijagram funkcije preživljavanja



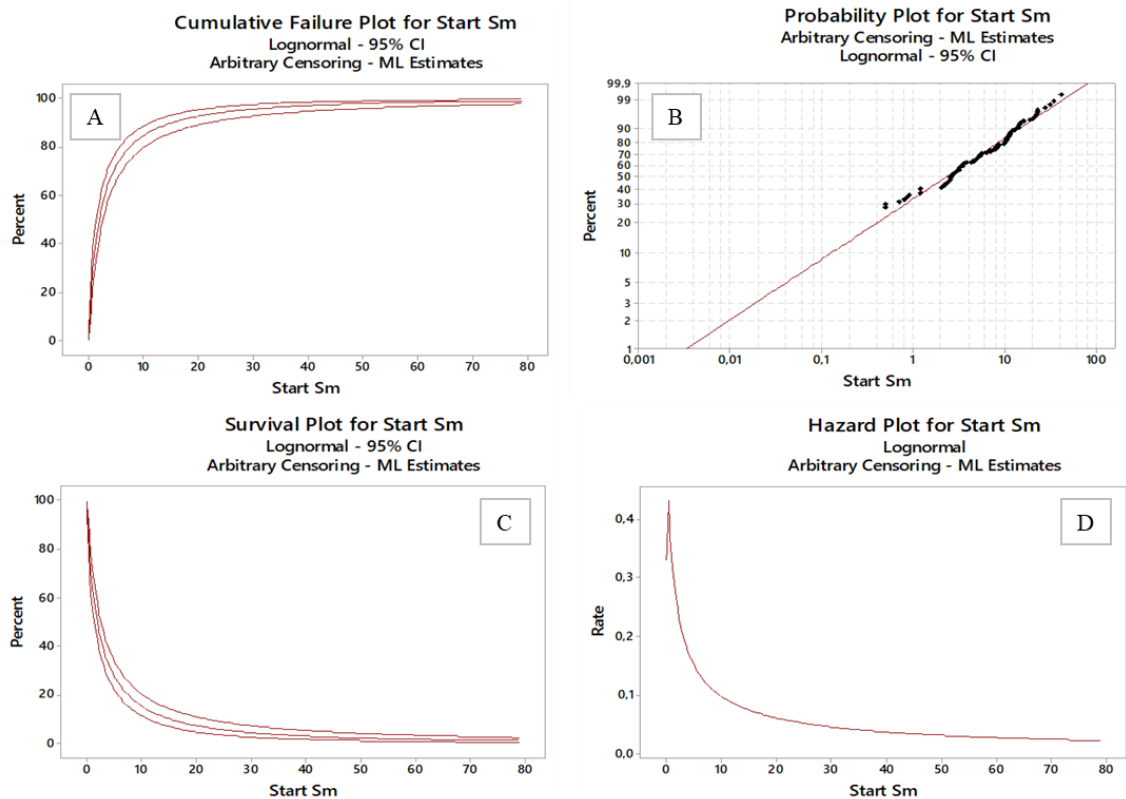
Dijagram funkcije rizika

**Slika 5.3.** Tipski dijagrami funkcije preživljavanja i rizika za cenzurisani set REE – šematizovani tipski dijagrami REE koji odgovaraju logaritamskoj raspodeli.

Sm i Dy su zbog >50 % nedetektovanih vrednosti ispunjavali uslov za primenu MLE metode. Sprovođenje metode je zahtevalo pretpostavku distribucije podataka. Nakon konstruisanja dijagrama verovatnoće 8 najčešćih distribucija i rezultata G.O.F testa (AD) za reprezentativnu distribuciju određena je lognormalna raspodela. Nakon odabira distribucije, izvršeno je određivanje percentila, predstavljanje cenzurisanog seta podataka na dijagramu verovatnoće (5.4A), funkcije gustine verovatnoće (5.4B), dijagramu funkcije preživljavanja(5.4C) i rizika (Slika 5.4D.). Percentili distribucije koncentracija REE u podzemnim vodama prikazani su u tabeli 5.4.

**Tabela 5.4.** Prikaz osnovnih percentila koncentracija REE u podzemnim vodama Srbije.

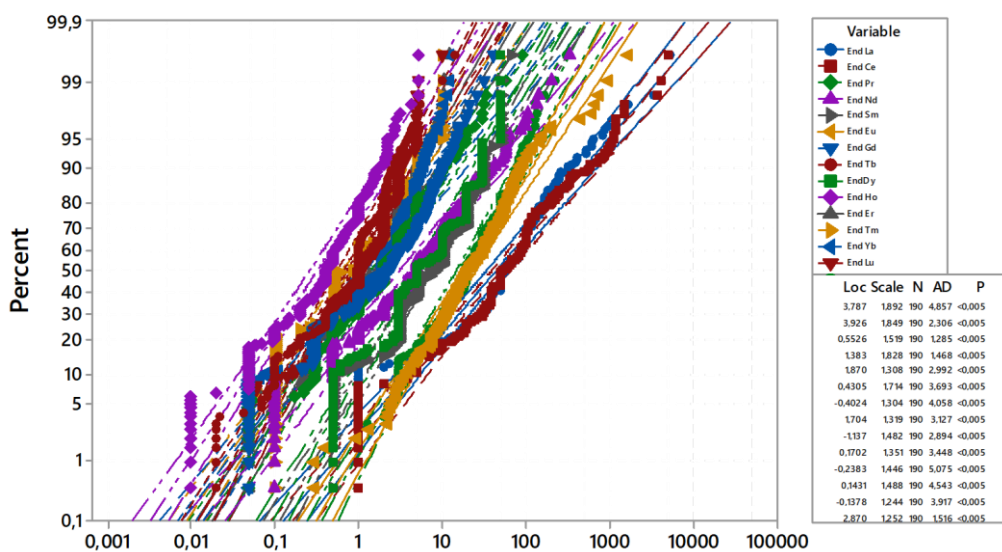
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Maximum	5515	5081	91,07	334,6	70,05	1675	42,36	14,38	29,51	5,22	12,43	10	12,36	9,95	309,2
95th Percentile	655,11	1123,89	19,31	60,19	40,75	156,49	15,06	3,90	14,27	2,28	7,83	7,75	7,33	3,24	109,69
90th Percentile	324,08	582,64	11,04	43,28	14,67	88,92	9,95	2,69	8,26	1,80	4,87	5	6,02	2,29	80,92
75th Percentile	134,00	122,00	3,70	12,81	6,94	51,77	5,85	1,30	3,31	0,78	2,27	-	2,94	1,17	37,10
Median	56,00	41,32	1,13	3,29	2,50	20,58	1,71	0,49	1,20	0,29	0,85	-	0,65	0,47	15,63
25th Percentile	20,00	7,00	0,22	1,12	0,68	9,53	0,48	0,08	0,43	1,13	0,5	-	0,35	0,15	5,17
Minimum	<1	<1	0,055	<0,1	0,5	<0,3	<0,05	0,02	0,5	<0,01	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,5



Slika 5.4. Tipski dijagrami MLE metode za analizirane REE.

### 5.1. Modeliranje vrednosti ispod granice detekcije

Modeliranje cenzurisanih vrednosti u prikupljenom setu podataka podrazumevalo je pretpostavljanje distribucije celokupnog seta podataka. Preliminarni izbor distribucije celokupnog seta gde su cenzurisani podaci prikazani kao GD predstavljao je pretpostavku da se podaci pokoravaju lognormalnoj distribuciji, kao većina komponenti hemijskog sastava u prirodi. Podaci su prikazani na lognormalnom dijagramu verovatnoće (Slika 5.5.).



Slika 5.5. Prikaz REE koncentracija (ng/L) na lognormalnom dijagramu verovatnoće.



Tačke se približno nalaze na referentnoj liniji sa malim odstupanjima, čime je potvrđeno da je lognormalna distribucija adekvatan izbor prilikom sporovođenja parametarskih analiza distribucije. Anlizirajući rezultate Anderson-Darling (AD) testa vrednosti uočeno je da su za distribuciju koja se zasniva na lognormalnoj raspodeli značajno niže AD vrednosti od onih koje se dobijaju za ostale distribucije, podržavajući tako zaključak da lognormalna distribucija najadekvatnije odgovara distribuciji podataka (Slika 5.5.).

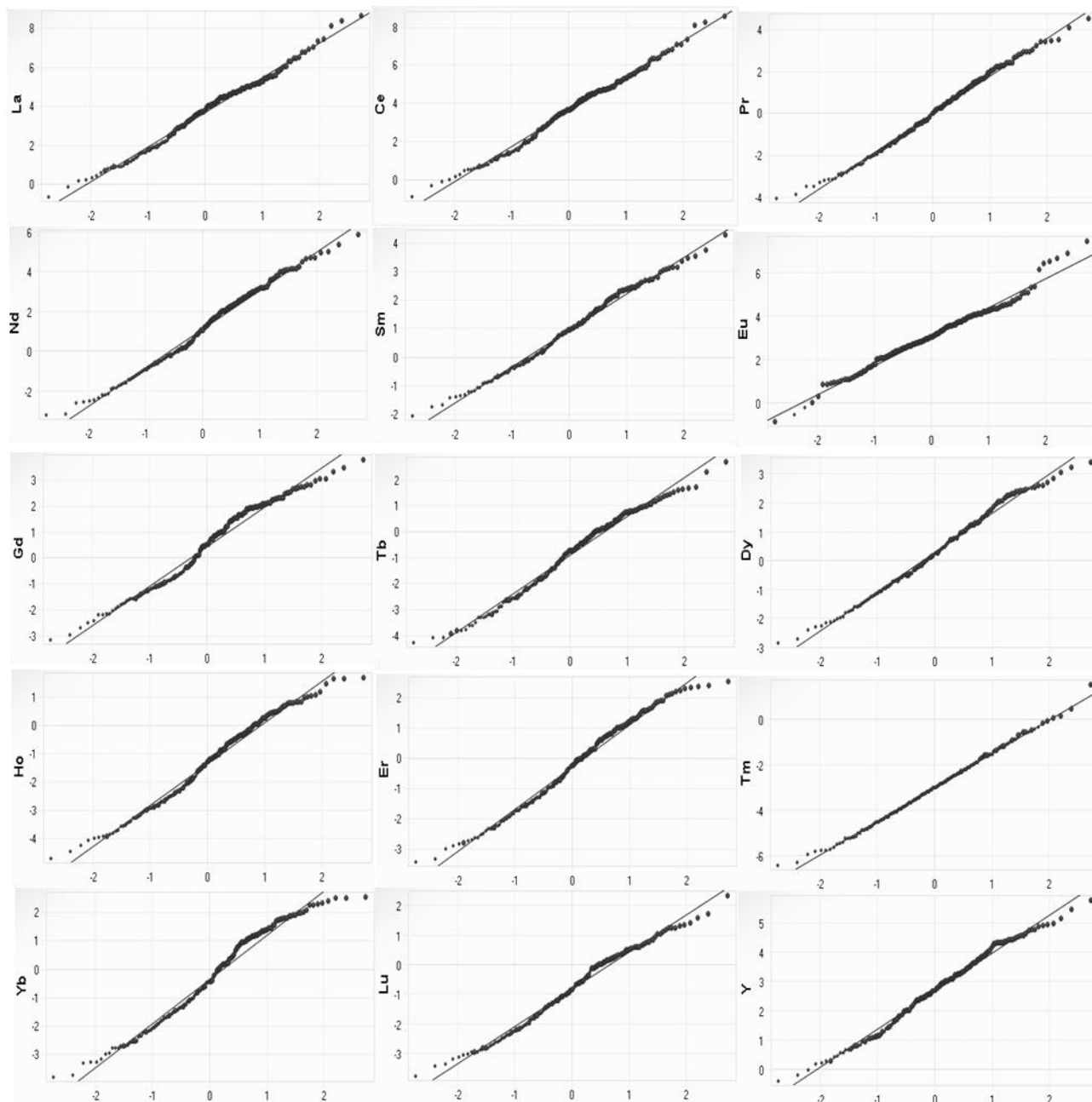
U nastavku analize usledilo je određivanje distribucije detektovanih podataka sa pratećim G.O.F. (*goodnes of fit* testovima) u okviru programa ProUCL 5.0. U tabeli 5.5. dat je prikaz rezultata G.O.F. testova.

**Tabela 5.5.** Pregled rezultata G.O.F. testova.

	Metod	Test value	Crit. (0,0500)
La	Lognormal ROS	0,0587	0,0643
Ce	Lognormal ROS	0,0565	0,0643
Pr	Lognormal ROS	0,0372	0,0643
Nd	Lognormal ROS	0,0636	0,0643
Sm	Lognormal ROS	0,0511	0,0643
Eu	Lognormal ROS	0,0493	0,0643
Gd	Lognormal ROS	0,0847	0,0643
Tb	Lognormal ROS	0,0633	0,0643
Dy	Lognormal ROS	0,0483	0,0643
Ho	Lognormal ROS	0,0576	0,0643
Er	Lognormal ROS	0,0546	0,0643
Tm	Lognormal ROS	0,0283	0,0643
Yb	Lognormal ROS	0,0641	0,0643
Lu	Lognormal ROS	0,0639	0,0643
Y	Lognormal ROS	0,0488	0,0643

Pošto je ustanovljeno da je detektovani set podataka najbliži postizanju lognormalne raspodele, kao adekvatan postupak modeliranja cenzurisanih vrednosti primenjena je lognormalna ROS metoda. Regresiona jednačina za modeliranje nedetektovanih vrednosti je određena sa dijagrama verovatnoće. Potvrda da je lognormal ROS odgovarajuća metoda za modeliranje nedetektovanih vrednosti predstavljena je na slici 5.6. gde se na QQ dijagramima vidi da podaci imaju vrlo mala odstupanja od lognormal referentne linije. Nakon što je ustanovljeno da elementi prate lognormalnu distribuciju pristupilo se zameni < GD vrednosti u tabeli celog seta podataka. Dodate su nove kolone za svaki element, gde je odgovarajuća modelirana vrednost zamenila <GD u tabeli, transformisana u originalne jedinice (ng/L). Modeliranjem vrednosti ispod granice detekcije dobijen je kompletan set podataka koji sadrži isključivo numeričke vrednosti, pogodan za dalju obradu.

## Lognormal Q-Q plots – Statistics using Log ROS Method



**Slika 5.6.** Dijagram verovatnoće lognormalne distribucije detektovanih i modeliranih koncentracija REE.

### 5.2. Analiza sumarnih koncentracija

Kako REE sadrži veliki broj elemenata (15) čije je pojedinačno sagledavanje u velikoj meri složeno, uobičajeno je posmatrati sumarne REE koncentracije u okviru jednog uzorka. Pod sumarnim koncentracijama podrazumeva se zbir koncentracija elemenata lakih (LREE), srednjih (MREE) i teških (HREE) REE, dok je ukupna  $\Sigma$ REE koncentracija jednaka sumi svih 15 elemenata u jednom uzorku.

Modeliranje vrednosti ispod granice detekcije omogućilo je formiranje novog seta podataka koji čini 190 uzoraka podzemnih voda. Modelirane vrednosti korišćene su prilikom analize sumarnih koncentracija i omogućile su dobijanje uvida u dijapazon koncentracija REE. Formirane su nove varijable:

- ukupne koncentracije -  $\Sigma$ REE,
- ukupne koncentracije lakih elemenata retkih zemalja -  $\Sigma$ LREE,
- ukupne koncentracije srednjih elemenata retkih zemalja –  $\Sigma$ MREE, i
- ukupne koncentracije teških elemenata retkih zemalja -  $\Sigma$ HREE.

U Tabeli 5.6. prikazane su osnovne statističke veličine novoformiranih varijabli, koje mogu da ukažu na distribuciju podataka. Na osnovu prikazanih vrednosti može se konstatovati da se mereni parametri ne pokoravaju normalnom zakonu raspodele. Kako je utvrđeno da individualni REE prate log-normalnu distribuciju, polazna hipoteza bila je da od njih izvedene varijable takođe prate istu distribuciju, što je potvrđeno primenom je statističkih G.O.F. Kolmogorov-Smirnov testom.

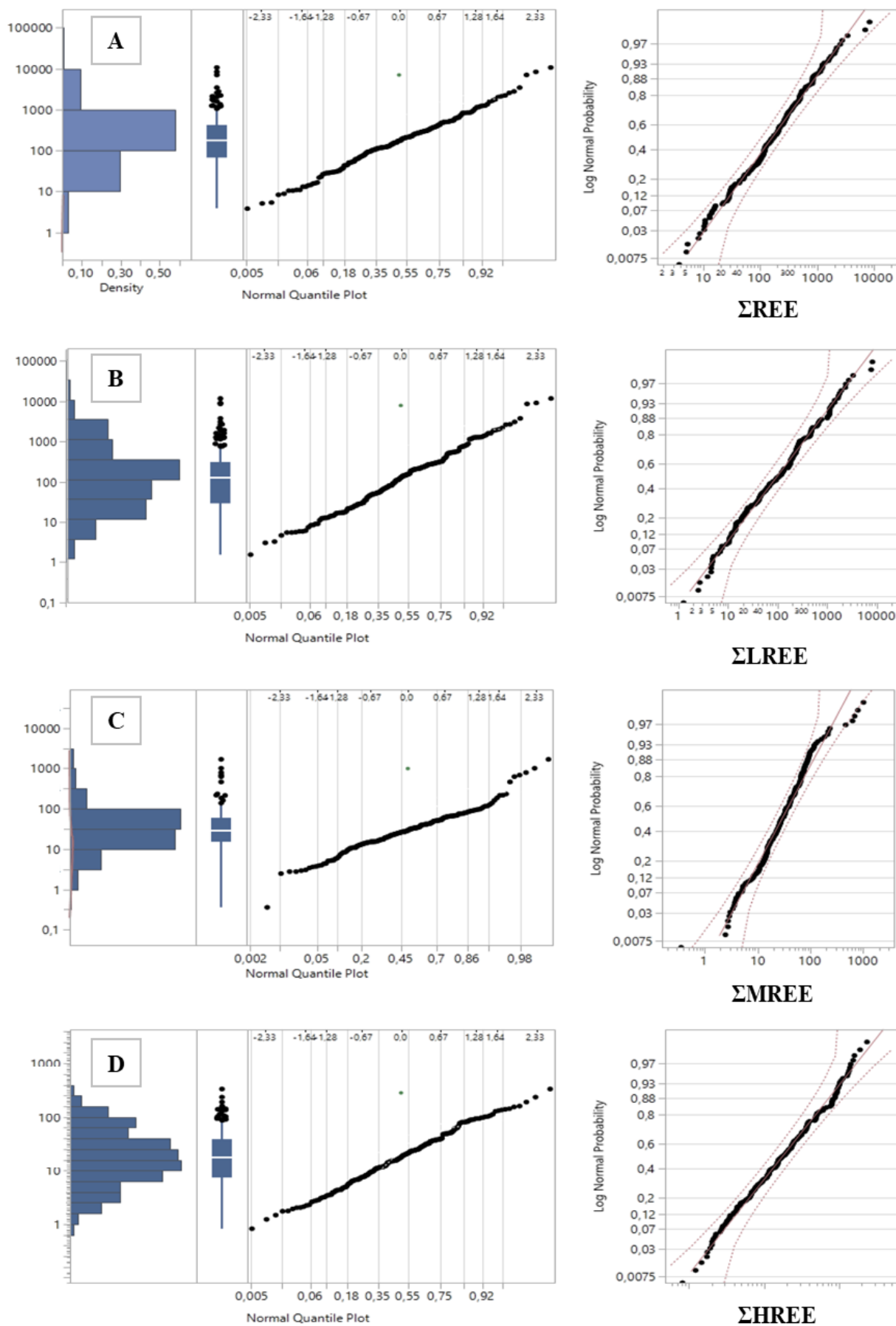
**Tabela 5.6.** Rezultati deskriptivne statističke analize za sve razmatrane varijable (std.dev. – standardna devijacija, koeficijenti asimetrije – *skewness* i *kurtosis*).

Varijabla	Min	Max	Sr. Vredn.	Varijansa	Std. Dev.	CV	Skewness	Kurtosis
REE	3,83	10650,79	487,64	1388737,18	1178,45	241,66	6,15	43,67
LREE	1,27	10602,28	436,62	1436944,96	1198,73	274,55	6,12	42,89
MREE	0,36	1690,87	67,14	28236,41	168,04	250,27	6,75	53,88
HREE bez Y	0,12	30,44	4,56	26,74	5,17	113,32	2,18	5,5
HREE	0,82	334,06	34,56	2007,71	44,81	129,64	2,95	12,59

Nulta hipoteza označavala je da je razmatrana raspodela jednaka log-normalnoj raspodeli, dok se alternativnom hipotezom označava odstupanje od distribucije. Ukoliko je p-vrednost testa manja od praga značajnosti  $\alpha$  (0.05), nulta hipoteza se odbacuje, i prihvata se alternativna hipoteza koja ukazuje da se analizirani set podataka ne pokorava pretpostavljenoj raspodeli. Na osnovu prikazane statističke analize, primenjenih testova koji su pokazali p vrednosti veće od 0,05 i grafičkih metoda, zaključuje se da su analizirani podaci u skladu sa log-normalnom raspodelom (Slika 5.7). Nakon utvrđivanja distribucije podataka izvršeno je određivanje percentila koncentracija, gde su najznačajniji rezultati prikazani u tabeli 5.7.

**Tabela 5.7.** Prikaz osnovnih percentila REE u podzemnim vodama Srbije.

Percentili	$\Sigma$ REE	$\Sigma$ LREE	$\Sigma$ MREE	$\Sigma$ HREE	$\Sigma$ HREEY
100.0%	10650,79	10602,28	1690,87	30,44	334,06
99.5%	10650,79	10602,28	1690,87	30,44	334,06
97.5%	2925,72	2880,72	641,59	20,30	155,69
90.0%	1042,22	1122,15	96,45	11,56	93,34
74.0%	423,80	273,13	61,15	5,51	38,75
50.0%	174,28	108,66	29,10	2,77	17,76
25.0%	67,09	24,54	15,19	1,06	7,52
10.0%	26,59	10,69	6,07	0,45	3,36
2.5%	8,75	4,41	2,89	0,24	1,76
0.5%	3,83	1,27	0,36	0,12	0,82
0.0%	3,83	1,27	0,36	0,12	0,82

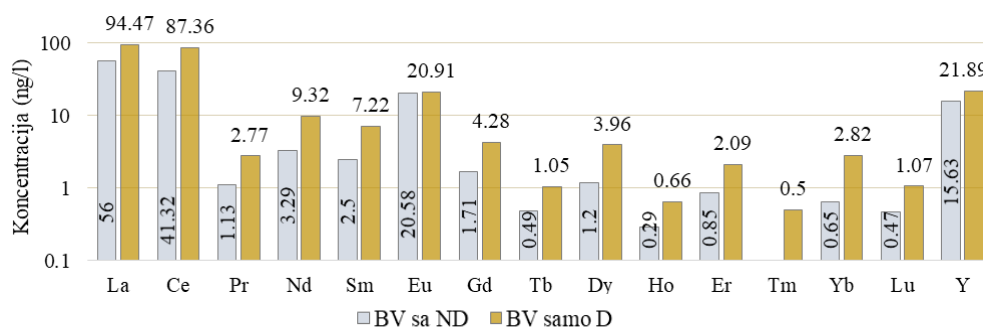


Slika 5.7. Dijagrami analiziranih hidrohemijskih parametara  $\Sigma_{REE}$ ,  $\Sigma_{LREE}$ ,  $\Sigma_{MREE}$  i  $\Sigma_{HREE}$ .

### 5.3. Osnovne koncentracije REE u podzemnim vodama Srbije

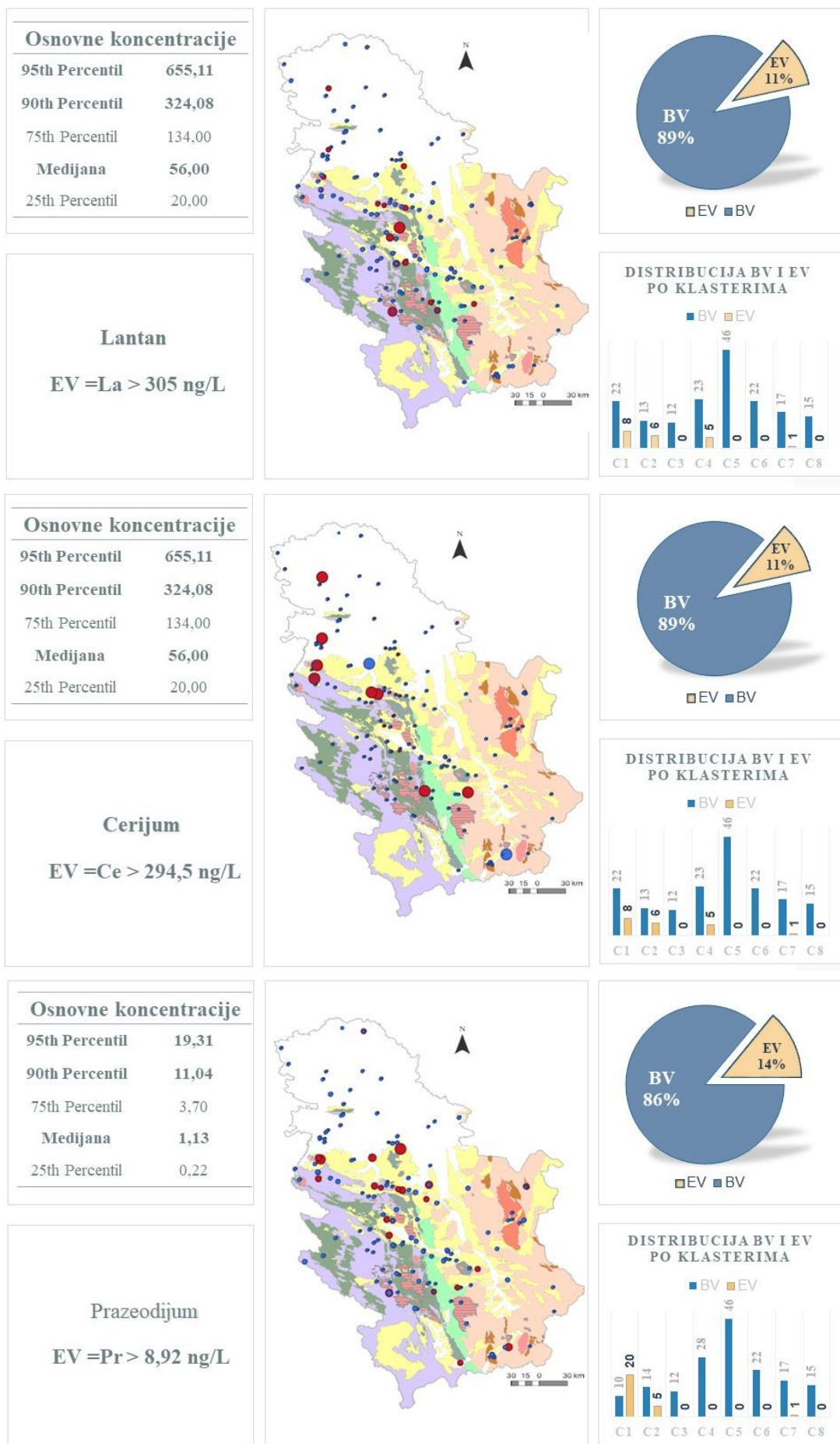
Kako bi se stekao uvid u distribuciju koncentracija REE u podzemnim vodama na slici 5.8. su prikazane medijane i individualnih REE, dok je na slikama 5.9 - 5.11. predstavljen detaljan prikaz celokupne analize osnovnih koncentracija svih REE varijabli sa prostornim rasporedom. Velika varijabilnost i različiti opsezi BV ukazuju na hidrogeohemijsku raznolikost i različite uslove koji dovode do prelaska ovih elemenata u podzemne vode. Najveće koncentracije uočavaju se u okviru grupe lakih i delom srednjih REE, dok su najmanje koncentracije ustanovljene kod lantanida sa većim atomskim brojevima.

U procesu određivanja BV koncentracija izvršeno je upoređivanje rezultata više metoda obrade cenzuriranih vrednosti u cilju verifikacije i opravdanosti korišćenja vrednosti ispod granice detekcije u hidrogeohemijskom istraživanju REE. Na slici 5.8. predstavljen je uporedni prikaz vrednosti medijana REE određenih odgovarajućim metodama za ND podatke i samo detektovanih podataka (potpuno isključivanje ND iz analize). Uporednom analizom rezultata bilo je očigledno da se ne razmatranjem vrednosti ispod granice detekcije, dobija lažni signal odnosno veće vrednosti BV koncentracija REE koje ne predstavljaju stvaran prikaz distribucije REE u podzemnim vodama Srbije. Na ovaj način jasno se ističe da je adekvatna obrada podataka neophodna i da je predznanje o statističkim karakteristikama celog seta podataka od presudnog značaja za dobijanje reprezentativnih rezultata i izvođenje zaključaka.

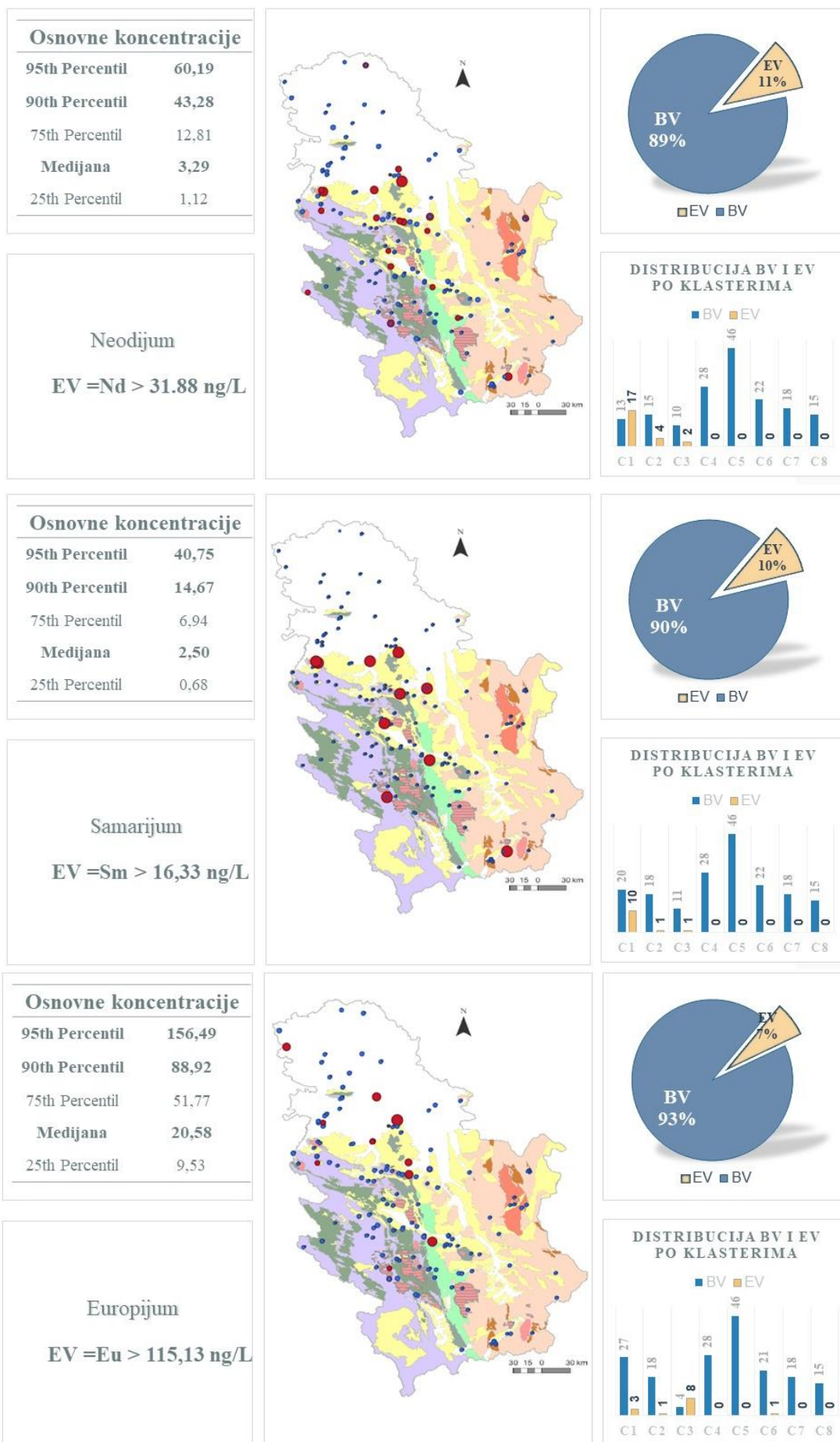


**Slika 5.8.** Uporedni prikaz medijana višestruko cenzurisanog seta REE (sa ND) i samo detektovanih vrednosti.

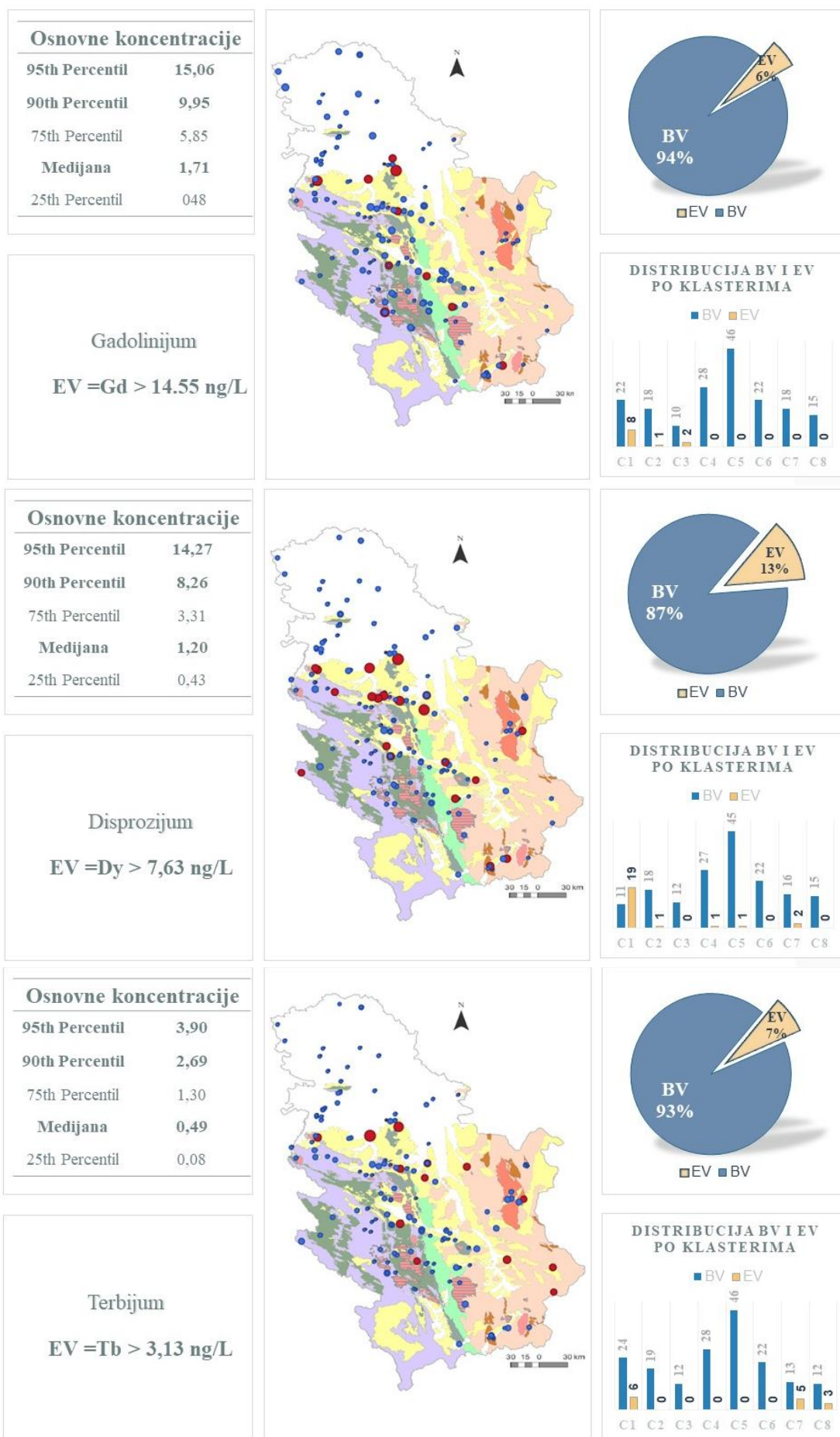
Na slikama 5.9, 5.10. i 5.11 predstavljen je i detaljni prikaz BV i EV. Procentualni udeo ekstremnih vrednosti (EV) u odnosu na ceo skup podataka REE je prikazan pomoću kružnih dijagrama, na osnovu čega je definisano procentualno učešće ekstremnih vrednosti za svaki element i osnovnih koncentracija (BV). Takođe, prikazan je i prostorni raspored EV koncentracija, gde se jasno vidi da se ekstremne vrednosti u okviru pojedinačnih elemenata u određenoj meri prostorno poklapaju. Takođe je prikazan i sumarni dijagram EV i BV pojava po izdvojenim klasterima prema REE osobinama, o čemu će biti reči u poglavlju 7. Na slici 5.11. prikazani su rezultati analize robusne multivarijantne analize ekstremnih pojava. Poređenjem klasične i robusne Mahalanobis udaljenosti i prikazom gornjih granica pouzdanosti, određene su MEP – multivarijantne ekstremne pojave koje predstavljaju pojave sa specifičnim asocijacijama i koncentracijama REE. Na dijagramima je prikazan i raspored EV po klasterima iz poglavlja 7, koji predstavljaju hidrogeološke sisteme izdvojene na osnovu sličnosti REE karakteristika.



Slika 5.9. Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti individualnih REE.

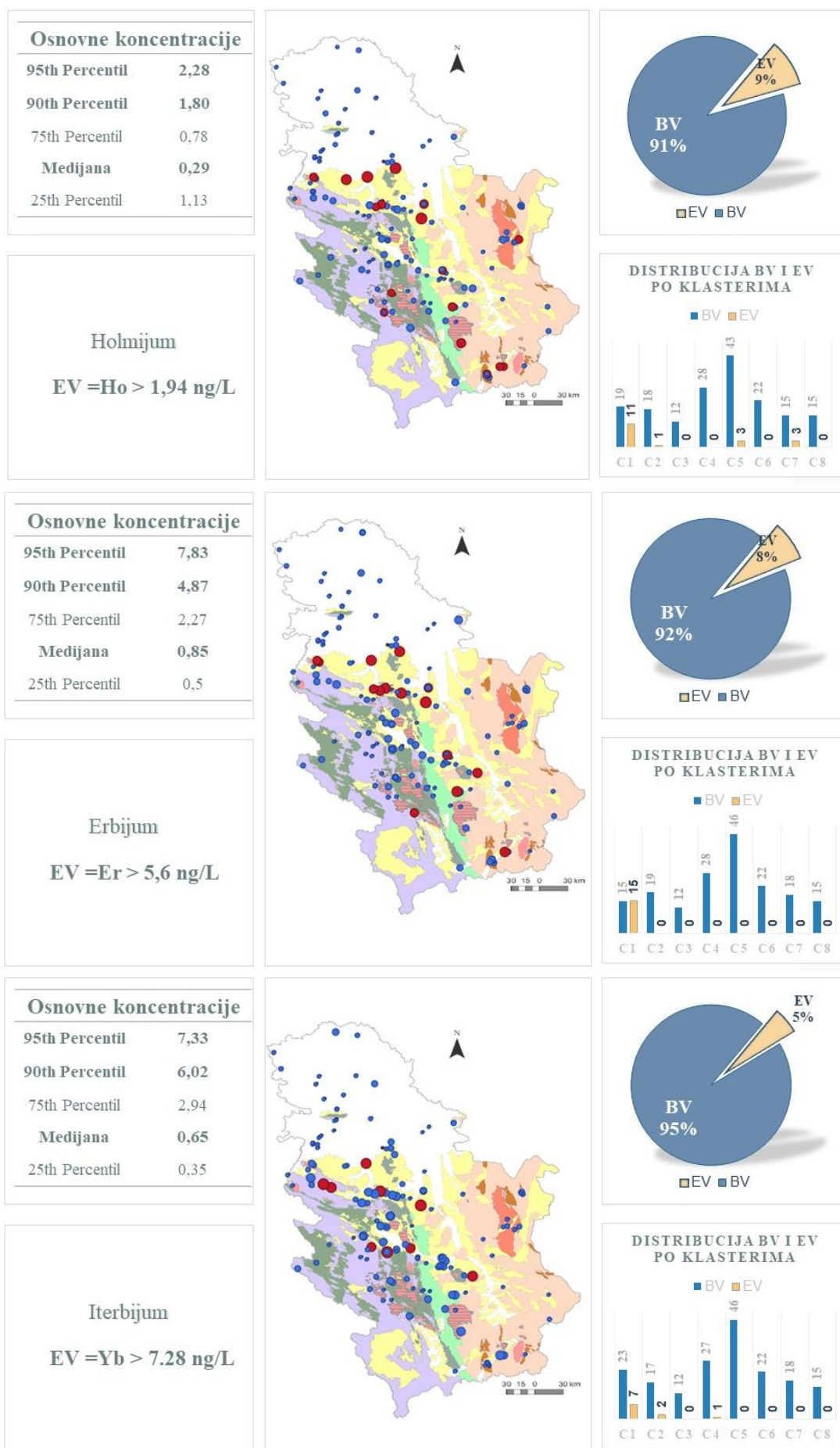


Slika 5.9. Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti individualnih REE. (nastavak slike)

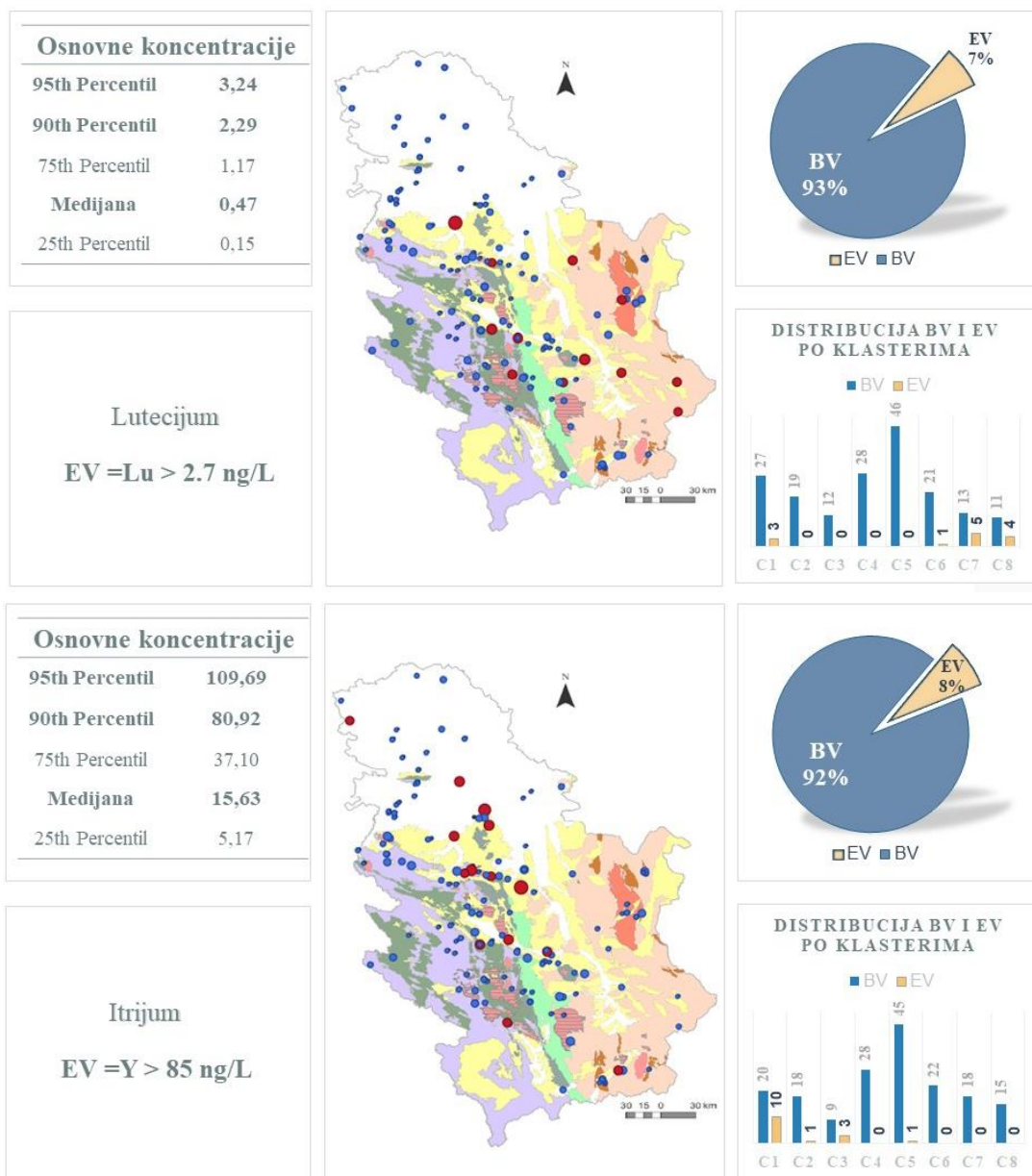


Slika 5.9. Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti individualnih REE. (nastavak slike)





Slika 5.9. Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti individualnih REE. (nastavak slike)



**Slika 5.9.** Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti individualnih REE. (nastavak slike)

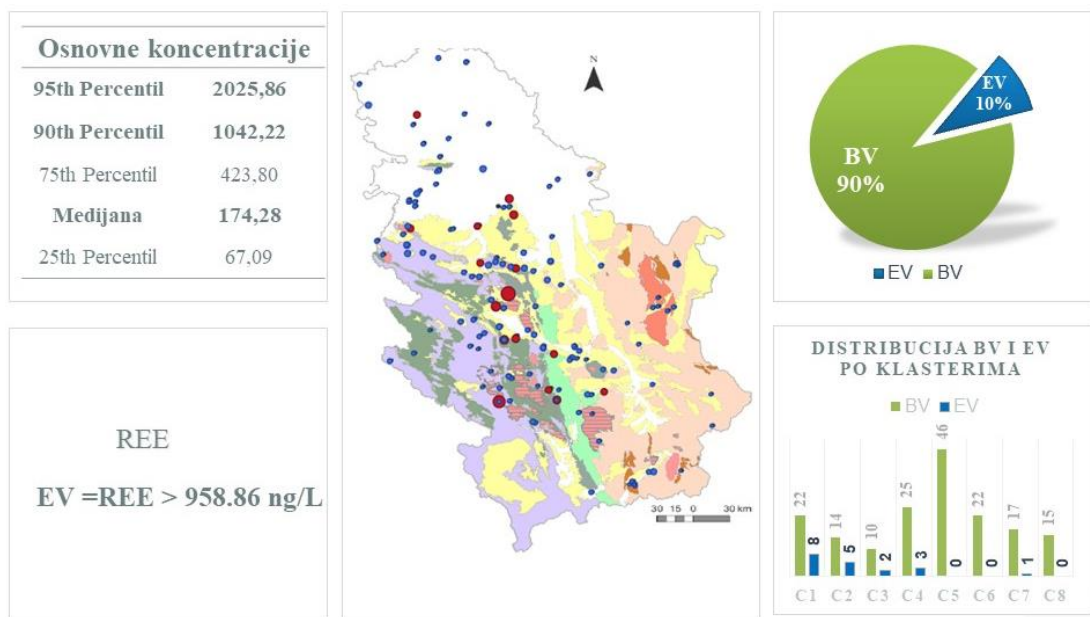
Uspostavljanje osnovnih koncentracija REE predstavljao je važan zadatak ovog istraživanja. Ovi elementi do trenutka izrade doktorske disertacije nisu razmatrani u podzemnim vodama i zato je bilo neophodno uspostaviti osnovne parametre distribucije koncentracija kao i prostorni raspored istih.

Posmatranje individualnih REE oslanja se na predstavljanje osnovnih koncentracija kako bi se po prvi put ustanovila distribucija sadržaja REE sa jedne strane, a sa druge kako bi se istakle potencijalno značajne oblasti u kojima ovi elementi imaju ekstremne vrednosti. Posmatrajući grupu LREE, najveće BV uočene su kod La i Ce, dok je najveći procenat određen kod Nd i iznosio je 14%. Radi e o širokom opsegu koncentracija od medijane za La 56 ng/L do 1,13 ng/L za Pr. Prostorno pomatrano EV se nalaze u istim geotektonskim jedinicama. Kada se pogledaju BV koncentracije elemenata iz grupe MREE, uočavaju se niske vrednosti BV za većinu elemenata iz grupe (do 2,5 ng/L za Sm, Tb, Dy) dok se Eu ističe kao element čija vrednost osnovnih koncentracija dostiže 20,58 ng/L, što je posledica anomalnog ponašanja ovog elementa u hidrogeohemijskom ciklusu. Prostorno posmatrano, EV vrednosti ovih elemenata se donekle poklapaju sa LREE EV u okviru Vardarske zone, međutim, Eu pokazuje prostorno rasprostranjenje EV u okviru centralnog dela Vardarske zone dalje ka severu, u

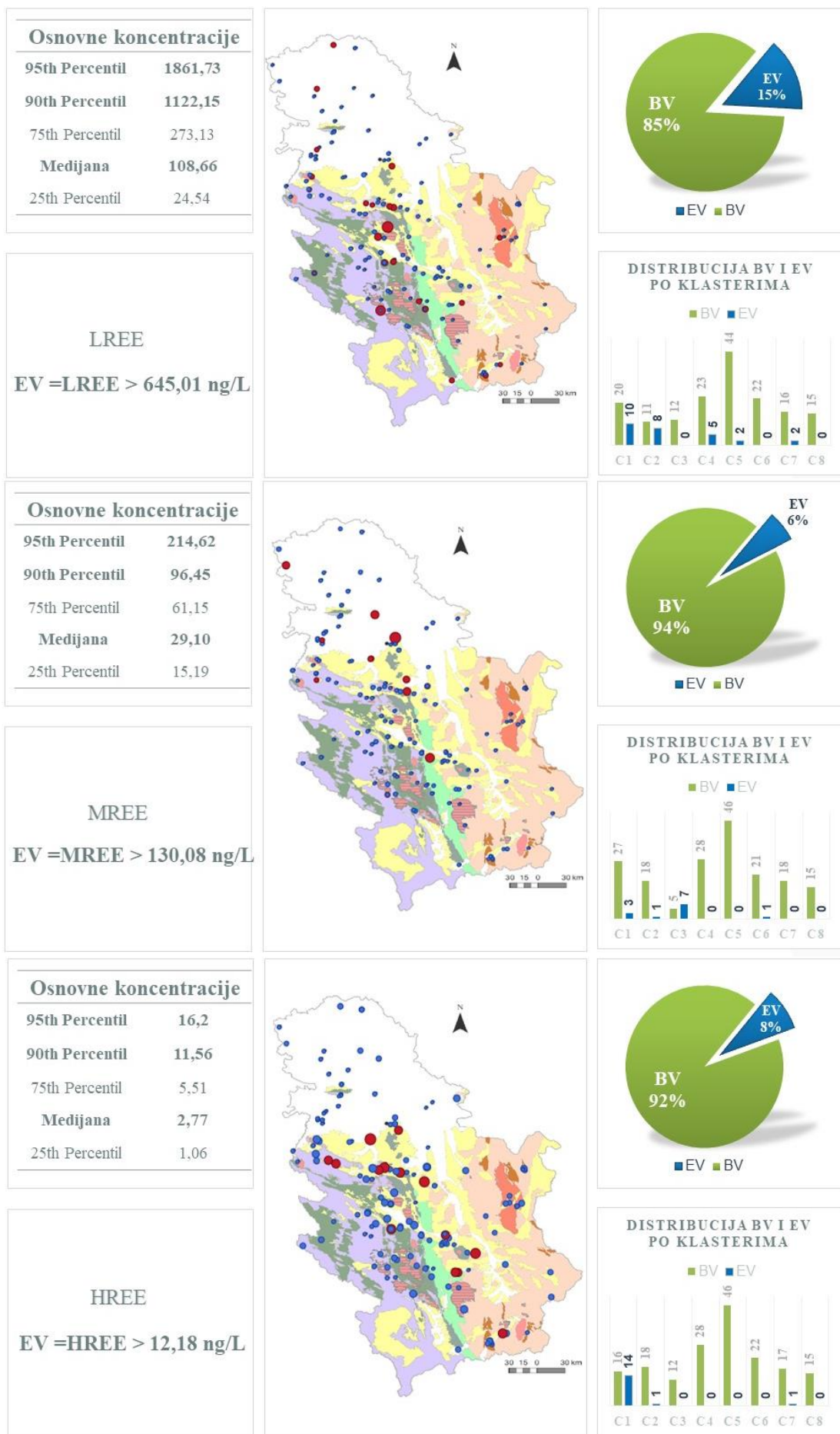
okviru pojava u oblasti Panonskog basena. Terbijum pokazuje značajne EV i u okviru Karpato-Balkanida istočne Srbije, čime se indikuju specifični uslovi pojave ovog elementa budući da su vode ove zone pretežno malomineralizovne i iz karbonatnih stena.

Posmatrajući BV koncentracije teških REE, primetno je da se njihove vrednosti nalaze ispod 1 ng/L. HREE takođe pokazuju prostornu usaglašenost sa EV LREE i MREE u Vardarskoj zoni. Međutim, kao i u slučaju Tb, oblast Karpato-balkanida istočne Srbije poseduje značajne vrednosti HREE elementa lutecijuma. Pseudolantanid itrijum pokazuje medijanu od 15,63ng/L dok je prostorni raspored BV i EV usaglašen sa EV pojavama LREE, MREE i HREE u okviru centralne zone Balkanskog poluostrva.

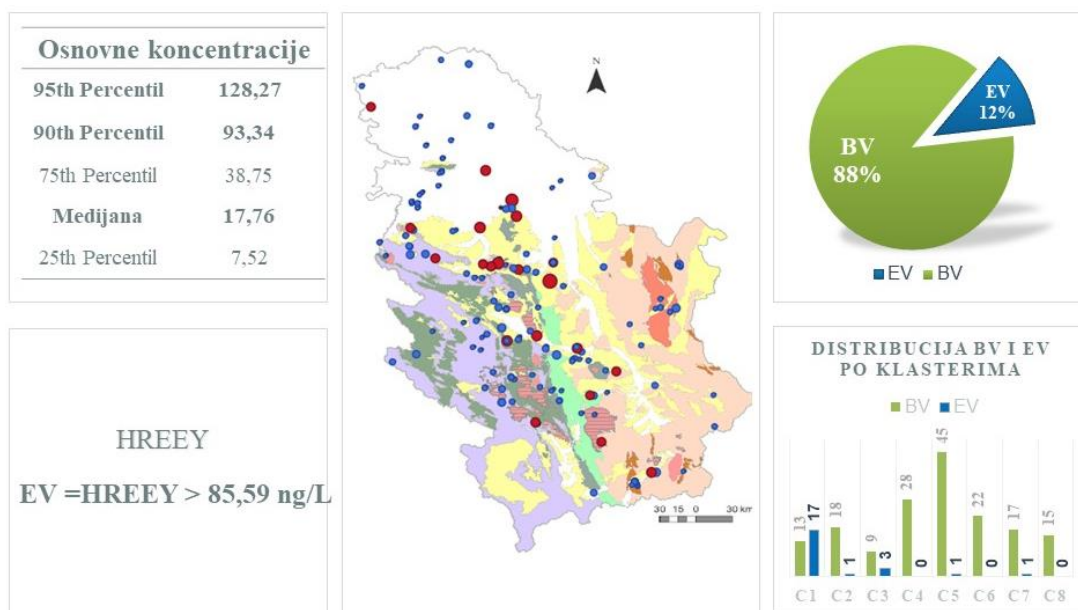
Kada se posmatraju sume REE (slika 5.10), primetno je poklapanje prostornog rasporeda BV i EV sa elementima koji doprinose ovim sumama. Tako su najveće vrednosti suma uspostavljene za LREE (medijana 645 ng/L) a najniže za HREE (2,77 ng/L). Prostorno posmatrano EV obuhvataju zonu centralnog Balkanskog poluostrva, sa izuzetkom MREE, jer se ova suma u EV javlja i u južnom obodu kao i u samom Panonskom basenu. Generalno posmatrano, najvećim delom ekstremne vrednosti individualnih kao i suma elemenata retkih zemalja, prostorno su povezane sa Vardarskom zonom odnosno sa hidrogeološkim sistemima u okviru oligocensko-miocenskog plutonsko-vulkanskog.



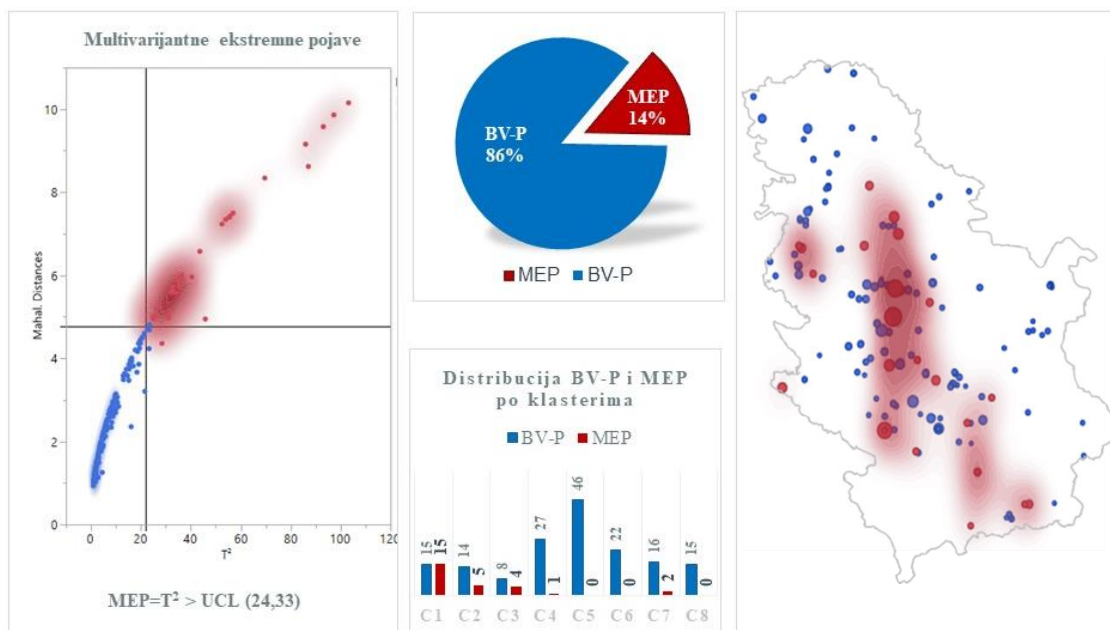
**Slika 5.10.** Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti sumarnih REE.



Slika 5.10. Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti sumarnih REE. (nastavak slike)



**Slika 5.10.** Prikaz osnovnih prirodnih koncentracija i ekstremnih vrednosti sumarnih REE. (nastavak slike)



**Slika 5.11.** Prikaz analize multivarijantnih ekstremnih pojava (MEP).

Kako elementi REE predstavljaju grupu elemenata koji se istovremeno razmatraju, bilo je neophodno odrediti pojave koje predstavljaju EV u multivarijantnom prostoru (Slika 5.11.). Sve pojave EV LREE, MREE i HREE koje imaju prostorno preklapanje u okviru istih pojava, indikuju specifične hidrogeohemijske uslove koji doprinose pojavi izuzetno velikih vrednosti REE ili karakterističnih asocijacija ovih elemenata koje ove vode čine multivarijantno specifičnim u odnosu na većinu ispitivanih voda. 14% pojava predstavljaju MEP i prostorno su vezane za centralnu zonu Balkanskog poluostrva. Hidrogeohemijski posmatrano, pojave koje se litogeochemijski vezuju za kisele magmatske stene, kao i vode iz vulkanita oligocensko-miocenske starosti predstavljaju pojave koje nose specifične REE potpise. Ali takođe i vode iz dubokih hidrogeoloških basena pokazuju odstupanje od ispitivane populacije voda. Najveći deo pojava pripada klasteru C1 i C2 (poglavlje 7) gde se detaljnije mogu razmotriti uslovi pojavljivanja REE MEP.

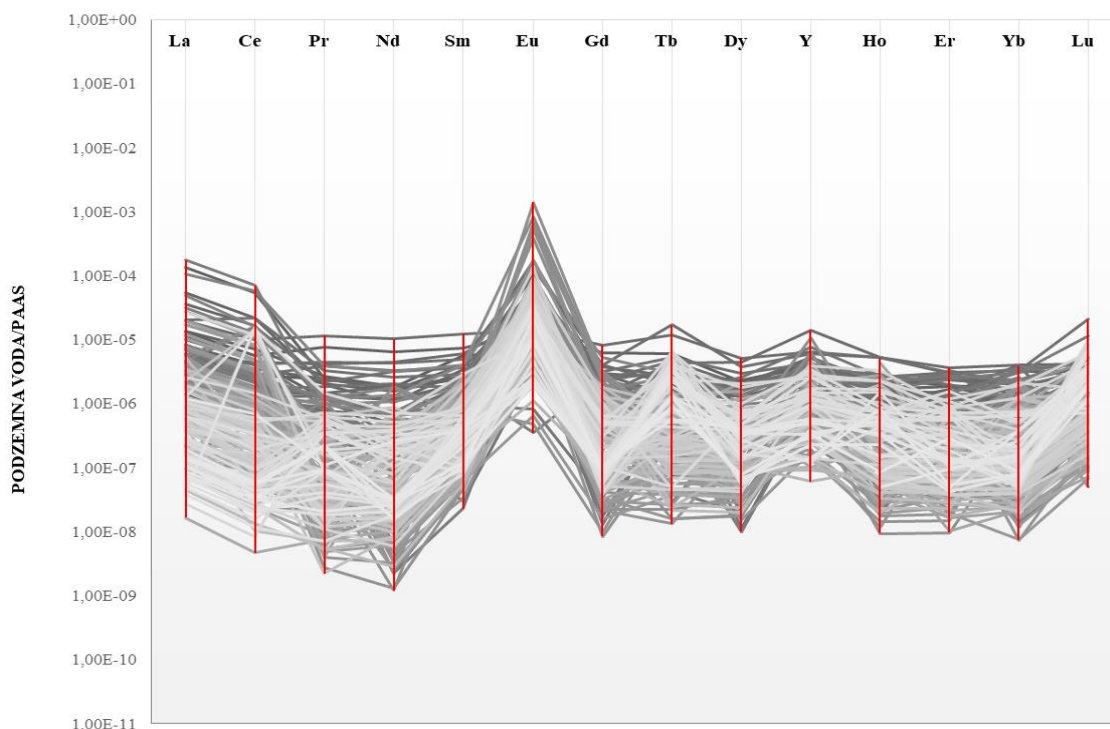
## 6. OSNOVNI HIDROGEOHEMIJSKI INDIKATORI ELEMENATA RETKIH ZEMALJA

### 6.1. Analiza frakcionacije - normalizacija elemenata retkih zemalja – osnovni pojmovi

Regionalno istraživanje REE u podzemnim vodama podrazumevalo je sveobuhvatnu analizu frakcionacije retkih zemalja u podzemnim vodama iz složenih hidrohemijjskih i hidrogeoloških uslova. Polazna osnova za REE karakterizaciju uzoraka podzemnih voda i tumačenje karakterističnih indikatora, formirana je normalizacijom na PAAS referentni standard i grafičkim prikazom rezultata na multielementnim dijagramima.

Budući da na REE koncentracije i selektivno oslobađanje ili izdvajanje iz rastvora utiče veliki broj faktora, ovako kompleksni rezultati su delom bili i očekivani. Složenost regionalnog hidrogeološkog i geološkog okvira i postojanja više još uvek nedovoljno istraženih hidrogeoloških sistema, uslovalo je pojavu velikog broja karakterističnih REE obrazaca čije su interpretacije neposredno genetski vezane za određeni proces ili faktor, ali ,takođe, i određene složene frakcionacije koje su, posmatrano kroz utvrđenu regionalnu hidrogeohemijsku sliku, predstavljale izazov za inetrpretaciju.

Početni korak u sticanju uvida u frakcionaciju ispitivanih voda predstavljao je sumarni REE fraktogram za sve ispitivane vode predstavljen na slici 6.1. Kao što je već rečeno, ovakvom vizuelizacijom REE profila ustanovljena je velika naizgled neuređena opšta frakcionacija unutar uzoraka (neujednačenost odstupanja od referentne linije, trendovi i anomalije) čija je integralna interpretacija predstavljala složen zadatak. Razmatrajući rezultujuće multielementne REE dijagrame ispitivanih podzemnih voda, ustanovljeno je da nije prisutna homogenost u oblicima REE profila. Izražena heterogenost vizuelnih manifestacija normalizovanih koncentracija i velika varijabilnost vrednosti u okviru pojedinačnih elemenata, jasno ukazuje na veoma složene faktore frakcionacije koja se očigledno ne može generalizovati i usvojiti kao karakteristična za sve pojave ispitivanih podzemnih voda.



Slika 6.1. Frakcionacija REE u podzemnim vodama Srbije.

Da bi se izvršila detaljna analiza pojave određenih REE karakteristika, neophodno je „kvantifikovati“ REE profil kako bi se indikacije koje oni nose mogle matematički izračunati, a nakon toga i dovesti u vezu u okviru većeg broja uzoraka, čime bi se doprinelo karakterizaciji hidrogeološkog sistema. Ovo numeričko opisivanje REE obrazaca u hidrogeohemijskim istraživanjima se u osnovi zasniva na analizi odnosa između grupa REE, ali i unutar grupnih frakcionacija:

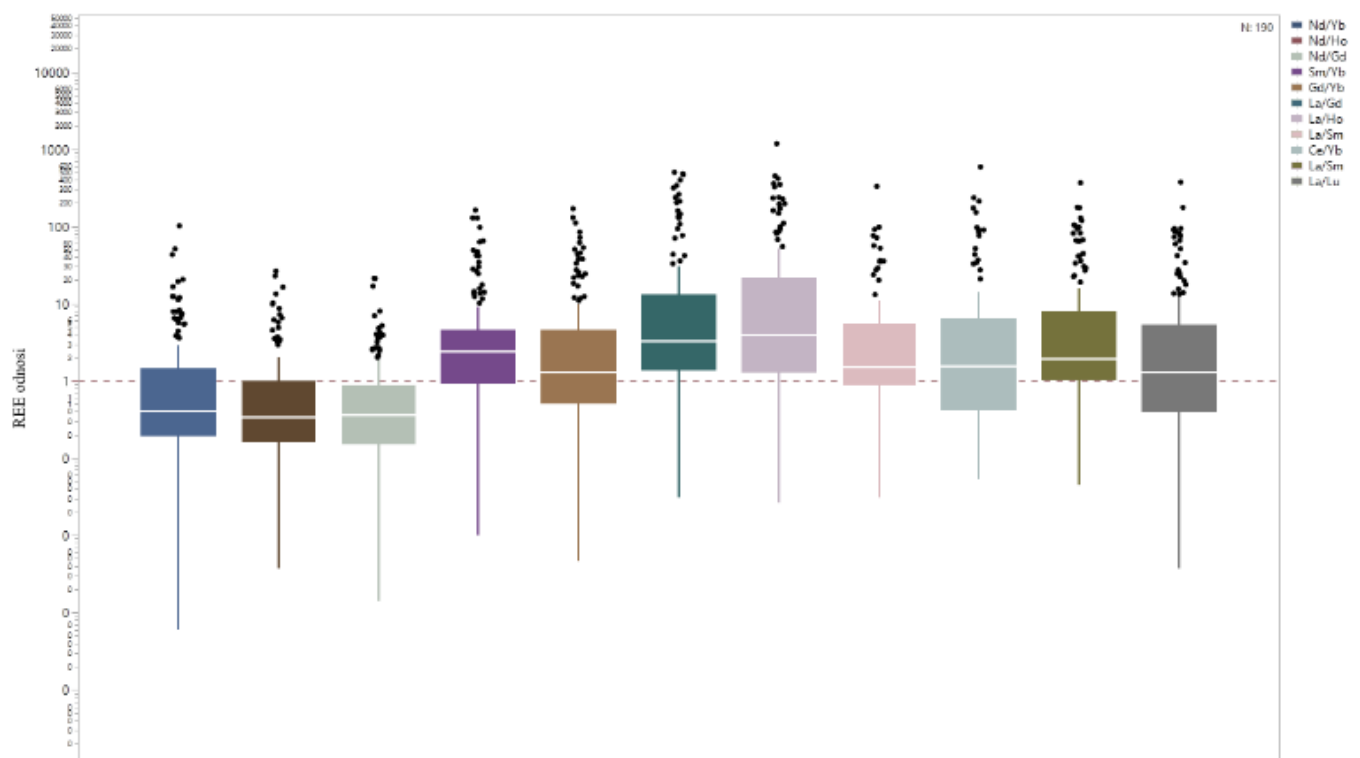
- LREE/MREE,
- MREE/HREE,
- Ce, Eu, Y,
- LREE/LREE,
- MREE/MREE,
- HREE/HREE.

Prilikom utvrđivanja REE obogaćenja i osiromašenja u razmatranim podzemnim vodama, definisan je veliki broj međusobnih REE odnosa, gde su u razmatranje uzeti skoro svi elementi. Deo rezultata deskriptivne statistike prikazan je u tabeli 6.1. i na slici 6.2, gde se jasno vidi da vrednosti interelementnih odnosa značajno variraju, odnosno prisutna su izuzetna obogaćenja i osiromašenja predstavljena velikim brojem ekstremnih vrednosti.

**Tabela 6.1.** Prikaz statističkih veličina za interelementne odnose i anomalije REE.

Parametar	Minimum	Maksimum	Medijana	Stand. Dev.	Varijansa	90 <sup>th</sup> percentil	95 <sup>th</sup> percenti
<b>LREE</b>							
Ce/Ce*	0.0609	522.73	1.08	42.28	1787.83	6.01	12.35
Ce/Yb	0.0534	590.68	1.54	65.85	4336.3	44.15	99.84
La/Gd	0.0311	502.37	3.2	82.08	6737.45	67.89	207.28
La/Ho	0.0263	1180.54	3.97	110.62	12236.12	85.93	209.78
La/Lu	0.0038	374.23	1.27	34.62	1198.31	22	74.04
La/Nd	0.1136	49245.2	8.91	3617.12	13083538	502.49	1411.04
La/Pr	0.0317	1414	4.91	174.94	30602.55	70.81	354.42
La/Sm	0.0303	330.29	1.5	34.4	1183.67	27.44	57.22
La/Y	0.0236	282.55	1.56	25.39	644.89	14.72	28.07
La/Yb	0.0436	3457.36	3.83	307.85	94769.04	94.91	383.67
Log Ce/Ce*	-12.154	2.72	0.03	0.54	0.29	0.78	1.09
Nd/Gd	0.0014	21.36	0.36	2.66	7.09	2.42	3.96
Nd/Ho	0.0037	26.44	0.34	3.25	10.57	3.2	6.34
Nd/Lu	0.0005	11.83	0.08	1.47	2.16	1.53	3.18
Nd/Yb	0.0006	101.79	0.41	9.18	84.3	6.3	11.56
<b>MREE</b>							
Dy/Lu	0.004	19.45	0.32	1.95	3.8	0.88	1.66
Eu/Eu*	0.1638	2509.23	57.05	235.9	55646.57	315.18	417.97
Eu/Gd/Eu*	0.1954	10.77	1.19	1.52	2.31	2.98	4.1
Gd/Gd*	0.0006	3.08	0.03	0.27	0.07	0.27	0.44
Gd/Lu	0.0023	18.36	0.37	2.67	7.14	2.98	6.19
Gd/Tb	0.0085	54.7	0.81	7.16	51.28	7.52	17.49
Gd/Yb	0.0046	169.58	1.27	20.88	435.99	21.38	44.5
Log Eu/Eu*	-0.7857	3.4	1.76	0.66	0.43	2.5	2.62
Sm/Sm*	0.4069	1046.73	13.05	104.03	10822.74	55.58	99.99

Parametar	Minimum	Maksimum	Medijana	Stand. Dev.	Varijansa	90 <sup>th</sup> percentil	95 <sup>th</sup> percenti
Sm/Gd	0.0382	116.05	1.41	13.54	183.44	8.88	16.79
Sm/Yb	0.01	162.72	2.38	20.73	429.77	14.01	41.93
Tb/Lu	0.0074	32.93	0.45	3.61	13	2.87	6.14
HREE							
Er/La	0.0005	14.56	0.24	2.13	4.52	1.64	4.33
Er/Lu	0.0034	16.31	0.21	1.82	3.3	1.2	3.02
Er/Tb	0.0006	57.3	0.57	6.09	37.05	3.52	7.18
Er/Y	0.0117	2.82	0.36	0.5	0.25	1.04	1.44
Lu/Ho	0.043	303.24	4.6	29.01	841.49	14.71	53.97
Lu/Y	0.0004	1.33	0.03	0.18	0.03	0.15	0.3
Lu/Yb	0.0271	238.57	5.34	30.5	930.37	27.96	71.57
Y/Ho	0	93.4	2.1	10.96	120.09	8.97	22.82
Y/Nd	0	808.7	2.98	92.28	8516.44	58.23	157.92
Yb/Yb*	0.0082	37.24	0.31	3.51	12.32	2.33	4.12
Yb/Lu	0.0042	36.96	0.19	3.85	14.86	2.08	7



**Slika 6.2.** Box-plot dijagrami odnosa između LREE, MREE i HREE.

Ispitivane podzemne vode karakteriše širok dijapazon vrednosti Ce i Eu anomalija, od izuzetno negativnih do veoma pozitivnih, jasno ukazujući na složene regionalne hidrogeohemijske uslove (Tabela 6.2.). Kako bi se jednostavnije izvršila interpretacija, anomalije su prikazane u logaritamskim vrednostima. Vrednost 0 znači da elementi nisu frakcionisani i imaju sličan odnos kao u standardnom referentnom materijalu. Vrednosti sa negativnim predznakom predstavljaju negativne anomalije, dok se vrednosti iznad 0 smatraju pozitivnim anomalijama.



**Tabela 6.2.** Anomalije REE u podzemnim vodama Srbije.

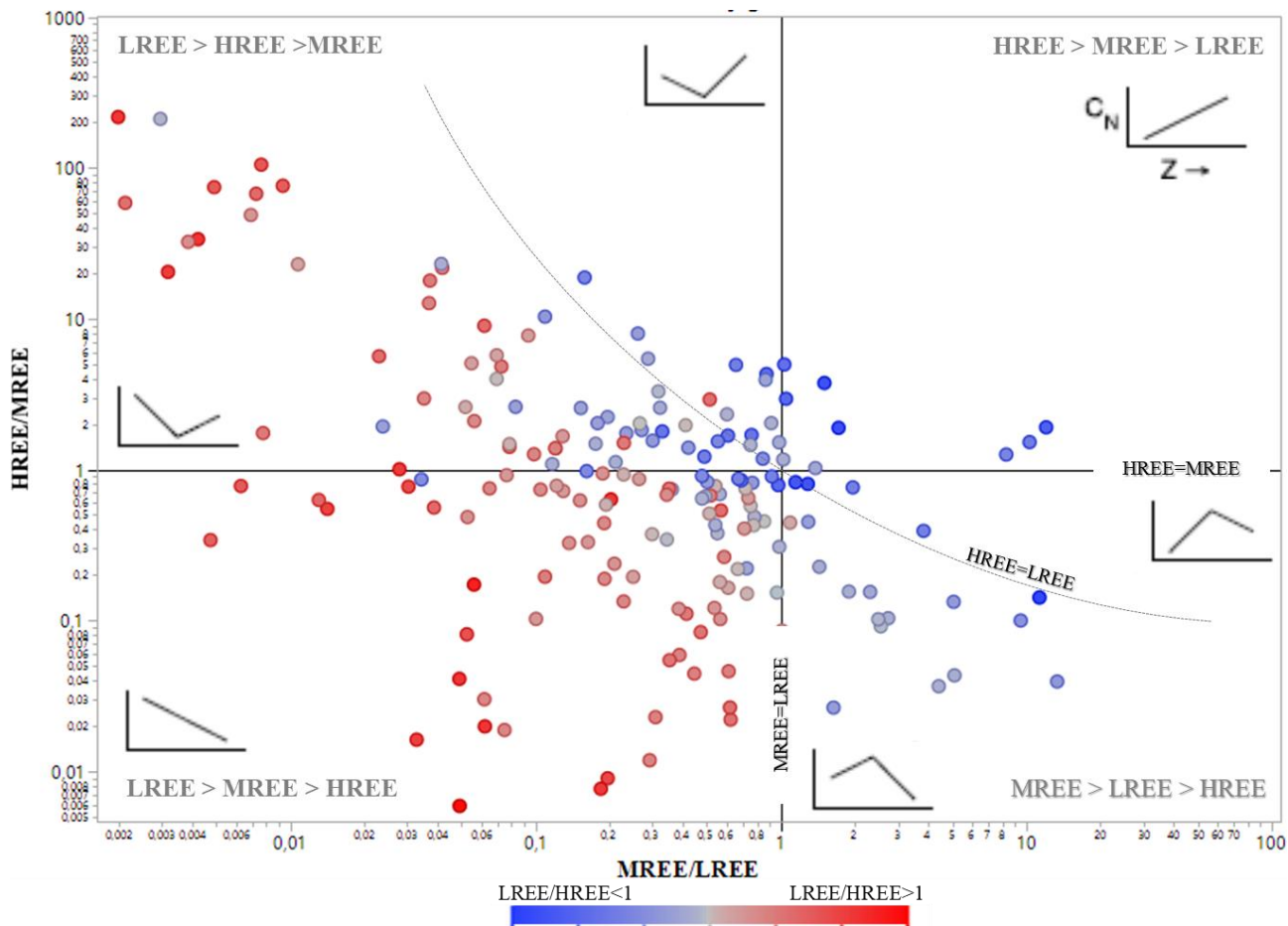
	Log Ce/Ce*	Log Eu/Eu*
Minimum	-1.21	-0.78
Maksimum	2.72	3.41
Medijana	0.04	1.76
90 <sup>th</sup> percentil	0.79	2.51
95 <sup>th</sup> percentil	1.11	2.63

Uopšteno posmatrano, dobijeni REE profili pokazuju različite trendove, rastu ili padaju od La ka Lu, sa prisutnom izuzetnom frakcionacijom svih elemenata, ali i sa tendencijom ka relativno ravnom normalizovanom profilu u okviru pojedinih uzoraka. Prisustvo različitih REE obrazaca prikazanih na sumarnom fraktogramu jednim delom se može objasniti razlikama u geohemijskoj mobilnosti između LREE, MREE i HREE tokom interakcije voda-stena.

Intermedijarni i regionalni hidrogeološki sistemi u okviru kojih se formiraju REE potpisi su često vezani za tipove stena koji nisu otkriveni na površini ili čije prisustvo nije sa sigurnošću utvrđeno. Ako se krene od pretpostavke da podzemne vode sličnih REE karakteristika imaju sličnosti u formiranju hemijskog sastava i dele sudbinu u okviru sličnog hidrogeološkog sistema, razmatranjem skupova pojava koje dele zajedničke karakteristike REE potpisa, moguće je izvršiti karakterizaciju procesa nastanka hemijskog sastava i sistema cirkulacije.

Jednostavna kvantifikacija i uporedivost profila REE i uopšteno izdvajanje sličnih REE potpisa vrši se uporednim prikazom karakterističnih REE odnosa, kao što može da se vidi na slici 6.3. Šematizacijom REE profila kao što je prikazano na slici 6.3, svakako je došlo do gubljenja određenih frakcionacija uočenih na slici 6.1, međutim, omogućeno je sticanje opšteg uvida u generalne procese i mehanizme koji su odgovorni za opštu REE hidrogeohemiju. Detaljnija i pouzdanija izdvajanja sličnih obrazaca sa svim ustanovljenim frakcionacijama biće prikazana u Poglavlju 7. primenom multivarijantne analize, dok se u ovom poglavlju nastoji predstaviti opšta REE frakcionacija.

Grafičkim prikazom interelementnih odnosa MREE/LREE i MREE/HREE (slika 6.3.) dobija se opšti uvid u REE normalizovane profile koji nose određene indikacije o poreklu hemijskog sastava. Posmatrajući raspored tačaka u poljima karakterističnih dijagrama primećeno je da generalni trendovi REE zavise od LREE ka HREE i obrnuto, sa prisutnim manjim MREE frakcionacijama, dok dominantna obogaćenja MREE nisu značajno zastupljena. Oscilacije iznad i ispod ose HREE=MREE i dominantno koncentrisanje tačaka sa leve strane dijagrama u zoni osiromašenja MREE ( $MREE/LREE < 1$ ), ukazuje na to da je za posmatranje REE profila na regionalnom nivou značajno LREE i HREE obogaćenje ili osiromašenje, odnosno da je neophodno posmatrati odnos ove dve grupe.



**Slika 6.3.** Generalni REE obrasci u ispitivanim podzemnim vodama.

Veoma mali broj uzoraka ima karakterističan uzlazni trend od LREE ka HREE, čime se ističe da nije zastupljen veliki broj pojava podzemnih voda iz jednostavnih sistema formiranih u bazičnim ili karbonatnim stenama, gde bi se takav trend sa dominantno zastupljenim hidrohemijским procesom jonske kompleksacije duž toka mogao razviti (He et al. 2011, Houyun et al. 2012).

Sa druge strane, izdvajanja MREE obogaćenja izdvojena su u nešto više uzoraka, što implicira postojanje sistema u kom se cirkulacija vode vrši u izuzetno redukcionim uslovima, sa mogućim prisustvom organskih materija i klastičnih sedimenata sa Fe/Mn obogaćenim mineralima.

Najbrojnija grupa podzemnih voda predstavljena je opadajućim trendom profila REE od La prema Lu, odnosno od LREE ka HREE. Ovakav trend ukazuje na cirkulaciju podzemnih voda kroz LREE obogaćene stene, procese desorpcije LREE usled promena oksido-redukcionih i pH uslova u hidrogeološkom sistemu, ali i na procese mešanja podzemnih voda različitih hidrohemijских karakteristika. LREE obogaćenja takođe mogu da predstavljaju prisustvo koloidnih i suspendovanih čestica, što se hidrogeološkom interpretacijom može dovesti u vezu sa uslovima mogućeg transporta LREE iz udaljenijih zona (Leybourne and Johannesson 2008).

## 6.2. Hidrogeohemijsko modeliranje – osnovni jonski oblici elemenata retkih zemalja

Opšte je prihvaćeno da koncentracije REE u prirodnim podzemnim vodama zavise od mnogih faktora, uključujući: distribuciju i zastupljenost minerala koji sadrže REE u stenama, hemijski sastav podzemnih voda i fizičko-hemijske karakteristike, rastvorljivosti minerala REE nosioca u stenama u odnosu na sastav prirodnog rastvora kao i sposobnost sekundarnih minerala da adsorbuju ili inkorporiraju REE u svoju strukturu (Humphris 1984, Johannesson and Zhou 1999, Zhou et al. 2005).

Hidrogeohemijske karakteristike REE temelje se na karakteristikama valentnog stanja grupe REE. Dominantno valentno stanje REE u vodenim rastvorima je stanje +3. Međutim, u oksidacionim uslovima trovalentni Ce prelazi u  $Ce^{4+}$ , dok u izuzetno redukcionim uslovima nastaje  $Eu^{2+}$  (Wood 1990a,b). Trovalentni REE joni su klasifikovani kao tvrdi joni i teže formiranju hidrohemijjskih veza sa tvrdim ligandima koji sadrže visoko elektronegativne donore (Wood 1990a). Najznačajniji elektron-donori u tom smislu predstavljeni su kiseonikom i fluorom, koji formiranjem različitih jedinjenja doprinose specijaciji REE u vodi. Najznačajniji anjoni u podzemnim vodama odgovorni za REE migraciju predstavljeni su fluoridima ( $F^-$ ), sulfatima ( $SO_4^{2-}$ ), karbonatima ( $CO_3^{2-}$ ), fosfatima ( $PO_4^{3-}$ ) i hidroksidima ( $OH^-$ ). Iako su poznati kompleksi sa intermedijarnim hloridnim (Cl) jonima, oni su relativno slabi u prirodnim podzemnim vodama, dok su kompleksi sa ligandima kao što su nitriti i sulfidi izuzetno slabi ili nepoznati u vodenom rastvoru (Wood 1990a).

Hidrogeohemijskim modeliranjem ustanovljen je veliki broj zastupljenih jonskih oblika REE (Tabela 6.3. Ln – razmatrani element REE). Rezultati su pokazali da specijacija zavisi od sadržaja anjona sa jedne strane ali i hidrohemijjskih uslova, pre svega pH.

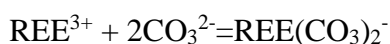
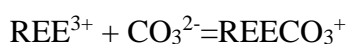
**Tabela 6.3.** Specijacija REE u ispitivanim podzemnim vodama. Izdvojeni najznačajniji kompleksi.

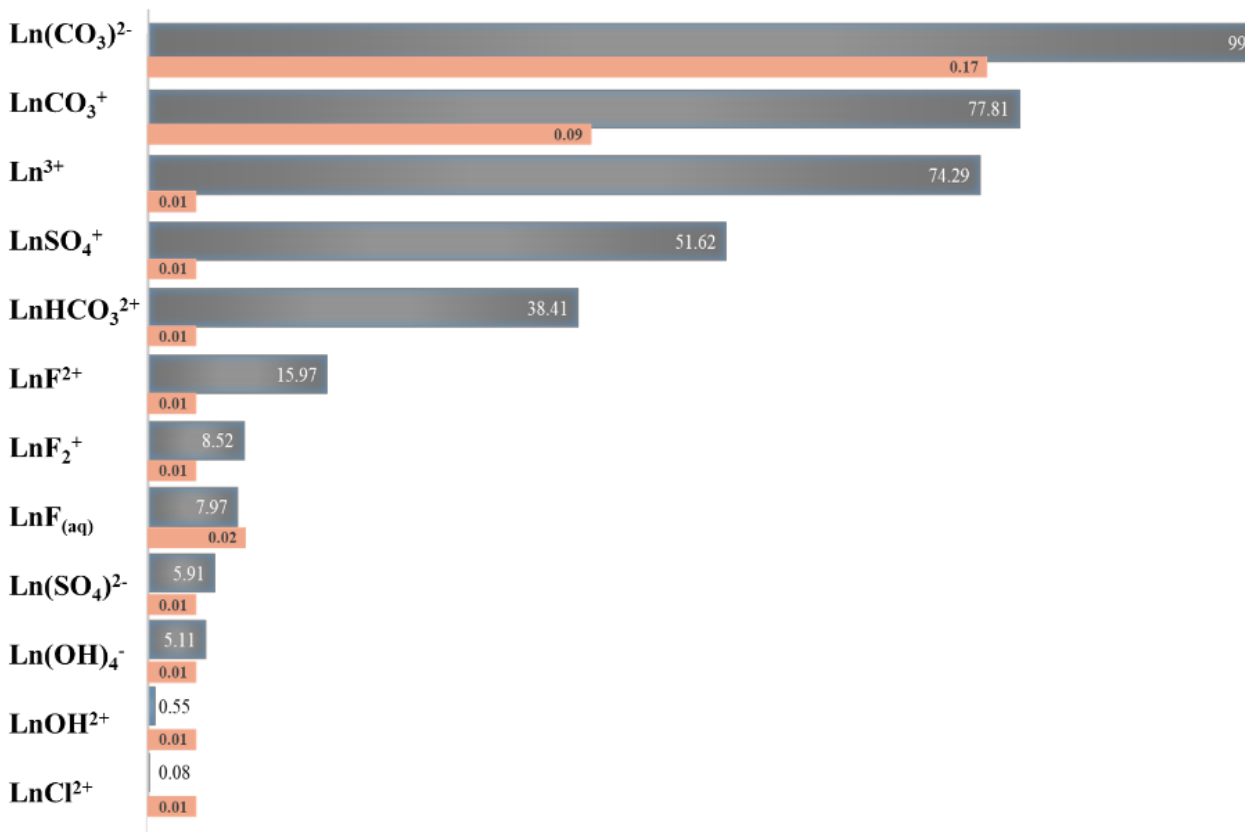
Jonski oblici REE					
Slobodni joni	Karbonatni kompleksi	Sulfatni kompleksi	Hloridni kompleksi	Fluoridni kompleksi	Hidroksidni kompleksi
$Ln^{3+}$	$Ln(CO_3)_2^{2-}$ $LnCO_3^+$ $LnHCO_3^{2+}$	$LnSO_4^+$ $Ln(SO_4)_2^{2-}$	$LnCl^{2+}$	$LnF^{2+}$ $LnF_2^+$ $LnF_{(aq)}$	$Ln(OH)_4^-$ $LnOH^{2+}$

Sumarni prikaz procentualne zastupljenosti migrativnih REE jona prikazan je na slici 6.4. Složeni uslovi kompleksacije REE u podzemnim vodama predstavljeni su širokim opsezima vrednosti zastupljenih jona i generalno posmatrano se nalaze u saglasnosti sa rezultatima prethodnih istraživanja.

Karbonatni kompleksi REE predstavljaju najvažnije neorganske migrativne oblike odgovorne za transport REE u slabo kiselim, neutralnim i slabo baznim podzemnim vodama (Sholkovitz 1990). Rezultati modeliranja specijacije REE pokazuju da se ideo elemenata povezanih sa karbonatnim jonima nalazi u funkciji povećanja atomskog broja duž grupe REE.

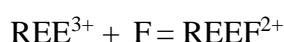
Modeliranje je pokazalo da su pojave HREE u neutralnim podzemnim vodama povezane sa formiranjem pretežno dikarbonatnih jona  $Ln(CO_3)_2^-$ , dok se LREE dominantno javljaju u vidu karbonatnih oblika  $LnCO_3^+$  (Slika 6.5). Proporcija  $Ln(CO_3)_2^-$  povećava se od La prema Lu, dok se procentualna zastupljenost  $LnCO_3^+$  smanjuje.



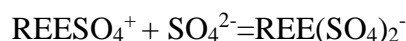
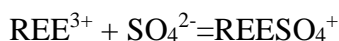


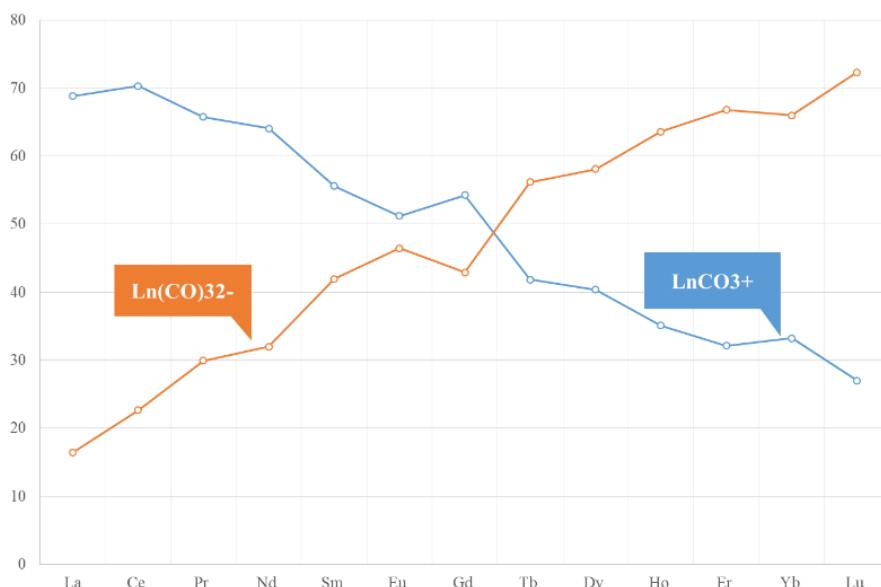
**Slika 6.4.** Procentualna zastupljenost migrativnih oblika REE u ispitivanim podzemnim vodama.

Iako su hidrokarbonati najdominantniji anjoni u razmatranim podzemnim vodama, ne mogu se zanemariti ostali anjoni koji se u pojedinim uzorcima nalaze u velikim koncentracijama. Pored koncentracija, neophodno je sagledati složenost anjonskog sastava, posebno kada se uzme u obzir postojanje kompetitivnog efekta za kompleksaciju karbonata, sulfata i fluorida sa REE. Kao i kod hidrokarbonata, konstante stabilnosti REE fluorida u podzemnim vodama, takođe, rastu sa povećanjem atomskog broja, odnosno sa smanjenjem jonskog radijusa.



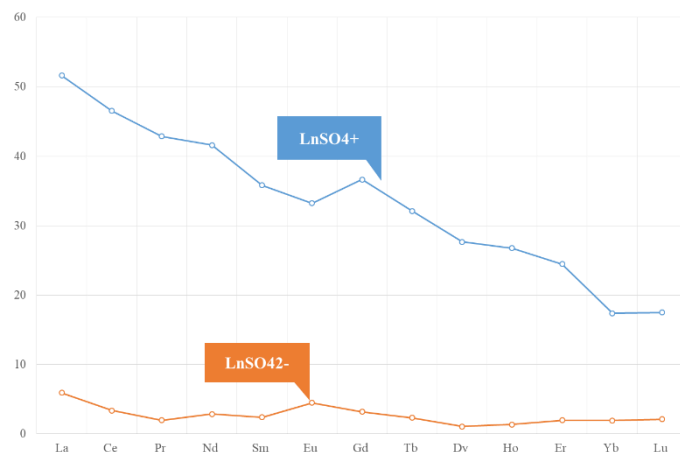
Teorijski gledano, stabilnost sulfatnih kompleksa za razliku od prethodno navedenih anjona, pokazuje veoma malu zavisnost u odnosu na jonski radijus  $\text{REE}^{3+}$  jona. Iako se u određenom broju uzoraka REE sulfatni kompleksi u obliku  $\text{LnSO}_4^+$  nalaze sa velikom procentom zastupljenosti, negativno naelektrisani sulfatni jonski oblici  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$  nisu značajno prisutni u razmatranim vodama. Pojavljivanje ovog jona postaje značajno u izuzetno sulfatnim vodenim rastvorima kao što su rudničke vode.





**Slika 6.5.** Procentualna zastupljenost karbonatnih jonskih oblika REE u neutralnim podzemnim vodama (Dag Banjica).

U razmatranim podzemnim vodama, procentualna zastupljenost sulfatnog REE migrativnog oblika  $\text{LnSO}_4^+$  u malom broju uzoraka pokazala je zavisnost u odnosu na atomski broj. Ovi pozitivno naelektrisani jonski oblici, pokazuju veći % zastupljenosti u elementima iz grupe LREE. Na slici 6.6. predstavljen je karakteristični primer u kom je modeliranjem predviđena velika aktivnost sulfatnih REE jona, gde se jasno vidi trend opadanja od La ka Lu.  $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$  i uglavnom ne pokazuje tendenciju ka određenoj grupi REE.



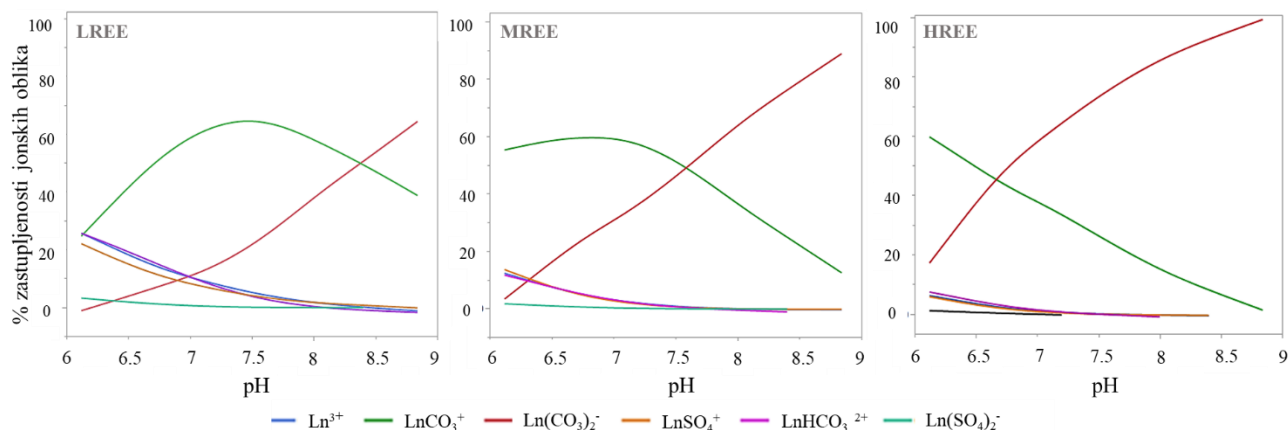
**Slika 6.6.** Procentualna zastupljenost sulfatnih jonskih oblika REE u blago kiselim podzemnim vodama (Bela voda - Slatina).

Najznačajniji fizičko-hemijski parametar koji utiče na migraciju trovalentnih REE u ispitivanim vodama predstavlja pH, dok je kod elemenata koji su podložni redoks transformacijama i parametar Eh od izuzetnog značaja za hidrogeohemijsku migrativnost.

Modeliranjem je predviđeno da će karbonatni  $\text{LnCO}_3^+$  i/ili kompleksi dikarbonata  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  biti osnovni rastvoreni oblici za sve REE u razmatranim podzemnim vodama. Slobodni REE joni ( $\text{Ln}^{3+}$ ) značajni su u onim podzemnim vodama gde se pH vrednosti nalaze ispod vrednosti 7,0. Uopšteno posmatrano, unutar pH vrednosti ispitivanih podzemnih voda, predviđa se smanjenje procentualnog udela  $\text{Ln}^{3+}$  sa povećanjem pH, dok se značaj  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$  poveća sa pH, tako da bi dikarbonatni kompleksi trebali postati dominantna vrsta za sve REE kada pH poraste iznad 8,5.

Rezultati su pokazali da migrativni oblici grupa REE pokazuju različito ponašanje kada se radi o distribuciji dominantnih oblika u zavisnosti od pH. Na slici 6.7. prikazan je shematizovani prikaz specijacije REE lantana, gadolinijuma i lutecijuma kao reprezentata LREE, MREE i HREE u ispitivanim podzemnim vodama.

Proračunima je predviđeno da će karbonatni kompleksi LREE ( $\text{LREECO}_3^+$ ) dominirati u podzemnim vodama gde je pH između 6 i 7,5. Za podzemne vode udeo  $\text{LREE}^{3+}$  opada sa porastom atomskog broja kroz LREE seriju, dok u slučaju  $\text{LREECO}_3^+$  i  $\text{LREE}(\text{CO}_3)_2^-$  raste. Međutim, kada je pH iznad 7,5, udeo  $\text{LREECO}_3^+$  opada, a  $\text{LREE}(\text{CO}_3)_2^-$  se povećava sa povećanjem atomskog broja.



**Slika 6.7.** Prikaz distribucije osnovnih migrativnih oblika LREE, MREE i HREE u zavisnosti od pH u ispitivanim podzemnim vodama.

Distribucija migrativnih oblika MREE i njihova zavisnost od pH se u određenoj meri nalazi u sličnom odnosu kao LREE, sa vidnom manjom zastupljenošću nekarbonatnih jona. MREE se dominantno nalaze u obliku  $\text{MREECO}_3^+$  u podzemnim vodama do pH vrednosti oko 7,5, nakon koje u rastvoru preovlađuju  $\text{MREE}(\text{CO}_3)_2^-$ . Za razliku od LREE, slobodni  $\text{MREE}^{3+}$  joni su zastupljeni u manjem procentu i tako se pri nižim vrednostima pH elementi ove grupe u vodi nalaze u karbonatnom obliku. Distribucija modeliranih jonskih oblika HREE pokazuje konstantan pad zastupljenosti karbonatnih i rast dikarbonatnih jona sa povećanjem pH, gde se smena dominantnih oblika vrši pri pH vrednosti oko 6,5. Rezultati modeliranja REE pokazuju da se ovi elementi u vidu nekarbonatnih jona u vodama nalaze u zanemarljivim količinama.

### 6.3. Uslovi migracije elemenata retkih zemalja– mehanizmi i procesi koji utiču na retke zemlje i frakcionaciju

Kako bi se ustanovila veza između osnovnih hidrohemijskih komponenti, mikrokomponenti, fizičko-hemijskih parametara sa elementima retkih zemalja provedena je korelaciona analiza čiji su rezultati prikazani u tabeli 6.4. sa istaknutim vrednostima korelacionog koeficijenta  $r_s$ , za  $p < 0.05$ . Zbog preglednijeg prikaza najznačajnijih korelacija, na slici 6.8. konstruisan je dijagram gde su jasno naznačene korelacije za  $p < 0.05$ .

**Tabela 6.4.** Rezultati korelacione analize analiziranih hidrohemijskih parametara.

by Variable	Variable	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
La	Ce	0,8732	<,0001
La	Er	0,2926	<,0001
La	Fe	0,4047	<,0001
La	Gd	0,3791	<,0001
La	Nd	0,2997	<,0001
La	Pr	0,4300	<,0001
La	Sm	0,4331	<,0001
La	Yb	0,3383	<,0001
La	Al	0,2766	0,0001
La	Tm	-0,2596	0,0003
La	Eu	0,1981	0,0062
La	Ho	0,1799	0,0130
La	Dy	0,1692	0,0196
La	K	0,1575	0,0300
La	Sr	0,1452	0,0457
La	EC	0,1455	0,0469
Ce	Er	0,3062	<,0001
Ce	Fe	0,3110	<,0001
Ce	Gd	0,2827	<,0001
Ce	Nd	0,3233	<,0001
Ce	Pr	0,4727	<,0001
Ce	Sm	0,3930	<,0001
Ce	Yb	0,3318	<,0001
Ce	Al	0,2645	0,0002
Ce	Ho	0,2241	0,0019
Ce	Tb	0,2045	0,0047
Ce	Tm	-0,1756	0,0154
Ce	Dy	0,1726	0,0172
Pr	Dy	0,4957	<,0001
Pr	Er	0,6200	<,0001
Pr	Fe	0,3618	<,0001
Pr	Gd	0,3482	<,0001
Pr	Ho	0,5556	<,0001
Pr	Lu	0,3685	<,0001
Pr	Nd	0,6516	<,0001
Pr	Sm	0,5734	<,0001

by Variable	Variable	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
Gd	Cl	0,2990	<,0001
Gd	CO <sub>2</sub>	0,3735	<,0001
Gd	Dy	0,3066	<,0001
Gd	EC	0,3682	<,0001
Gd	Er	0,4098	<,0001
Gd	Ho	0,3606	<,0001
Gd	K	0,3287	<,0001
Gd	Na	0,3288	<,0001
Gd	Fe	0,2650	0,0002
Gd	HCO <sub>3</sub>	0,2731	0,0002
Gd	Sr	0,2697	0,0002
Gd	Mn	0,2286	0,0015
Gd	Yb	0,2078	0,0040
Gd	Tb	0,1991	0,0059
Gd	pH	-0,1924	0,0083
Gd	Lu	0,1871	0,0097
Gd	Si	0,1635	0,0316
Tb	Dy	0,5295	<,0001
Tb	Er	0,4775	<,0001
Tb	Ho	0,4740	<,0001
Tb	Lu	0,5864	<,0001
Tb	Tm	0,3181	<,0001
Tb	Yb	0,2814	<,0001
Tb	HCO <sub>3</sub>	-0,1402	0,0604
Dy	Er	0,5349	<,0001
Dy	Ho	0,5420	<,0001
Dy	Lu	0,4693	<,0001
Dy	Tm	0,4926	<,0001
Dy	Yb	0,4271	<,0001
Dy	Mn	0,2756	0,0001
Dy	Fe	0,2198	0,0023
Dy	Al	0,2154	0,0028
Dy	Sr	0,2098	0,0037
Dy	Si	0,2104	0,0055
Dy	CO <sub>2</sub>	0,2069	0,0234
Dy	T	0,1674	0,0268

by Variable	Variable	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
Pr	Tb	0,5074	<,0001
Pr	Yb	0,4527	<,0001
Pr	Al	0,2338	0,0012
Pr	Mn	0,1512	0,0373
Nd	Dy	0,6064	<,0001
Nd	Er	0,4307	<,0001
Nd	Gd	0,4982	<,0001
Nd	Ho	0,5294	<,0001
Nd	Sm	0,5934	<,0001
Nd	Tb	0,4950	<,0001
Nd	Tm	0,3011	<,0001
Nd	Mn	0,2694	0,0002
Nd	Yb	0,2407	0,0008
Nd	Lu	0,2400	0,0009
Nd	Sr	0,2388	0,0009
Nd	Fe	0,2091	0,0038
Nd	Eu	0,1948	0,0071
Nd	Si	0,1642	0,0308
Nd	Al	0,1480	0,0415
Nd	CO <sub>2</sub>	0,1753	0,0555
Sm	Dy	0,5515	<,0001
Sm	Er	0,4781	<,0001
Sm	Fe	0,3164	<,0001
Sm	Gd	0,4947	<,0001
Sm	Ho	0,4607	<,0001
Sm	Lu	0,3183	<,0001
Sm	Mn	0,2788	<,0001
Sm	Tb	0,4135	<,0001
Sm	Yb	0,3156	<,0001
Sm	Sr	0,2417	0,0008
Sm	Al	0,2013	0,0054
Sm	T	0,1877	0,0129
Eu	Cl	0,4216	<,0001
Eu	EC	0,4228	<,0001
Eu	Gd	0,2912	<,0001
Eu	HCO <sub>3</sub>	0,4067	<,0001
Eu	K	0,4298	<,0001
Eu	Na	0,4245	<,0001
Eu	Sr	0,5979	<,0001
Eu	pH	-0,2560	0,0004
Eu	Eh	-0,2388	0,0014
Eu	SO <sub>4</sub>	-0,2324	0,0017
Eu	CO <sub>2</sub>	0,2794	0,0020
Eu	T	0,2048	0,0066
Eu	Mg	0,1673	0,0210

by Variable	Variable	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
Ho	Er	0,5491	<,0001
Ho	Lu	0,4529	<,0001
Ho	Si	0,3133	<,0001
Ho	Yb	0,3979	<,0001
Ho	Tm	0,2552	0,0004
Ho	Fe	0,2469	0,0006
Ho	Sr	0,2035	0,0049
Ho	SO <sub>4</sub>	0,2073	0,0052
Ho	Al	0,1802	0,0128
Ho	O <sub>2</sub>	-0,2106	0,0221
Ho	F	0,2346	0,0252
Ho	CO <sub>2</sub>	0,1817	0,0471
Er	Fe	0,2944	<,0001
Er	Lu	0,5240	<,0001
Er	Yb	0,5064	<,0001
Er	Al	0,2242	0,0019
Er	Tm	0,1954	0,0069
Er	Mn	0,1895	0,0088
Er	Sr	0,1595	0,0280
Er	SO <sub>4</sub>	0,1566	0,0358
Yb	Al	0,3692	<,0001
Yb	Fe	0,3869	<,0001
Yb	Lu	0,3622	<,0001
Yb	Mn	0,1459	0,0446
Yb	Si	0,1407	0,0648
Lu	T	0,1706	0,0240
Lu	Al	0,1625	0,0251
Lu	Fe	0,1624	0,0251
Lu	Si	0,1442	0,0583
Lu	O <sub>2</sub>	-0,1702	0,0653
Y	Dy	0,5784	<,0001
Y	Er	0,6992	<,0001
Y	Fe	0,3955	<,0001
Y	Gd	0,4746	<,0001
Y	Ho	0,6262	<,0001
Y	La	0,3154	<,0001
Y	Lu	0,4329	<,0001
Y	Nd	0,6136	<,0001
Y	Pr	0,6700	<,0001
Y	Sm	0,4997	<,0001
Y	Sr	0,4062	<,0001
Y	Tb	0,3860	<,0001
Y	Yb	0,5640	<,0001
Y	Ce	0,2656	0,0002
Y	Mn	0,2581	0,0003



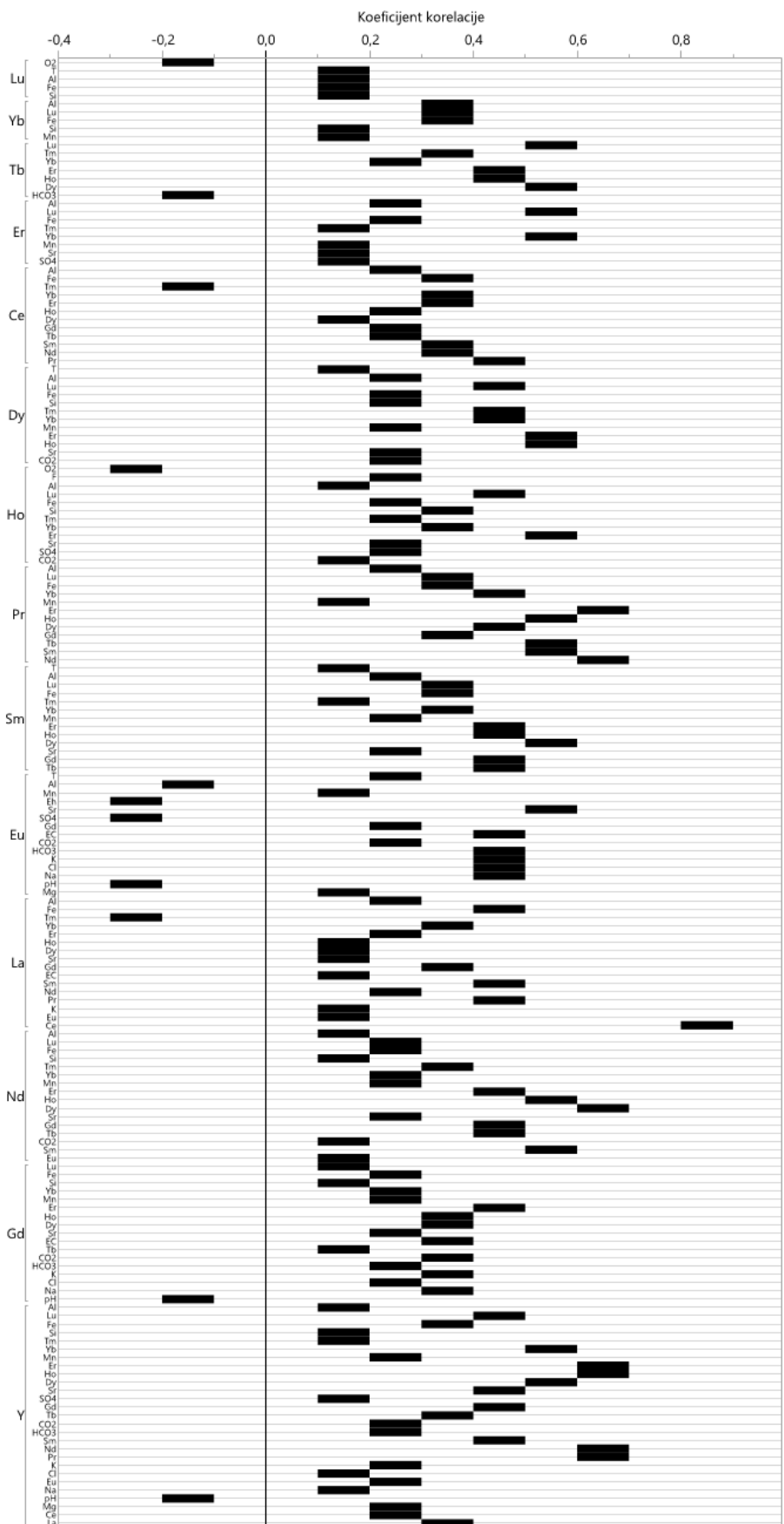
by Variable	Variable	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
Eu	Mn	0,1549	0,0329
Eu	Al	-0,1271	0,0804
Y	Al	0,1864	0,0100
Y	Si	0,1805	0,0175
Y	Cl	0,1636	0,0282
Y	pH	-0,1487	0,0422
Y	SO <sub>4</sub>	0,1454	0,0515

by Variable	Variable	Spearman $\rho$	Prob>  $\rho$
Y	Eu	0,2498	0,0005
Y	K	0,2451	0,0007
Y	Mg	0,2148	0,0029
Y	CO <sub>2</sub>	0,2692	0,0030
Y	HCO <sub>3</sub>	0,2019	0,0066
Y	Tm	0,1889	0,0091
Y	Na	0,1884	0,0092

Rezultati korelacione analize pokazali su da koncentracije individualnih elemenata retkih zemalja pokazuju značajne međuzavisnosti, posebno kada se posmatraju LREE, gde lantan i cerijum pokazuju vezu kvantifikovanu koeficijentom korelacije u vrednosti 0,89. Ovi elementi prema drugim REE nemaju tako značajne korelacije i kao takve pokazuju slične uslove pojavljivanja ova dva elementa u ispitivanim podzemnim vodama. Cerijum koji poseduje anomalne osobine, pokazuje statističku značajnost prema aluminijumu. Ova dva elementa se u većim koncentracijama nalaze u vodama koje imaju niže Eh ili pH vrednosti i tako dele slične uslove pojavljivanja.

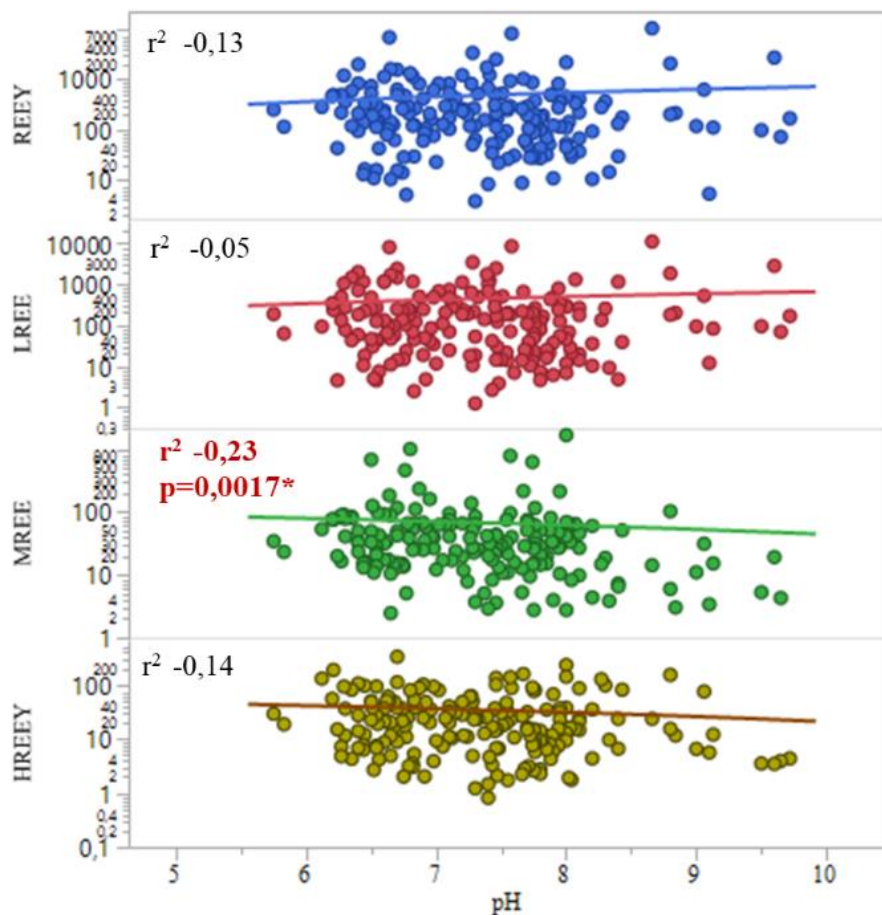
Neodimijum je pokazao više zavisnosti prema specifičnim komponentama hemijskog sastava (Sr, Fe, Si, Al, CO<sub>2</sub>) i Eu što pokazuje da se ponašanje ovog elementa razlikuje od ostalih LREE, i pokazuje povoljnije uslove migracije u redukcionim i sredinama sa većom temperaturom. Europijum je element koji pokazuje hidrogeohemijsko ponašanje koje nije u saglasnosti sa ostalim REE, što nije neobično budući da isto kao Ce poseduje anomalne osobine. Povoljne uslove migracije nalazi u mineralnim vodama viših temperatura i redukcionih uslova, dok korelacija sa Gd i hloridima ukazuje na uslove migracije u izdanima sa naglašenom morskom komponentom. Slične uslove migracije kao Eu ima i gadolinijum koji ima naglašeniju zavisnost od gasa ugljen-dioksida ( $r^2=0,37$ ).

Posmatrajući HREE, ustanovljena je inverzna zavisnost prema kiseoniku i direktna zavisnost od temperature, fluora i silicijuma, čime se ukazuje na povoljne uslove migracije u izdanima duboke cirkulacije, budući da temperatura uglavnom nema značajan uticaj na hidrogeohemijski ciklus REE. Pseudolantanid itrijum, sa jedne strane pokazuje slične uslove migracije kao MREE (pozitivne korelacije Eu, Nd, Gd, Cl) dok sa druge pokazuje značajne korelacije prema ostalim REE, specifičnim i makrokomponentama. Y pokazuje složene uslove migracije ostvarujući najveći broj statistički značajnih korelacija (slika 6.8.)



**Slika 6.8.** Prikaz najznačajnijih korelacija REE sa osnovnim fizičko hemijskim parametrima, makrokomponentama i određenim mikrokomponenti.

Inicijalni proces koji dovodi do pojave REE u vodi je svakako oslobađanje iz minerala nosioca ovih elemenata. Na rastvorljivost minerala u sistemu podzemna voda-stena u najvećoj meri utiče pH vrednost vode. Ustanovljeno je da se pri nižim pH vrednostima podzemnih voda rastvorljivost minerala povećana i da se posledično u vodama nalaze povećane koncentracije REE (Goldstein and Jacobsen 1987, Smedley 1991). Kako bi se ustanovila zavisnost sadržaja REE u podzemnim vodama u odnosu na pH, izvršena je korelacija pH sa  $\Sigma$ REE,  $\Sigma$ LREE,  $\Sigma$ MREE i  $\Sigma$ HREE (Slika 6.9.).



**Slika 6.9.** Prikaz uticaja pH na sadržaj REE u vodi.

Primenom neparametarske Spearman-ove korelacione analize, nije uočena inverzna veza pH i sadržaja ukupnih REE koncentracija u uzorcima podzemnih voda. Jedina relativno značajna veza (gde je  $p < 0,05$ ) uočena je prema MREE sa koeficijentom korelacije  $r^2 = -0,23$ . Na ovaj način utvrđeno je da fizičko-hemijski parametar pH ne predstavlja presudni faktor koji kontroliše REE u podzemnim vodama na regionalnom nivou.

Kada se već nađu u rastvoru, procesi kompleksacije nastavljaju da kontrolišu dalje ponašanje REE u podzemnoj vodi. Ovde se pre svega misli na dva osnovna mehanizma: hidrohemijску (kompleksiranje REE sa organskim i neorganskim ligandima) i površinsku kompleksaciju (sorpcija REE na površinama čvrstih faza).

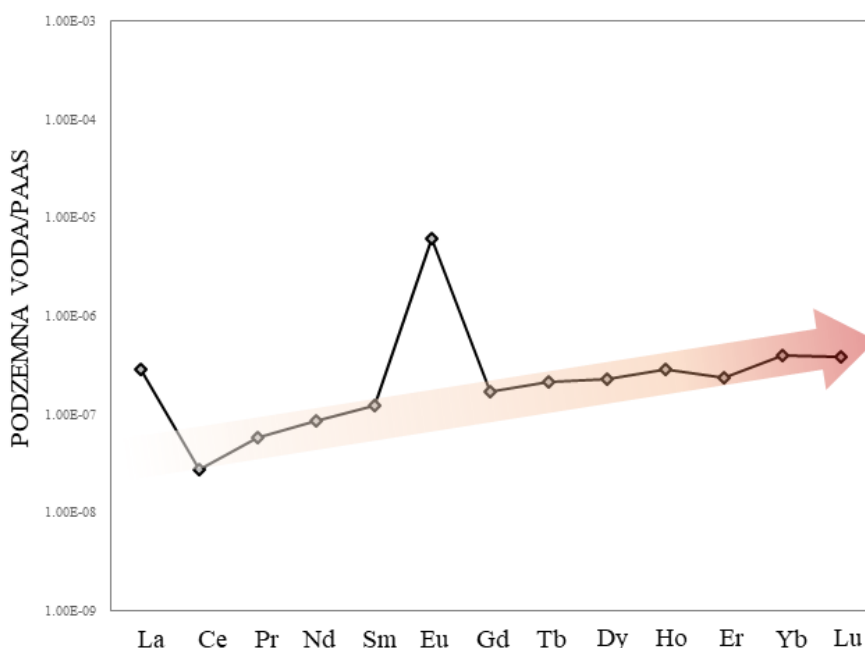
Rezultati specijacije REE u ispitivanim vodama pokazali su da ovi elementi REE grade vodene komplekse sa karbonatima, sulfatima, hloridima i fluoridima, ali da se takođe nalaze i kao slobodni joni.

Migrativni oblici u kojima se REE nalaze u vodi, utiču na stabilnost i transport prilikom cirkulacije podzemnih voda što rezultira koncentracijom i frakcionacijom ovih elemenata. Posmatrajući sadržaj anjona u okviru uzoraka, ustanovljeno je da hloridi i sulfati ne doprinose formiranju migrativnih

oblika koji dovode do frakcionacije, budući da nemaju preferentnu tendenciju formiranja migrativnih oblika veće stabilnosti.

Karbonatni i fluoridni kompleksi imaju tendenciju formiranja kompleksa čije se konstante stabilnosti povećavaju sa povećanjem atomskog broja od La do Lu. Sagledavajući dobijene rezultate specijacije, a u skladu sa teorijskim postavkama, ustanovljeno je da osnovni hidrohemijski faktor koji utiče na frakcionaciju REE u ispitivanim vodama predstavlja sadržaj hidrokarbonata i u manjoj meri fluora, odnosno formiranje njihovih migrativnih kompleksa, koji doprinose HREE stabilizaciji u rastvoru.

Kada REE obrazac podzemnih voda predstavlja posledicu kompleksacije sa hidrokarbonatima, linija REE profila progresivno raste relativno ujednačenim trendom bez značajne interelementne frakcionacije (Slika 6.10.). Na slici 6.10. prikazan je primer frakcionacije uzorka u kom se jasno vidi stabilizacija REE sa povećanjem atomskog broja koja predstavlja posledicu formiranja migrativnih oblika dikarbonata  $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ . Na ovaj način nastaju HREE obogaćene podzemne vode.



**Slika 6.10.** Prikaz uticaja specijacije sa hidrokarbonatnim jonima na frakcionaciju REE. rimer HREE obogaćenja u podzemnim vodama sa Golije.

Hidrogeohemijskim modeliranjem utvrđeno je da se LREE u ispitivanim podzemnim vodama nalaze u obliku pozitivno naelektrisanih jonskih oblika, odnosno karbonatnih kompleksa ( $\text{LnCO}_3^+$ ), slobodnih jona metala ( $\text{Ln}^{3+}$ ), kao i sulfatnih ( $\text{LnSO}_4^+$ ) i fluoridnih kompleksa ( $\text{LnF}^{2+}$ ). Sa povećanjem atomskog broja, u rastvoru se stabilizuju negativno naelektrisani HREE dikarbonatni jonski kompleksi  $\text{LnCO}_3^{2-}$ . Kako bi se ustanovilo u kojoj meri procesi sorpcije i oksido-redukциони uslovi ispitivanih podzemnih voda utiču na migraciju REE izvršena je korelaciona analiza Eh, Fe, Mn i Al sa sumarnim koncentracijama elemenata retkih zemalja (Tabela 6.5. i Slika 6.11.).

**Tabela 6.5.** Rezultati nparametarske korelacione analize REE i Eh, gvožđa, mangana i aluminijuma u ispitivanim podzemnim vodama (statistički značajne korelacije naznačene su crvenom bojom).

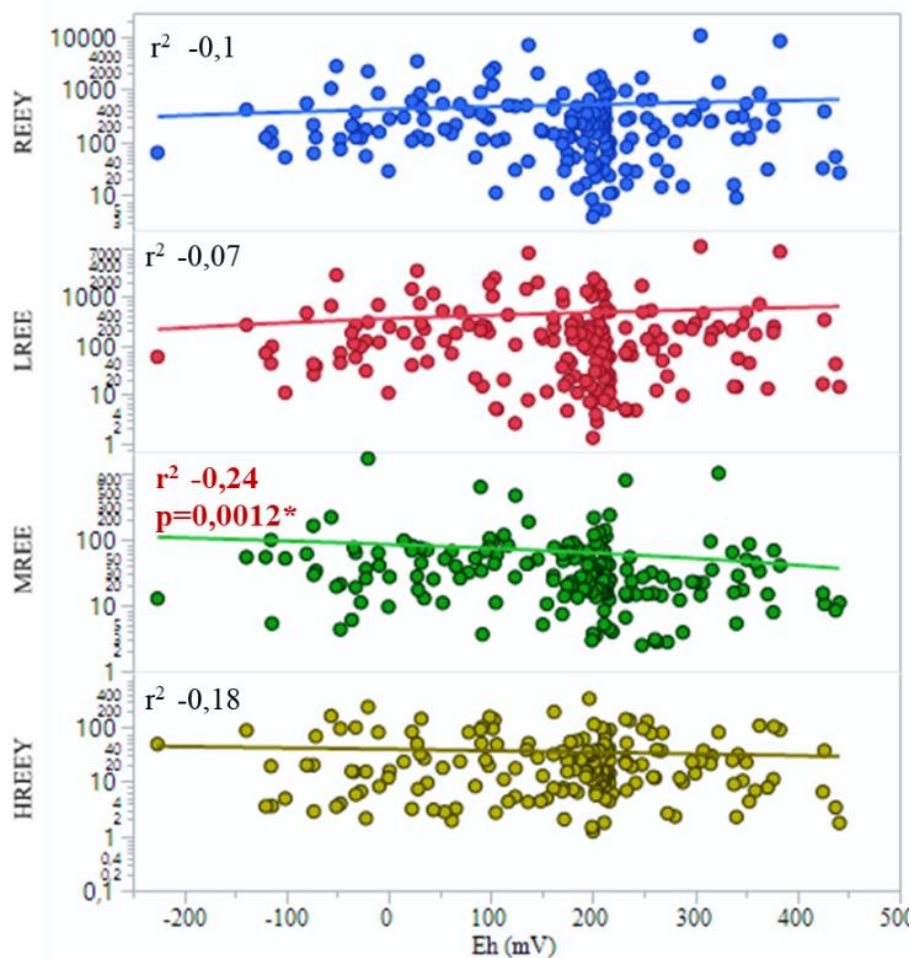
	REEY	LREE	MREE	HREE	HREEY
Fe	0,35	0,33	0,16	0,41	0,41
Mn	0,13	0,09	0,21	0,14	0,24
Al	0,21	0,27	-0,05	0,27	0,21

	REEY	LREE	MREE	HREE	HREEY
Eh	-0,1	-0,07	-0,24	0,04	-0,18
pH	-0,13	-0,05	0,23		-0,14

Uočene korelacije REE sa koncentracijama Fe, Mn i Al ukazuju na povezane hidrogeohemijske procese koji dovode do njihovog oslobađanja u rastvor. Međutim, iako se korelacija posmatranih elemenata očekivala sa Eh, statistički značajne korelacije potvrđene su samo u slučaju MREE i to kao inverzne zavisnosti. Dobijeni rezultati ukazuju na to da elementi iz grupe srednjih lantanida povoljnije uslove migracije imaju u redukcionim uslovima podzemnih voda.

Veliki broj pojava podzemnih voda karakterišu prelazni oksido-redukциони uslovi u okviru kojih postoje različite koncentracije REE (Slika 6.11.). Razlog odsustva očigledne korelacije sa Eh i nemogućnost jasnog definisanja migracije REE u odnosu na oksido-redukzione uslove u izdani, uzrokovan je hidrogeološkim faktorom.

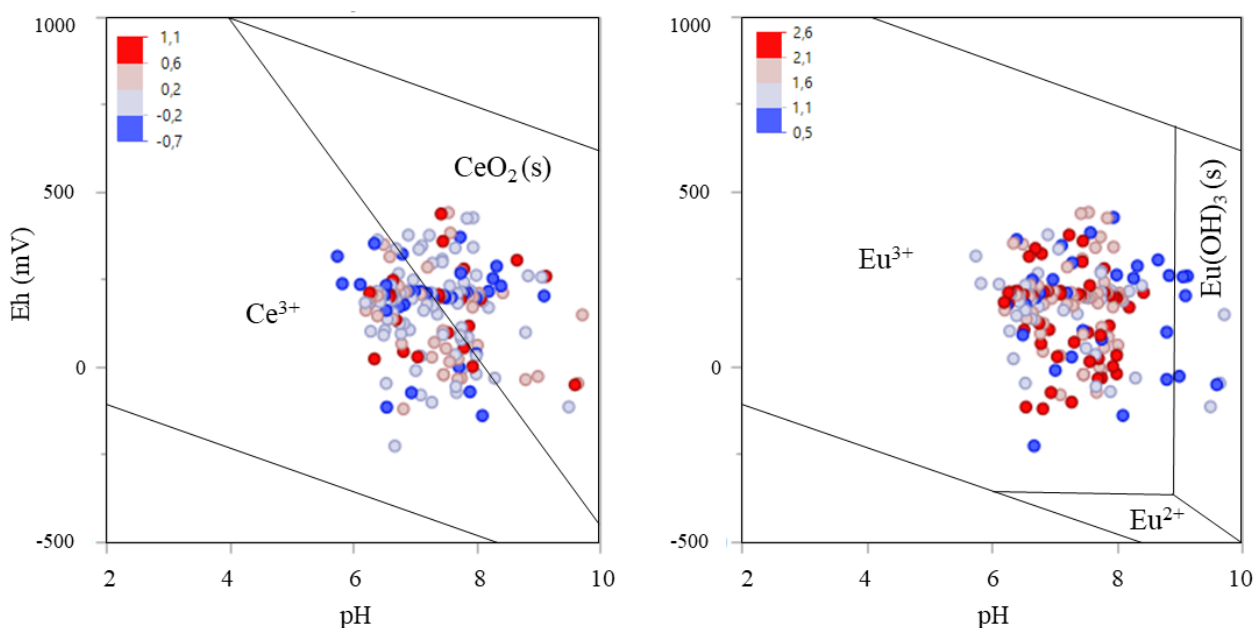
Interpretacija ovako dobijenih rezultata nalazi se u složenim uslovima cirkulacije voda na regionalnom nivou, sa indikacijom procesa mešanja podzemnih voda različitih karakteristika. Poored odsutne veze sa oksido-redukcionim uslovima u izdani, parametar Eh ima indirektni hidrogeohemijski značaj koji se treba uzeti u obzir pri hidrogeohemijskoj analizi pojedinačnih pojava jer doprinosi rastvaranju sekundarnih minerala na kojima se odvijala sorpcija REE.



**Slika 6.11 .** Prikaz uticaja oksido-redukcionih uslova na migraciju REE u ispitivanim podzemnim vodama.

Kako bi se ustanovili uslovi u kojima dolazi do pojave REE anomalija, neophodno je sagledati odnos REE sa najznačajnijim hidrohemijskim parametrima predstavljenih redoks potencijalom i pH. Budući da i Eh i pH imaju važnu ulogu u specijaciji  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  i  $Eu^{3+}/Eu^{2+}$ , interpretacija ovih parametara zbog složenih hidrogeoloških uslova umanjuje mogućnost donošenja zaključaka i zato su prilikom analize korišćeni podaci specifičnih mikrokomponenti Fe, Mn i Al kako bi se interpretaciji uslova pojave anomalija adekvatno izvršila.

Uporednom analizom Ce i Eu anomalija u odnosu na pH i Eh na dijagramu stabilnosti zastupljenih oblika (Slika 6.12.), nije ustanovljena značajna zakonitost kada su anomalije u pitanju, budući da se izuzetno pozitivne (tačke predstavljene crvenom bojom) i izuzetno negativne anomalije (tačke predstavljene plavom bojom) nalaze u sličnim fizičko-hemijskim uslovima i poljima stabilnosti. Prethodno tvrđenje dokazano je rezultatima korelacione analize - ustanovljeno je da nema značajnih zavisnosti između razmatranih varijabli (Tabela 6.6.).



**Slika 6.12.** Polja stabilnosti cerijuma i europijuma sa prikazom Ce/Ce\* i Eu/Eu\* anomalija u funkciji redoks potencijala Eh i pH.

**Tabela 6.6.** Rezultati korelacione analize fizičko-hemijskih parametara i anomalija REE (statistički značajne  $-p < 0,05$  zavisnosti su istaknute crvenom bojom).

Parametar	Anomalija Ce	Anomalija Eu	Anomalija Y
pH	-0,02	-0,08	0,05
Eh	-0,06	-0,01	0,15
Fe	-0,01	<b>-0,21</b>	<b>0,24</b>
Mn	0,01	-0,08	0,06
Al	0,07	<b>-0,17</b>	0,1

Pojave anomalija Ce se u ispitivanim vodama se ne mogu dovesti u statistički značajnu vezu sa razmatranim fizičko-hemijskim parametrima i hidrogeohemijski značajnim mikrokomponentama. Nedostatak jedinstvenog mehanizma razvoja anomalija Ce na regionalnom nivou posledica je hidrogeohemijske osetljivosti ovog parametra u odnosu na litološke i hidrogeološke karakteristike kako u sistemu cirkulacije tako i u zoni isticanja podzemnih voda. Zbog toga je neophodno sagledati anomalije u okviru individualnih uzoraka ili grupa uzoraka sa sličnim vrednostima anomalija kako bi se stekao uvid u moguće hidrogeohemijske indikacije ovog REE parametra.

Kada je u pitanju anomalija europijuma, rezultati korelacione analize takođe nisu pokazali statistički značajnu zavisnost u odnosu na parametre od kojih zavisi pojavljivanje Eu anomalije u vodama. Posmatrajući valentno stanje europijuma u odnosu na Eh,  $\text{Eu}^{3+}$  se nalazi u oksidacionim uslovima dok se  $\text{Eu}^{2+}$  javlja u redukcionim podzemnim vodama. Mehanizam razvoja pozitivnih anomalija zasniva se na relativno velikoj mobilnosti i ispiranju  $\text{Eu}^{2+}$  iz stena.

Iako pH i Eh direktno ne pokazuju značajan uticaj na razvoj anomalija Eu, specifične mikrokomponente, Al i Fe, pokazale su statistički značajne korelacije sa REE. Negativne anomalije nastaju u kiselijim i redukcionim vodama gde se Al i Fe javljaju u većim količinama. Kao dodatni hidrogeohemijski pokazatelji, koji takođe pokazuju inverznu zavisnost u odnosu na Eu, su fluor i silicijum. Kada se sumiraju svi rezultati, može se zaključiti da se negativne anomalije javljaju u podzemnim vodama kiselih magmatskih stena. Na ovaj način, negativna anomalija se posmatra kao indikator intenzivne interakcije u sistemu voda-stena u okviru hidrogeoloških sistema formiranih u granitoidnim stenama.

U složenom sistemu voda-stena, pojava anomalija redoks senzitivnih REE u vodi zavisi od više faktora. Iako u ispitivanim podzemnim vodama nije ustanovljena statistička zavisnost kako koncentracija Ce i Eu tako i njihovih anomalija sa vrednostima oksido-redukcionog potencijala odnosno Eh, za adekvatnu interpretaciju ovih anomalija neophodno je razmotriti oksido-redukcione uslove podzemnih voda kako bi se ustanovile moguće promene duž toka podzemnih voda ili mešanja u zoni isticanja. Odsustvo statističkih zavisnosti još jednom potvrđuje kompleksnost hidrogeoloških uslova u okviru kojih se formiraju ispitivane podzemne vode. Takođe, ističe se značaj individualnog tumačenja REE potpisa pojedinačnih uzoraka u užem smislu, ili većeg broja uzoraka koje karakterišu slične REE karakteristike.

## 7. HIDROGEOHEMIJSKI INDIKATORI POREKLA PODZEMNIH VODA NA OSNOVU ANALIZE ELEMENATA RETKIH ZEMALJA SA IZDVOJENIM HIDROGEOLOŠKIM SISTEMIMA

---

Složenost uslova migracije i frakcionacije REE u ispitivanim podzemnim vodama ukazala je na potrebu izdvajanja podzemnih voda sličnih REE osobnosti kako bi se izvršila celokupna interpretacija na regionalnom nivou. Polazeći od pretpostavke da podzemne vode koje poseduju slične REE potpise imaju slične uslove formiranja hemijskog sastava, primenjena je multivarijantna analiza koja se koristi za grupisanje velikog broja ispitivanih pojava podzemnih voda i hidrohemijskih parametara na osnovu sličnosti rasporeda REE u multivarijantnom prostoru.

Cilj primene ove analize bio je izdvajanje grupa podzemnih voda koje dele slične REE obrasce, čijom bi se analizom definisala hidrogeochemijska područja sa karakterističnim REE potpisima. Hidrogeochemijsko područje ili oblast definisano je kao skup geografski i stratigrafski povezanih geoloških formacija, sličnih litoloških i strukturnih karakteristika koje omogućavaju skladištenje i kretanje podzemnih voda sa zajedničkim fizičkim i hemijskim svojstvima (Corral et al. 2015). Smeštanjem hidrogeochemijskih područja u regionalni hidrogeološki okvir moguće je doprineti razumevanju i karakterizaciji regionalnih hidrogeoloških sistema.

### 7.1. Izdvajanje grupa podzemnih voda sa sličnim REE potpisima primenom Q-mode HCA

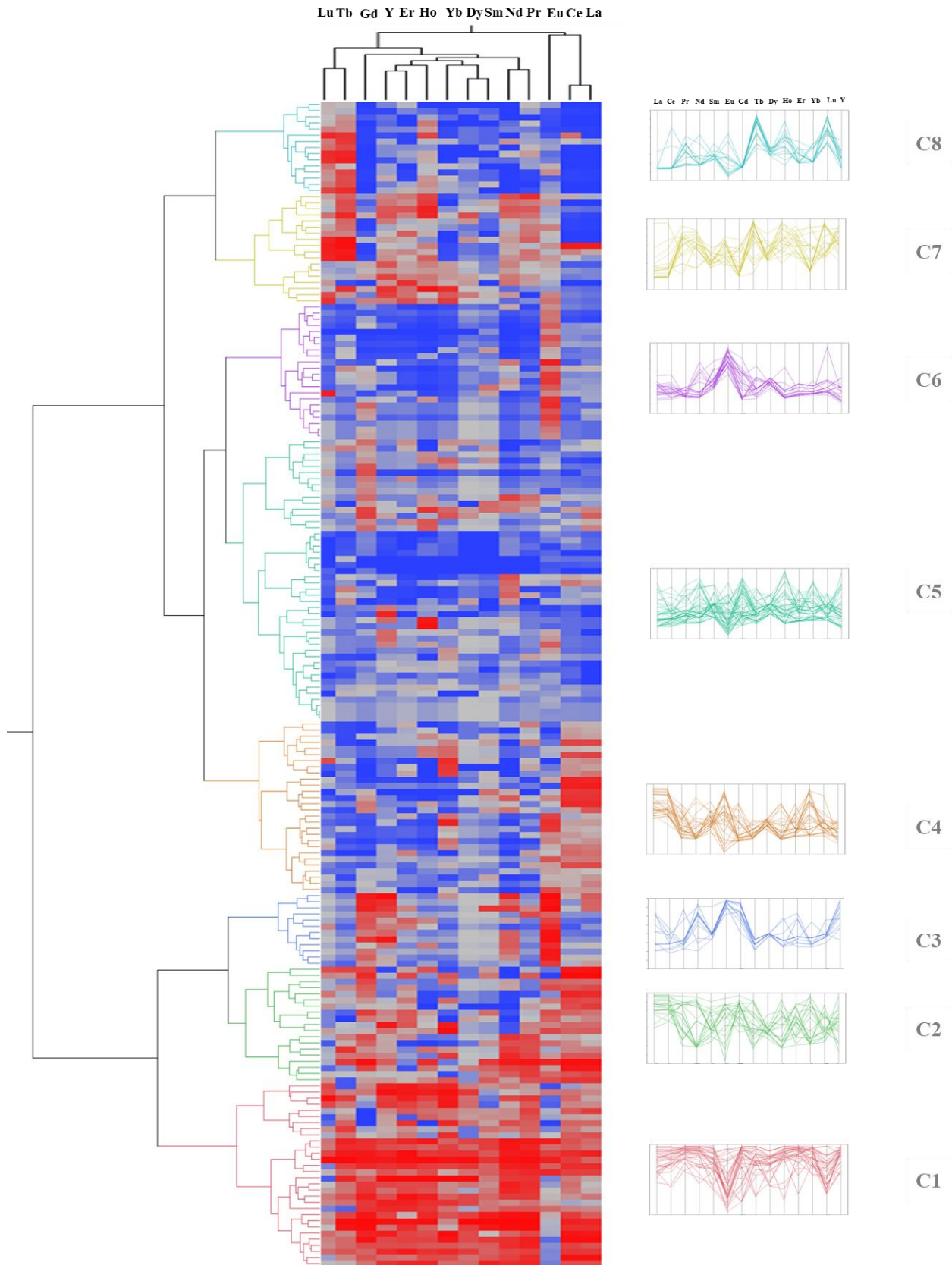
Pronalaženje podzemnih voda koje poseduju hidrogeochemijske sličnosti kada su u pitanju elementi retkih zemalja izvršeno je primenom *two-way* klaster analize. Rezultat analize predstavljen je *two-way* dendogramom odnosno istovremenim prikazom grupa uzoraka sa jedne i REE sa druge strane (Slika 7.1.). Izdvajanje grupa na dendogramu bilo je neophodno izvršiti sagledavanjem više faktora. Kako se radi o grupi elemenata koja je predstavljena velikim brojem varijabli sa određenim hidrogeochemijskim značenjem, za hidrogeochemijski smisleno izdvajanje klastera podzemnih voda, neophodno je posebnu pažnju posvetiti i međusobnim vezama elemenata unutar grupa predstavljenih na *heatmap* dijagramu. Rezultat *two-way* klaster analize je predstavljen i specifičnim asocijacijama REE koja ukazuju na zajedničke hidrogeochemijske uslove u izdani i one predstavljaju polaznu osnovu za razmatranje karakteristika ovih elemenata u okviru izdvojenih grupa.

Odabir broja klastera uzoraka, zasniva se na vizuelnoj inspekciji dijagrama. U ovom slučaju na slici 7.1, jasno se vidi izdvajanje 2 velike grupe uzoraka. Međutim, kako je istovremeno prikazan uticaj varijabli i pojedinačni doprinos svake REE (gradijent boja od plave sa najmanjim do crvene sa najvećim doprinosom), bilo je neophodno detaljnije izdvojiti grupe. Uporednom analizom oba dijagrama i uzimajući u obzir karakteristične asocijacije REE u okviru grupa, izbor broja grupa sveo se na 8 REE hidrogeochemijskih klastera, predstavljenih oznakama C1 do C8. Vrednost CCC kriterijuma za 8 grupa iznosi 377,28, čime je ispunjen uslov za prihvatanje značajnog broja grupa.

Kako bi se vizuelno istakle razlike uočene na *heatmap* dijagramu, za svaki klaster konstruisan je dijagram paralelnih koordinata, u okviru kojih se mogu videti karakteristični profili REE kao i razlike između klastera (Slika 7.1. desno). Hidrohemijski profili REE na dijagramima paralelnih koordinata individualnih klastera u najvećem broju pokazuju izvesnu homogenost odnosno slične oblike. Generalno zapažanje predstavlja prisustvo najvećih koncentracija skoro svih REE u C1 i delom u C2. Dijagrami paralelnih koordinata ostalih klastera pokazuju izdvajanja pojedinih elemenata koji

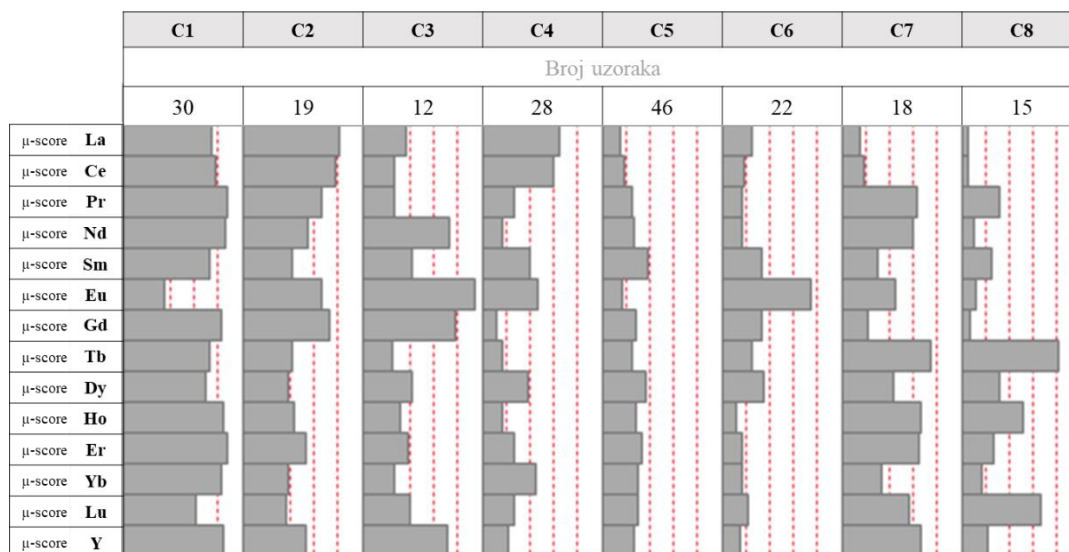


doprinosu karakterističnim oblicima linija i predstavljaju rezultat dominantnog procesa koji uzrokuje pojavu posmatrane REE hidrogeoheimijske asocijacije. Interpretacija ovih dijagrama sprovodi se u skladu sa rezultatima klastera varijabli (R-mode HCA) koji kvantifikuju grupisanje ovih elemenata.



**Slika 7.1.** Two-way dendrogram sa prikazom REE na dijagramima paralelnih koordinata izdvojenih klastera.

Distribucija medijana ulaznih REE podataka u okviru izdvojenih klastera predstavljena je na slici 7.2, kako bi se stekao uvid u dominantno zastupljene elemente i broj grupisanih uzoraka. Posmatranjem distribucije cele grupe i pojedinačnih REE, uočena su očigledna razdvajanja klastera sa povišenim REE koncentracijama od onih sa nižim kao i prisustvo specifičnih frakcionacija.



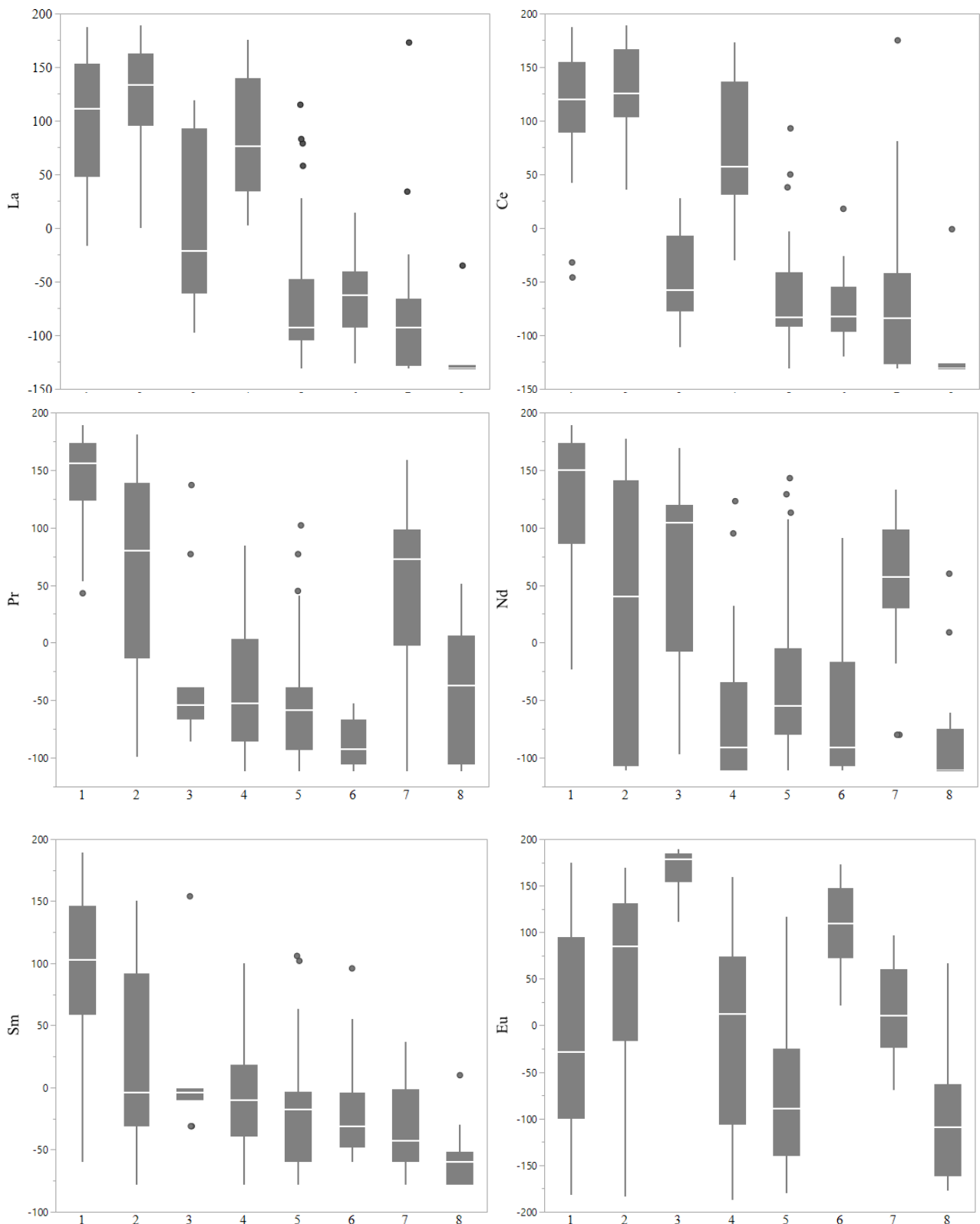
**Slika 7.2.** Osnovne karakteristike ulaznih podataka HCA u okviru izdvojenih klastera.

Kako bi se utvrdilo da li se izdvojene grupe statistički značajno razlikuju, primenjen je Kruskal-Wallis test ulaznih parametara HCA analize (Tabela 7.1.).

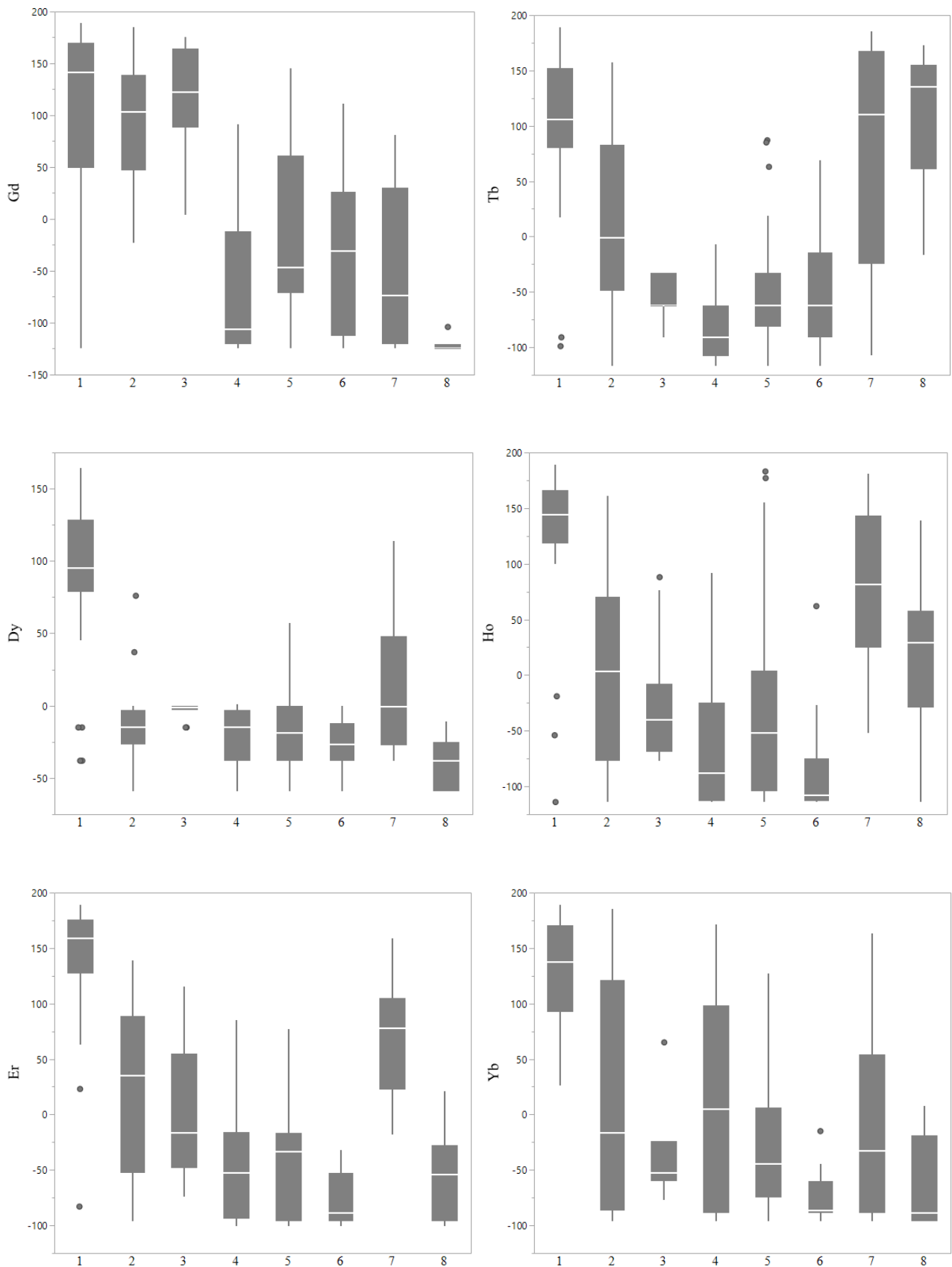
**Tabela 7.1.** Rezultati Kruskal-Wallis testa ulaznih parametara Q-mode HCA analize u odnosu na izdvojene REE hidrogeohemijske klastera.

Parametar	ChiSquare	Prob>ChiSq
μ-score La	129,5972	<,0001*
μ-score Ce	131,0523	<,0001*
μ-score Pr	71,4011	<,0001*
μ-score Nd	107,0942	<,0001*
μ-score Sm	71,3915	<,0001*
μ-score Eu	87,8578	<,0001*
μ-score Gd	93,6475	<,0001*
μ-score Tb	101,9589	<,0001*
μ-score Dy	73,8610	<,0001*
μ-score Ho	85,3868	<,0001*
μ-score Er	108,3843	<,0001*
μ-score Yb	72,1811	<,0001*
μ-score Lu	77,7476	<,0001*
μ-score Y	115,2835	<,0001*

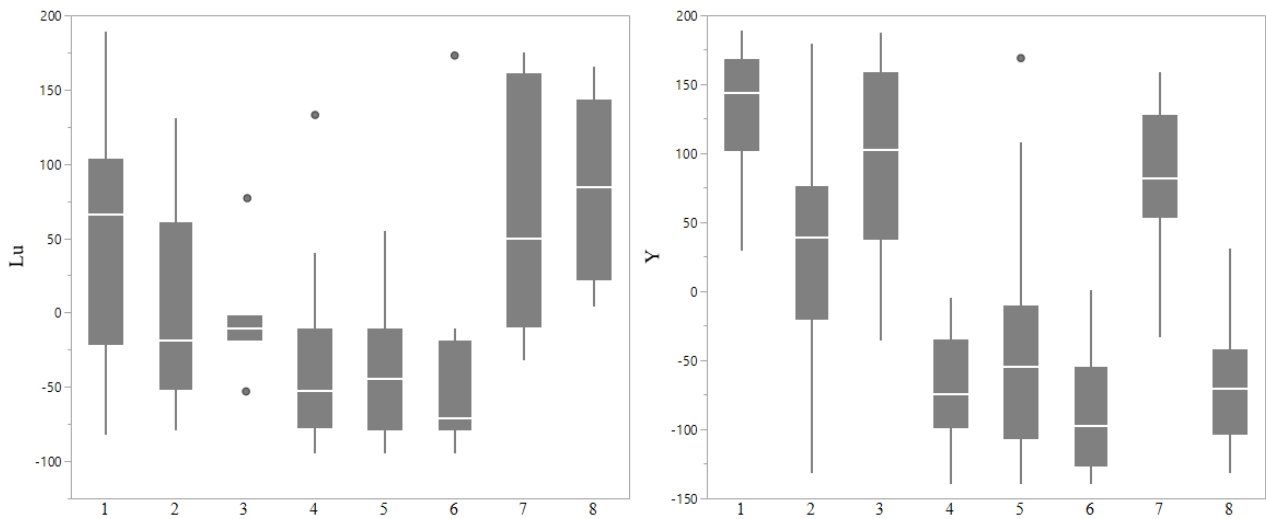
Na osnovu statistike K-W testa, ustanovljeno je se da se izdvojene grupe statistički značajno razlikuju prema medijanama svih 14 analiziranih REE ( $p < 0.05$ ). Analizom značajnosti razlika mogu se konstatovati različiti hidrogeohemijski uslovi pojave REE u ispitivanim podzemnim vodama (Slika 7.3.).



**Slika 7.3.** Distribucija ulaznih REE parametara ( $\mu$ -score) u izdvojenim REE hidrogeohemijskim klasterima.

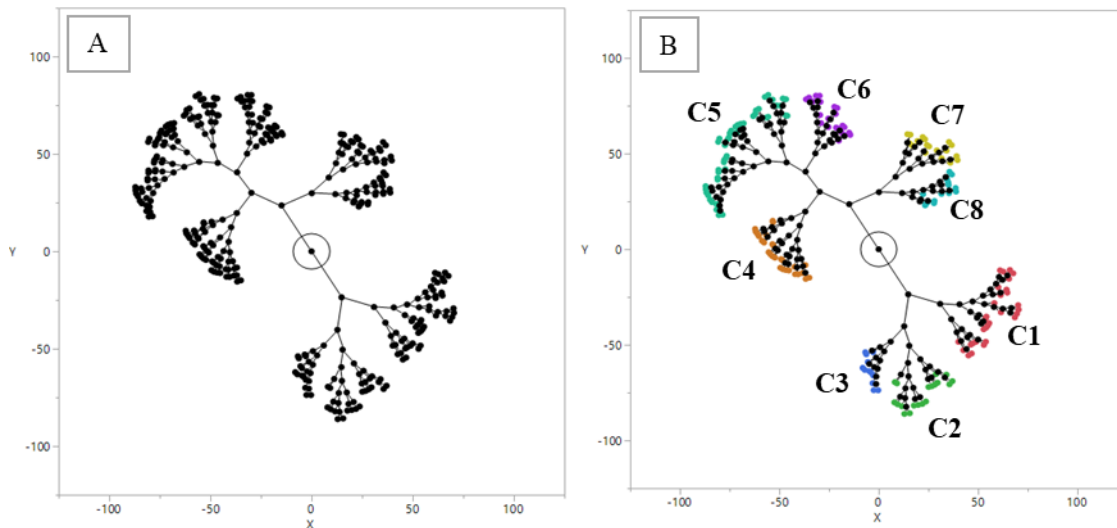


**Slika 7.3.** Distribucija ulaznih REE parametara ( $\mu$ -score) u izdvojenim REE hidrogeochemijskim klasterima. (nastavak slike)



**Slika 7.3.** Distribucija ulaznih REE parametara ( $\mu$ -score) u izdvojenim REE hidrogeochemijskim klasterima. (nastavak slike)

Vizualizacijom rezultata HCA analize na konstelacijskom dijagramu (Slika 7.4.), Slika 7.4A predstavlja dijagram bez izdvojenih grupa, dok su na slici 7.4B klasteri C1-C8 prikazani različitim bojama. Značajno odvajanje C1-C3 od ostalih klastera ukazuje na postojanje značajnih regionalnih hidrogeochemijskih faktora koji utiču na formiranje hemijskog sastava podzemnih voda jer su na dijagramu jasno odvojene dve populacije ispitivanih podzemnih voda prema REE karakteristikama.



**Slika 7.4.** Konstelacijski dijagram sprovedene Q-mode HCA analize.

### 7.1.1. Analiza varijanse osnovnih fizičko-hemijskih parametara, hidrohemijjskih komponenti i REE koncentracija u izdvojenim grupama podzemnih voda

U cilju ispitivanja da li se REE klasteri podzemnih voda hidrogeohemijski razlikuju kao i kako bi se izvršila opšta karakterizacija izdvojenih grupa, primenjena je analiza varijanse osnovnih fizičko-hemijskih parametara, hidrohemijjskih komponenti i REE koncentracija sa prikazom osnovne distribucije parametara (Tabela 7.2. i 7.3.). Na slici 7.5. prikazani su box-plot dijagrami svih parametara koji su pokazali statistički značajne razlike između grupa.

**Tabela 7.2.** Rezultati Kruskal-Wallis analize varijanse fizičko-hemijskih parametara, hidrohemijjskih komponenti i REE koncentracija u izdvojenim grupama podzemnih voda

Parametar	ChiSquare	Prob>ChiSq
<b>Osnovni hemijski sastav (mg/L)</b>		
Ca	4,5652	0,7129
Mg	9,3360	0,2294
Na	38,0722	<,0001*
K	34,4227	<,0001*
HCO <sub>3</sub>	27,0352	0,0003*
SO <sub>4</sub>	22,7044	0,0019*
Cl	35,0453	<,0001*
<b>Fizičko-hemijski parametri i gasni sastav</b>		
T°C	17,4951	0,0145*
EC (µS/cm)	36,5751	<,0001*
pH	10,8609	0,1448
Eh (mV)	19,6033	0,0065*
O <sub>2</sub>	8,0876	0,3249
CO <sub>2</sub> (mg/L)	26,3698	0,0004*
H <sub>2</sub> S (mg/L)	4,6529	0,5890
<b>Specifične mikrokomponente</b>		
F (mg/L)	3,2580	0,8601
Si(mg/L)	10,1812	0,1785
Fe	35,6795	<,0001*
Al	23,1736	0,0016*
Mn	20,4889	0,0046*
Sr	44,8438	<,0001*
<b>REE koncentracije (ng/L)</b>		
La	129,0305	<,0001*
Ce	115,9237	<,0001*
Pr	98,9381	<,0001*
Nd	83,3786	<,0001*
Sm	53,0881	<,0001*
Eu	87,8412	<,0001*
Gd	82,1309	<,0001*
Tb	97,5148	<,0001*
Dy	64,9598	<,0001*
Ho	80,5880	<,0001*
Er	102,3394	<,0001*
Yb	65,2065	<,0001*
Lu	70,5019	<,0001*
Y	111,1624	<,0001*

Posmatrajući hidrohemijjske karakteristike, uočeno je da se grupe značajno statistički razlikuju prema najvećem broju analiziranih parametara. Zanimljivo je odsustvo razlika u odnosu na parametar pH, kiseonik, Ca i Mg. Pomenuti parametri ne karakterišu jedinstvene hidrogeološke sisteme u okviru kojih se mogu javiti određene REE asocijacije, odnosno pokazano je da u okviru izdvojenih klastera

pH uslovi, prisustvo kiseonika kao indikatora kontakta vode sa atmosferom i uslova u kojima se nalaze povišene koncentracije Ca i Mg ne uzrokuju formiranje karakterističnih REE potpisa.

**Tabela 7.3.** Prikaz komponenti osnovnog hemijskog sastava, fizičko-hemijskih parametara i REE koncentracija u okviru izdvojenih klastera.

Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
<b>Osnovni hemijski sastav (mg/L)</b>							
<b>Ca</b>							
1	2	4,138	21,21	47,19	106,30	391,62	731,46
2	1,37	5	14,03	28	58,3	196,39	258,52
3	11,4	12,51	27,39	68,05	116,45	220,78	248,5
4	0	3,72	16,685	45,8	90,67	133,33	217,43
5	1,1	3,873	12,275	49,63	90,75	161,24	302
6	11,59	14,4	16,64	39,54	72,52	108,01	146,29
7	13,98	20,33	37,26	51,03	65,4	126	153
8	0,025	2,41	10	70	80,16	98,318	118,64
<b>Mg</b>							
1	0,635	1,053	8,95	36,62	54,64	111,67	162,87
2	0,34	1,78	6,69	14,44	47,5	68,05	107,14
3	2,43	4,07	9,88	34,65	57,62	86,49	93,35
4	0,05	0,66	6,85	18,92	46,38	82,50	174,25
5	0,006	2,869	7,37	23,1	44,69	89,09	199,82
6	3,65	6,45	8,83	21,5	37,87	57,07	69,01
7	6	6,39	10,85	16,27	41,56	67,42	82
8	0,03	0,04	0,91	6,57	15	55,14	58,36
<b>Na</b>							
1	0,55	8,19	32,04	125	256,25	497,25	1570
2	4,34	14,7	66,96	299	662	830,16	1313
3	391,2	415,74	611,4	950,75	1994,50	5289,8	6647
4	3,7	20,4	57,89	105,07	374,82	741,57	2145
5	0,56	2,33	6,84	75,11	1054,25	1461,6	2555,34
6	33,11	81,00	120,25	205	454,74	1049,6	1129,15
7	8,57	10,67	18,80	55,10	244	1230	1230
8	1,24	2,11	9,06	35,59	74,644	187,588	320,62
<b>K</b>							
1	0,3	0,991	2,03	3,04	14,42	50,5	71
2	0,34	0,72	2,2	5,1	25,43	77,2	87,8
3	7	10,06	18,875	30,78	42,62	78,44	87,2
4	0,187	0,65	1,1775	3,195	19,99	71,71	113
5	0,11	0,58	0,96	5,125	20,9	62	88,9
6	1,19	1,49	2,3925	7,675	11,5	47,2	63
7	0,753	1,02	1,5	2,04	15,6	48,3	52,8
8	0,005	0,098	0,416	0,877	1,5	3,90	4,4
<b>HCO<sub>3</sub></b>							
1	226	252,206	341,45	522,05	1239,15	1851,05	3480
2	106,14	124,5	439,2	939,4	1769	2379	4046,74
3	183	311,1	1372,5	1949,15	2839,21	3511,77	3733,2
4	130,5	153,454	352,24	470	1686,65	2481,4	5221,6
5	73,2	130,31	305,25	555,1	3010,96	4218,26	6588
6	280	290,84	414,8	594,14	1398,95	2675,24	3172
7	109	137	276	384,3	1322,5	2830	3100
8	38,2	44,56	67,3	300	384,3	765,47	1232
<b>SO<sub>4</sub></b>							
1	0,8	6,04	13,85	33,6	129,99	240	1298
2	1,5	2	5,28	14,4	38,9	106,08	200,16
3	0,5	0,65	1,65	2,85	35,55	61,248	68,16
4	0,9	3,7	9,95	23	89,76	162,36	240
5	1	6,76	13,25	28,85	93,875	208,2	970

Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
6	0,35	0,60	3,12	8,35	20,3625	94,8	117,6
7	1,98	6,99	19,87	26	66,475	575,5	970
8	2,1	2,4	10,3	18,3	47,3	204,24	289,2
Cl							
1	2	7,09	9,04	17,71	49,65	125,7	257,4
2	2,9	7,09	14,18	35,45	85,79	163,07	252
3	7,09	11,5	54,73	177,12	2215,76	8198,1	10209
4	0,9	3,27	13,64	23,915	65,41	188,45	553,02
5	2,8	5,812	8,9	24,74	72,37	226,02	354,5
6	5,67	12,1	23,97	98,835	165,12	447,2	794,14
7	8,2	9,35	12,41	18,085	58,8	170,44	192
8	1	1,42	2,1	7,8	16,31	47,64	87,21
Fizičko-hemijski parametri i gasni sastav							
T°C							
1	13	13,4	15,3	19,7	23,45	34,2	54,7
2	12,5	13,2	16,1	19,5	39,3	53,5	77,9
3	12,2	12,96	16	19,4	38	62,8	65
4	13,2	14,12	17,875	23,6	28,075	47,87	61,1
5	9,4	13,08	14,5	17,4	24,6	46	72,6
6	13,2	17,1	23,55	28,9	55,5	65,22	71
7	12	12,6	15,1	23	38,7	43,6	46
8	8	9,5	16,65	25,3	31,175	38,25	39,5
EC(μS/cm)							
1	416,94	460,1	609,75	1475	2167,5	2548	5060
2	194	434	870	1820	2850	3780	5450
3	2030	2126	3020	4003	9530	23655,5	28925
4	177	465,6	566,75	1046	2542,5	3697	8240
5	113	281,6	467	833,5	4342,25	6270	7300
6	526	538,4	742	1421	2572,5	4296	4840
7	114	225,2	419	680	1484	4876	5480
8	95	102,8	441,8	507	643	1413	1890
pH							
1	6,12	6,29	6,65	7,2	7,69	8,29	9,06
2	6,2	6,3	6,54	7,1	8	8,66	9,6
3	6,5	6,503	6,64	6,83	7,69	7,98	8
4	6,27	6,387	6,87	7,43	7,73	8,80	9,72
5	5,75	6,42	6,62	7,41	7,81	8,6	9,65
6	6,3	6,41	6,77	7,29	7,76	7,96	8,02
7	6,54	6,58	6,91	7,39	7,87	8,16	8,43
8	6,67	6,86	7,48	7,8	8,33	8,68	9,1
Eh(mV)							
1	-139	-29,8	67,625	187,75	250	375,6	426,5
2	-80	-51	70	179	207,1	336,5	350
3	-20	2	124,3	201	232	321,4	323
4	-36	-25,6	40,25	161	251,17	350,25	376,5
5	-226	-23,4	165,75	211	269,95	364,88	441,2
6	-120	-113,6	-62,75	58,5	180,25	211,6	353
7	-71	-56,6	191	200	216	297,6	342
8	0	102	199	210	219	260,4	288
O <sub>2</sub> (mg/L)							
1	0	0,04	1,92	8,7	12,6	17,2	17,6
2	0,8	1,52	4,4	7,2	11,85	14,12	14,2
3	1	1	2	8,85	11,975	14,3	14,3
4	0	4,076	5,625	7,85	9,875	13,18	16,6
5	0	0,04	5,3	8,7	10,1	11,42	13,3
6	0,25	0,28	1,9	4,8	8,6	10,18	10,9
7	0,1	0,1	2,39	4,59	6,3	13,5	13,5
8	0	0	2,9	5,1	7,25	17	17

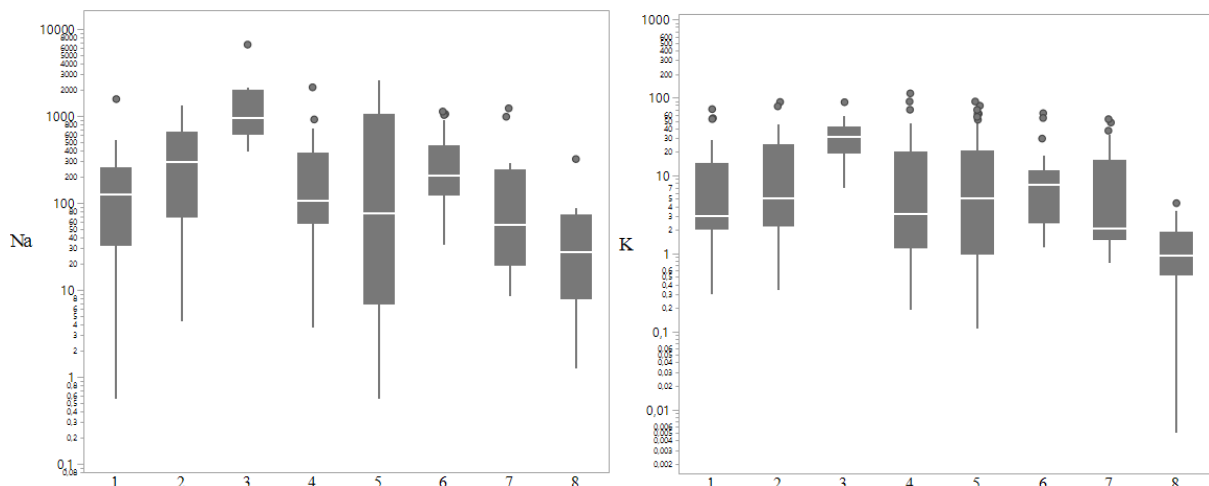


Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
<b>CO<sub>2</sub> (mg/L)</b>							
1	44	58,96	99	193,6	1541,76	2336,4	2464
2	0	0,108	66	616	968	1672	2200
3	61,6	61,6	117,26	558,8	1078	1820	1820
4	0	0,88	45,1	66	484	1047,2	1760
5	0	4,647	204,25	880	1332,5	2054,8	2200
6	6	19,44	44	132	774,6	1883,2	2024
7	5,28	6,072	17,82	31,5	770	1496	1496
8	1,76	2,112	4,4	7,48	30,8	497,024	599,28
<b>H<sub>2</sub>S (mg/L)</b>							
1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,14	0,43	12,1
2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,1175	67,325	95,6
3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,035	0,05	0,05
4	0,02	0,02	0,02	0,02	0,585	22,11	124,2
5	0,02	0,02	0,02	0,02	0,7	1,332	1,59
6	0,02	0,02	0,02	0,195	3,8525	12,15	15,6
7	0,02	0,02	0,02	1,555	3,09	3,09	3,09
8	0,02	0,02	0,02	0,02	0,14	0,43	12,1
<b>Specifične mikrokomponente</b>							
<b>Fluor (mg/L)</b>							
1	0,05	0,12	0,4	0,98	5,06	15,26	21,6
2	0,1	0,132	0,4	0,74	1,6	3,916	4,21
3	0,29	0,299	0,4025	2,395	3,2825	10,535	11,31
4	0,1	0,1	0,16	1,1	4,29	7,598	7,91
5	0,12	0,135	0,2075	2,435	3,51	10,475	16,2
6	0,14	0,14	0,37	0,79	1,855	2,4	2,4
7	0,42	0,42	0,6475	2,54	11,4375	14	14
8	0,67	0,67	0,685	1,33	1,635	1,82	1,82
<b>Si (mg/L)</b>							
1	4,9	6,3	10,3	18,5	28,1	41,7	58,3
2	4,2	6,1	8	11,4	18,3	44,9	47,4
3	9,5	9,65	10,65	14,1	22,275	39,41	45,8
4	4	4,94	7	9,5	27,3	37,64	50,4
5	2,7	5,25	8,575	16,65	31,3	44,95	54,4
6	4,1	8,1	9,875	12,8	26,725	39,11	47,6
7	7,3	8,26	11,7	16,3	28	43,3	49,3
8	4	4,24	6,9	8,6	22,6	29,86	31,6
<b>Fe (µg/L)</b>							
1	0,25	9,14	28,63	134	287,01	562,37	701,58
2	0,42	0,59	16,96	73,2	425,49	1043,39	2400,26
3	4,02	4,18	6,72	43,4	240,40	707,60	748,54
4	0,12	0,26	3,73	30,7	149,86	266,95	1604,59
5	0,07	0,47	2,00	8,76	72,67	470,58	1712,52
6	0,61	0,82	1,23	2,98	12,92	107,57	1559,82
7	0,45	0,54	1,01	10,1	42,17	1015,51	1067,04
8	1,13	1,23	1,71	3,61	7,47	66,07	82,59
<b>Al (µg/L)</b>							
1	0,22	0,61	4,57	16	34,54	85,34	224,06
2	0,08	0,14	0,37	0,67	8,57	27,40	144,23
3	1,21	1,30	1,85	2,83	4,41	6,67	7,12
4	0,09	0,15	0,52	5,11	34,45	336,20	444,56
5	0,13	0,53	1,18	4,23	10,41	21,25	70,76
6	0,24	0,47	0,94	2,79	8,51	13,52	43,07
7	0,19	0,29	1,59	2,56	5,59	20,57	44,89
8	0,37	0,41	0,67	1,58	5,55	9,89	15,33
<b>Mn (µg/L)</b>							
1	0,01	0,10	0,76	2,7	14,88	135,17	3052,51
2	0,00	0,01	0,05	1,54	6,52	16,34	16,80

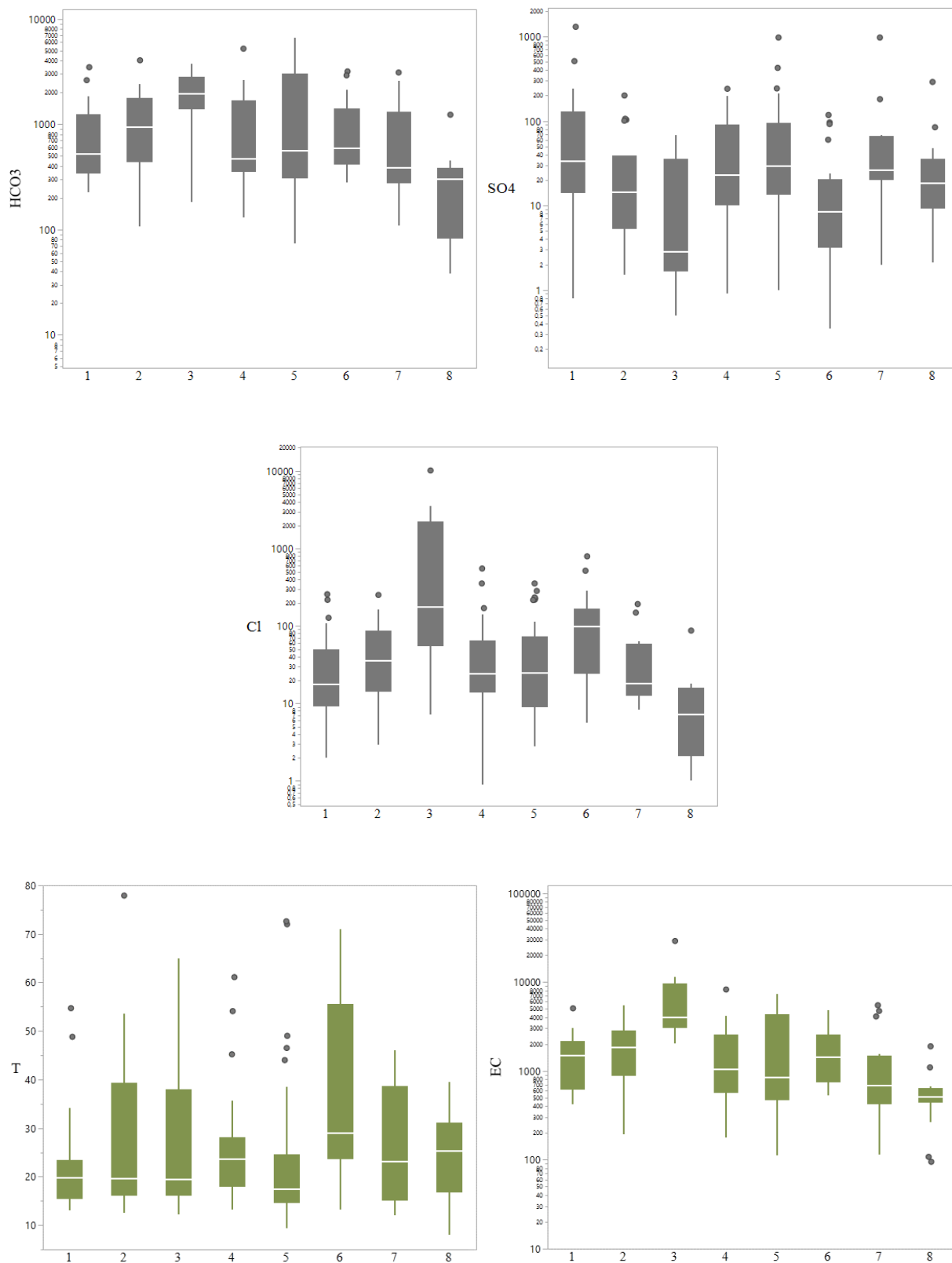
Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
3	0,13	0,13	0,29	3,09	14,79	99,72	132,25
4	0,00	0,01	0,02	1,18	3,46	13,85	53,18
5	0,01	0,03	0,12	0,79	18,12	85,68	573,78
6	0,02	0,06	0,47	3,34	7,26	36,18	56,87
7	0,03	0,10	0,18	0,86	7,08	108,26	649,00
8	0,03	0,04	0,06	0,1	0,22	3,14	6,70
<b>Sr (µg/L)</b>							
1	4,34	32,09	238,33	450	1096,09	1955,60	3643,08
2	48,67	75,24	266,65	608	817,16	1449,33	1929,01
3	247,23	440,26	1322,58	2232	4662,54	14327,2	15841,65
4	10,29	79,59	203,17	365	663,94	1215,46	1504,17
5	0,36	22,07	60,96	226	505,57	1277,10	2260,00
6	80,92	297,49	465,08	685	1036,82	1385,19	1489,87
7	89,96	268,32	344,67	614	1255,27	1892,27	2001,87
8	16,96	19,07	25,29	221	535,47	1014,95	1039,70
<b>REE koncentracije (ng/L)</b>							
<b>La</b>							
1	44,25	73,04	89,24	156,8	343,94	1097,45	4267,91
2	51,29	69,61	134	219,73	544,94	3385,44	5515,46
3	5,07	7,68	20,52	50,03	133,95	164,44	169,36
4	54	60,94	83,19	111,64	241,02	557,93	882,07
5	0,53	2,47	6,345	12,01	35,635	80,17	166,05
6	3,97	5,48	11,98	24,14	35,84	40,1	60,64
7	0,87	1,88	3,83	11,44	28,75	159,99	852,6
8	1,19	1,24	1,83	2,84	4,72	18,84	37,88
<b>Ce</b>							
1	30,16	82,83	109,74	185,75	431,32	1536,03	3869,84
2	70,1	78,88	128,5	210,57	1123,89	4247,92	5081,31
3	1,48	2,82	13,89	36,08	45,62	63,25	67,38
4	37,32	62,08	67,94	90,71	231,72	577,13	767,56
5	0,34	1,67	4,88	14,05	33,26	80,38	1048,5
6	3,14	3,29	6,90	14,56	25,25	37,11	58,17
7	0,6	1,824	3,8625	10,565	38,9575	868,286	1067,69
8	0,86	1,022	1,43	2,35	4,13	4,7	11,1
<b>Pr</b>							
1	2,21	4,37	5,84	11,2	19,855	34,267	91,07
2	0,06	0,08	1,2	3,36	9,15	9,94	30,5
3	0,13	0,14	0,3575	0,705	1,175	6,971	8,6
4	0,02	0,039	0,0825	0,61	1,73	2,837	3,56
5	0,02	0,047	0,17	0,37	1,1125	2,233	4,97
6	0,09	0,113	0,14	0,29	0,5	0,681	1,63
7	0,09	0,09	1,43	3,255	4,67	6,292	11,53
8	0,06	0,108	0,28	0,7	1,7	2,14	2,68
<b>Nd</b>							
1	2,72	6,038	10,885	38,295	71,59	143,185	334,56
2	0,07	0,08	0,23	6,71	24,57	59,06	102,79
3	0,79	1,189	3,6625	14,795	19,375	54,97	59,98
4	0,04	0,076	0,15	0,39	3,165	6,231	20,52
5	0,09	0,277	0,4675	1,36	4,6025	14,355	28,6
6	0,32	0,499	0,63	1,17	3,0675	7,161	12
7	0,2	1,784	5,3425	8,21	13,205	20,993	23,36
8	0,51	0,534	0,67	0,85	1,05	6,246	8,67
<b>Sm</b>							
1	0,17	2,775	7,845	11,625	20,61	34,018	70,05
2	0,13	0,3	0,76	5,4	10,51	15,02	22,39
3	1,53	1,602	2,13	2,91	4,395	17,657	22,85
4	0,19	0,259	0,5075	1,75	5,1075	8,588	13,67
5	0,24	0,375	0,775	1,07	3,155	8,989	14,49

Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
6	0,68	0,746	1,1575	2,4	4,9975	7,502	10,91
7	0,52	0,574	1,37	2,68	3,895	6,803	16,1
8	0,44	0,47	0,63	1,52	2,12	2,988	3,51
<b>Eu</b>							
1	0,98	3,999	8,9025	16,075	52,445	119,756	203,89
2	0,42	7,38	17,77	44,51	68,07	73,73	153,58
3	58,73	64,223	93,78	333,19	757,4825	1472,064	1674,72
4	0,56	2,31	8,61	22,695	40,725	76,68	96,55
5	1,33	2,844	4,6925	10,31	16,7725	30,855	60,15
6	24,65	30,457	40,7025	57,12	82,7175	106,103	162,09
7	12,14	13,211	16,765	22,665	35,27	45,196	52,18
8	2,25	2,376	2,89	7,9	12,64	31,332	39
<b>Gd</b>							
1	0,07	0,23	3,8325	8,95	14,71	20,984	42,36
2	1,47	2,27	3,28	6,62	8,34	12,69	26,98
3	2,02	2,767	5,505	7,355	13,39	15,823	16,15
4	0,04	0,077	0,1225	0,32	1,6425	3,522	5,55
5	0,17	0,234	0,3875	0,98	4,245	6,868	9,45
6	0,2	0,216	0,4	1,1	2,6375	3,823	6,84
7	0,21	0,273	0,3425	0,745	2,675	3,503	5,15
8	0,29	0,308	0,36	0,42	0,48	0,526	0,55
<b>Tb</b>							
1	0,06	0,852	1,1675	1,66	2,5975	5,104	14,38
2	0,02	0,04	0,34	0,63	1,25	2,53	2,7
3	0,1	0,106	0,1375	0,27	0,4	0,542	0,59
4	0,01	0,01	0,03	0,065	0,155	0,562	0,82
5	0,02	0,037	0,0775	0,16	0,5375	0,924	1,29
6	0,04	0,072	0,155	0,245	0,625	0,962	2,32
7	0,04	0,04	0,46	1,83	3,515	5,444	5,57
8	0,48	0,618	1,03	2,18	2,69	3,682	4,03
<b>Dy</b>							
1	0,06	0,555	6,165	9,695	12,69	20,861	29,51
2	0,06	0,12	0,17	0,59	2,15	5,63	7,98
3	0,7	0,781	1,1	1,53	2,0975	3,064	3,07
4	0,09	0,1	0,215	0,37	1,285	3,394	12,1
5	0,12	0,194	0,4775	0,615	1,9125	4,678	8,89
6	0,28	0,437	0,745	1,17	1,9325	4,489	5,57
7	0,24	0,681	1,875	3,1	3,9475	10,358	11,87
8	0,31	0,328	0,41	1,15	1,97	2,198	2,3
<b>Ho</b>							
1	0,03	0,349	1,045	1,585	2,225	4,94	5,22
2	0,02	0,02	0,04	0,35	0,67	1,29	2,19
3	0,05	0,071	0,17	0,21	0,3375	0,76	0,79
4	0,01	0,01	0,02	0,08	0,2875	0,69	0,84
5	0,02	0,03	0,06	0,13	0,44	1,123	4,31
6	0,04	0,05	0,0675	0,085	0,12	0,254	0,61
7	0,14	0,293	0,4175	0,725	1,5475	2,379	3,27
8	0,05	0,068	0,23	0,43	0,59	1,106	1,52
<b>Er</b>							
1	0,21	2,088	3,6425	5,45	8,515	10,492	12,43
2	0,11	0,11	0,59	1,71	2,68	3,61	4,79
3	0,24	0,249	0,575	0,835	2,0375	2,939	3,05
4	0,03	0,05	0,0725	0,215	0,995	1,774	2,55
5	0,04	0,087	0,2	0,34	0,965	2,028	2,88
6	0,12	0,133	0,1575	0,305	0,4625	0,678	1,53
7	0,85	0,949	1,285	2,33	3,0225	4,131	5,31
8	0,14	0,152	0,32	0,41	0,64	1,092	1,29

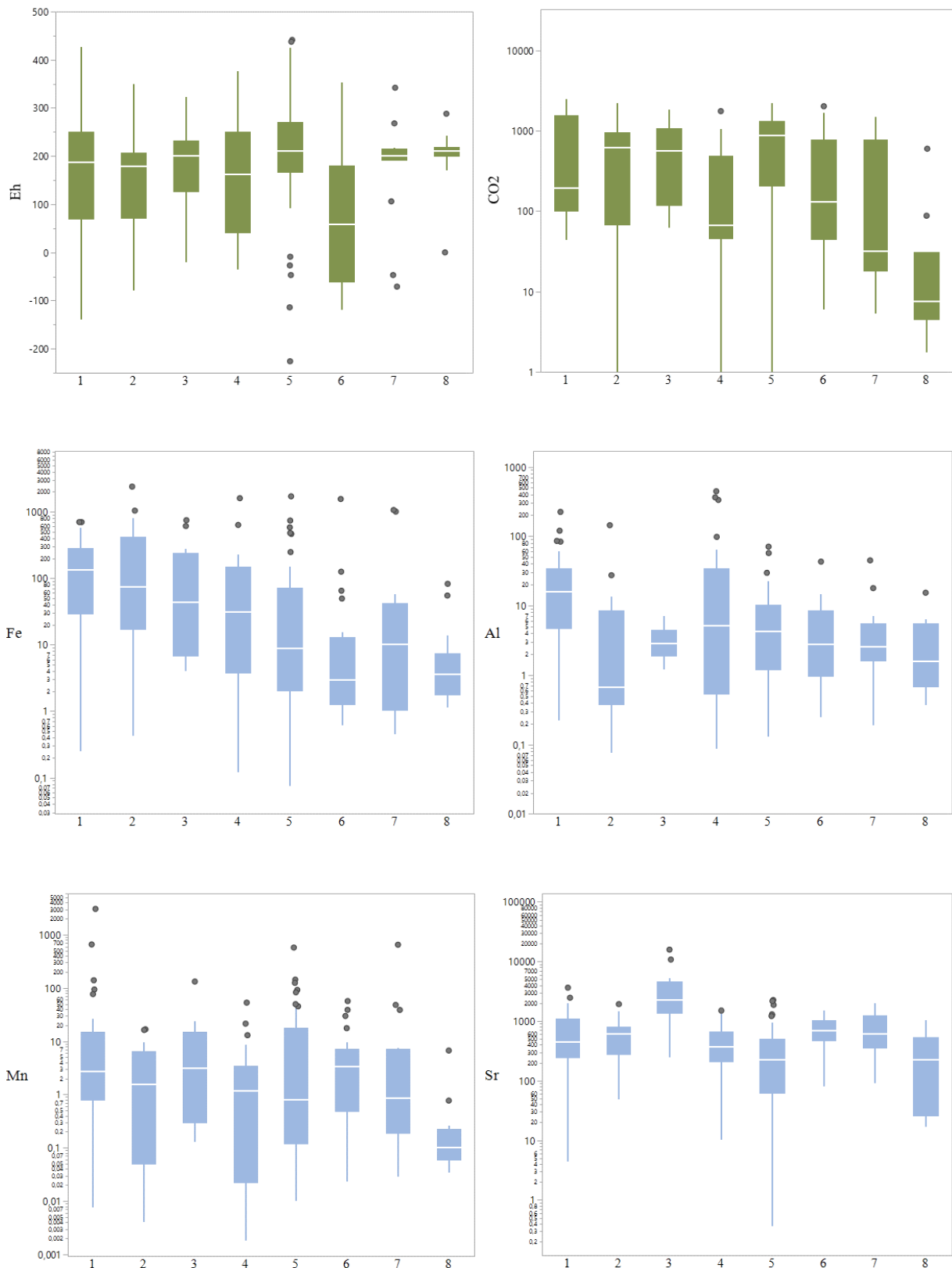
Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
<b>Yb</b>							
1	1,58	2,414	3,1125	4,99	7,6875	10,844	12,36
2	0,04	0,04	0,08	0,73	4,1	7,86	12,03
3	0,06	0,078	0,2225	0,475	0,8025	2,135	2,54
4	0,02	0,038	0,115	1,29	3,2075	6,066	7,33
5	0,05	0,077	0,1275	0,305	1,205	2,681	4,21
6	0,06	0,113	0,1475	0,26	0,4175	0,655	0,84
7	0,13	0,193	0,335	0,875	2,1675	5,932	6,58
8	0,15	0,162	0,23	0,43	0,65	1,16	1,16
<b>Lu</b>							
1	0,05	0,112	0,4075	1,25	1,945	2,731	9,95
2	0,07	0,08	0,16	0,54	1,2	1,4	1,7
3	0,22	0,223	0,3075	0,455	0,71	1,264	1,42
4	0,02	0,039	0,0525	0,175	0,5275	1,369	2,1
5	0,03	0,06	0,1	0,205	0,34	1,143	2,25
6	0,08	0,099	0,1475	0,255	0,4075	0,901	3,99
7	0,34	0,403	0,74	1,315	3,13	3,855	4,71
8	0,58	0,766	0,94	1,62	2,82	3,364	3,37
<b>Y</b>							
1	20,96	24,8	41,96	74,56	97,24	139,31	309,16
2	1,19	2,03	13,46	22,88	31,26	50,36	131,25
3	14,14	16,02	22,22	42,42	85,43	203,20	231,27
4	0,66	1,82	3,52	8,59	13,02	16,55	20,03
5	0,79	1,42	2,75	7,23	17,12	39,24	101
6	1,54	1,70	2,45	4,68	10,46	18,60	20,73
7	12,30	18,91	25,6	33,98	58,10	74,41	83,78
8	2,54	2,73	3,90	7,22	11,20	16,06	21,09



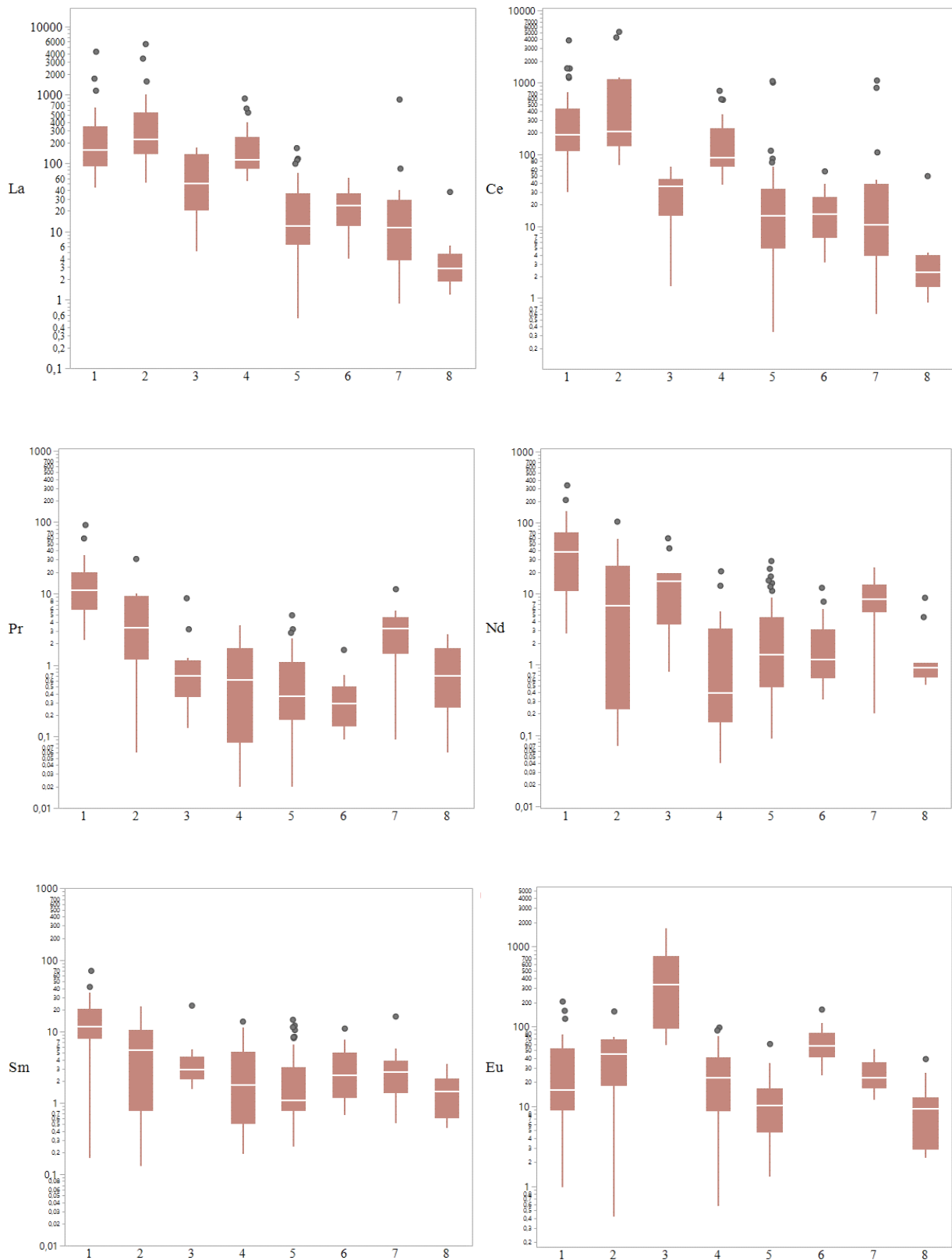
**Slika 7.5.** Box-plot dijagrami hidrohemijskih parametara koji su pokazali statistički potvrđenu značajnost razlika između REE hidrogeohemijskih klastera.



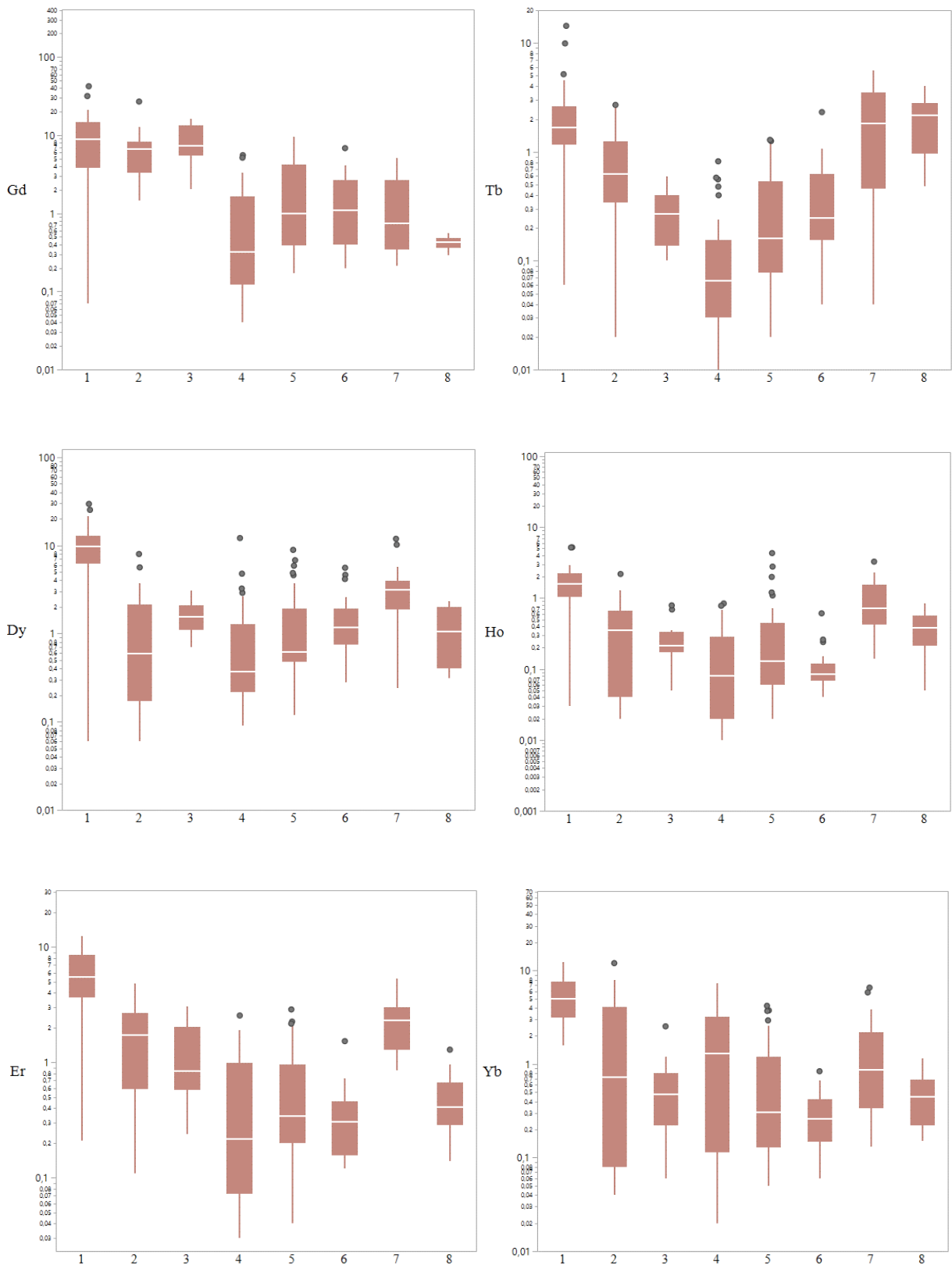
**Slika 7.5.** Box-plot dijagrami hidrohemijskih parametara koji su pokazali statistički potvrđenu značajnost razlika između REE hidrohemijskih klastera. (nastavak slike)



**Slika 7.5.** Box-plot dijagrami hidrohemijskih parametara koji su pokazali statistički potvrđenu značajnost razlika između REE hidrogeochemijskih klastera. (nastavak slike)

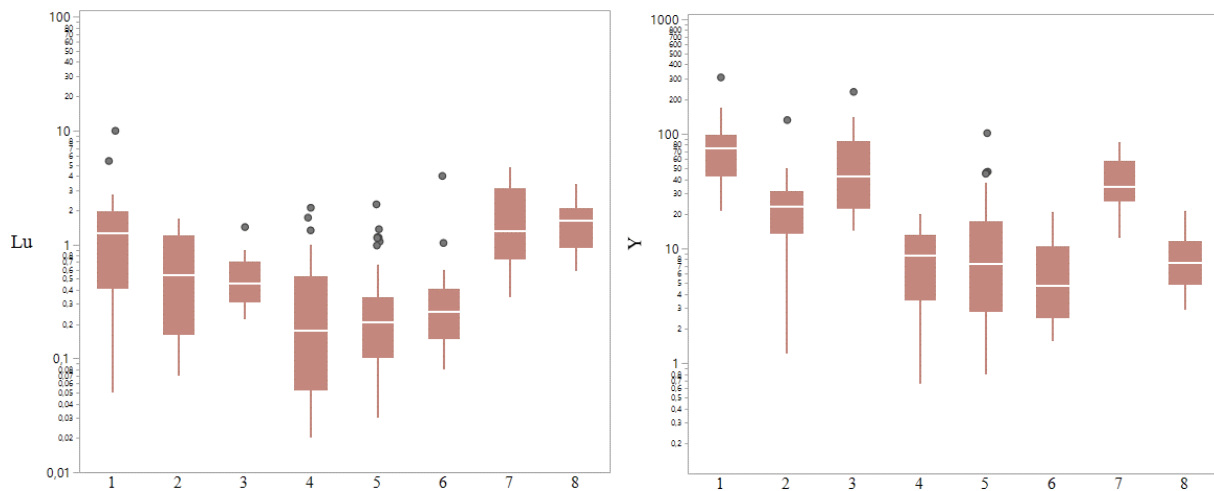


**Slika 7.5.** Box-plot dijagrami hidrohemijskih parametara koji su pokazali statistički potvrđenu značajnost razlika između REE hidrogeochemijskih klastera. (nastavak slike)



**Slika 7.5.** Box-plot dijagrami hidrohemijskih parametara koji su pokazali statistički potvrđenu značajnost razlika između REE hidrogeochemijskih klastera. (nastavak slike)

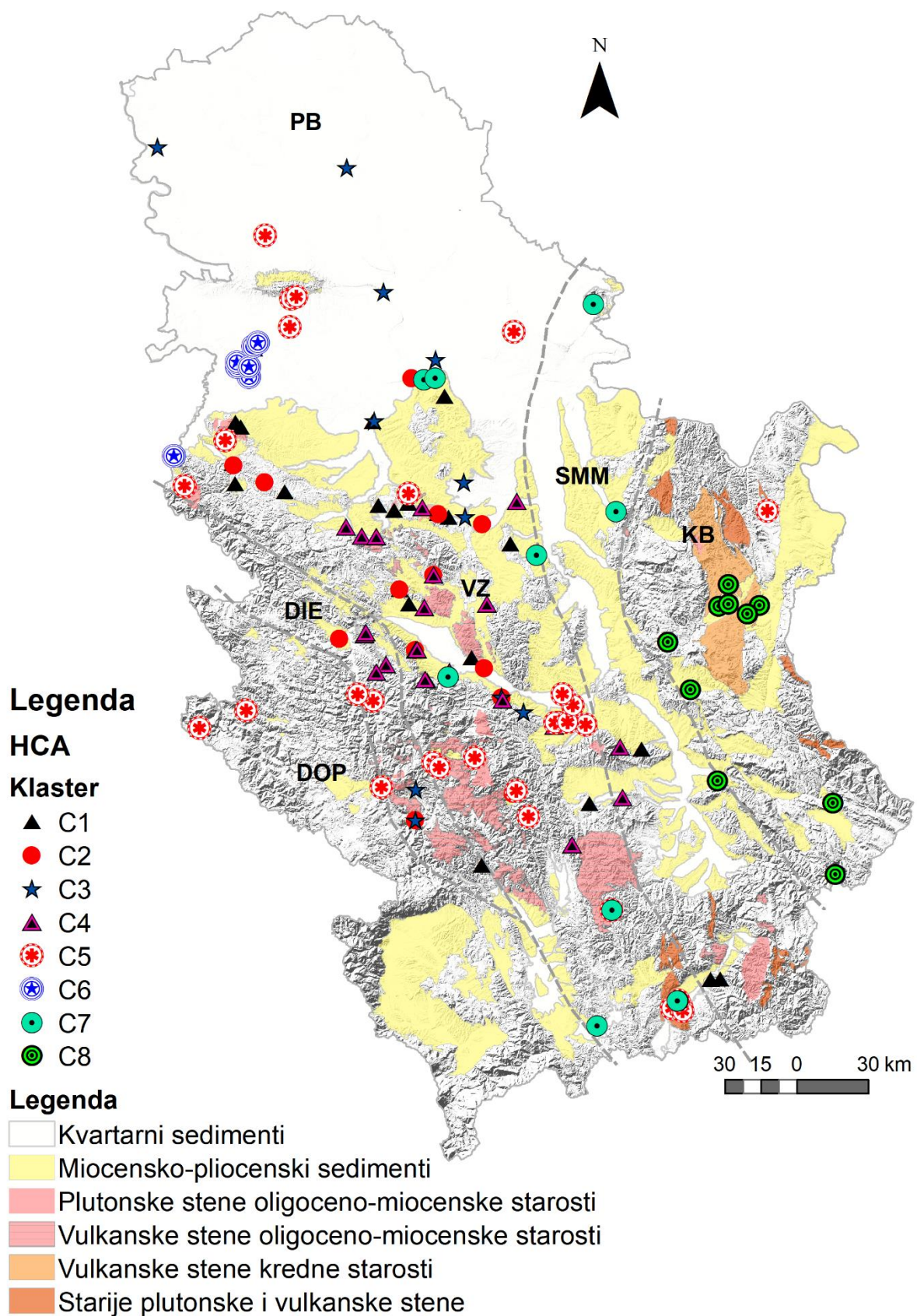




**Slika 7.5.** Box-plot dijagrami hidrohemijskih parametara koji su pokazali statistički potvrđenu značajnost razlika između REE hidrogeochemijskih klastera. (nastavak slike)

Posmatrajući prostorni raspored klastera podzemnih voda (slika 7.6.) i njihovih osnovnih hidrohemijskih karakteristika, uočene su određene pravilnosti:

- Klasteri C1, C2 i C4 su dominantno rasprostranjeni u Vardarskoj, a hidrogeološki sistemi su formirani u granitoidnim i vulkanskim stenama tercijarne starosti i neogenim basenima.
- Klaster C3 je objedinio visokomineralizovane vode dubokih hidrogeoloških basena, dok je klaster C6 objedinio termalne vode takođe poreklom iz hidrogeoloških basena (prvenstveno Panonskog basena). Klaster C5 je objedinio vode različitih REE karakteristika na koje utiču specifični uslovi formiranja hemijskog sastava lokalnog karaktera. Ovim pojavama je neophodan individualni pristup uzorcima podzemnih voda kako bi se sagledale REE karakteristike, ali generalno posmatrano, ovaj klaster se može uzeti u razmatranje pri hidrogeochemijskom poređenju izdvojenih grupa.
- Specifični REE potpisi razvili su se u vodama klastera C7 na čiji hemijski sastav utiču starije granitoidne i metamorfne stene.
- Klaster C8 se odvaja od ostalih klastera, kako geološki tako i prema REE karakteristikama i u sebi sadrži vode iz Karpato-balkanida istočne Srbije.



Slika 7.6. Prostorno rasprostranjenje izdvojenih klastera podzemnih voda.

## 7.2. Izdvajanje dominantnih hidrogeohemijskih REE faktora u podzemnim vodama Srbije primenom R-mode HCA

Kako bi se spoznala hidrogeohemijska informacija sadržana u REE potpisima ispitivanih podzemnih voda, neophodno je definisati osnovne faktore koji kontrolišu REE migraciju na regionalnom nivou. Složenost ovog zadatka uzrokovana je istovremenom analizom velikog broja uzoraka sa celokupnom grupom REE. Izdvajanje osnovnih faktora i procesa koji utiču na distribuciju REE i ostavljaju karakteristične potpise na REE profilu, izvršeno je primenom multivarijantne klaster analize R-mode HCA. Rezultati dobijeni primenom multivarijantne klaster analize varijabli omogućili su uvid u razumevanje hidrogeohemijskih uslova u izdani i predstavljeni su klasterima varijabli (RC). Sumarni prikaz rezultata sprovedene analize predstavljen je u tabelama 7.6. i 7.7.

**Tabela 7.6.** Rezultati R-mode klaster analize REE u podzemnim vodama Srbije.

R-mode klaster	Varijabla	Reprezentativni element	% varijanse
RC1	Y, Er, Ho, Yb, Pr, Nd, Sm	Y	32.2
RC2	La, Ce	La	17
RC3	Eu, Gd	Eu	9.2
RC4	Lu, Tb	Lu	11.3

**Tabela 7.7.** Rezultati R-mode klaster analize sa prikazom standardizovanih koeficijenata.

Varijabla	R-klaster 1 Koeficijenti	R-klaster 2 Koeficijenti	R-klaster 3 Koeficijenti	R-klaster 4 Koeficijenti
La	0	0,62	0	0
Ce	0	0,612	0	0
Pr	0,44	0	0	0
Nd	0,35	0	0	0
Sm	0,49	0	0	0
Eu	0	0	0,71	0
Gd	0	0	0,71	0
Tb	0	0	0	0,71
Dy	0,405	0	0	0
Ho	0,38	0	0	0
Er	0,39	0	0	0
Yb	0,32	0	0	0
Lu	0	0	0	0,71
Y	0,41	0	0	0

Složenost celokupne grupe REE može se prikazati kroz 4 hidrogeohemijske asocijacije koje kombinuju 14 elemenata u 4 nove varijable, od RC1 do RC4. Kolona *Reprezentativni REE* ukazuje na varijablu koja najbolje oslikava svaki od izdvojenih klastera. Procenat varijacije svakog RC predstavljen je u odgovarajućoj koloni, dok procenat ukupno objašnjene varijanse iznosi 69,7%.

- RC1 objašnjava preko 30% varijanse i odlikuje se pozitivnim koeficijentima predstavnika skoro svih grupa REE zajedno sa itrijumom. Asocijacija REE koji se nalaze u ovom klasteru varijabli indikuje hidrogeohemijsku mineralizaciju REE u ispitivanim podzemnim vodama.
- RC2 objašnjava 17% varijanse i predstavljen je visokim koeficijentima lantana i cerijuma, predstavnika LREE. Odsustvo učešća ovih elemenata u drugim klasterima i visoka međusobna korelacija ukazuje na slične uslove migracije u razmatranim podzemnim vodama,

indikujući značaj oksido-redukcionih uslova i transporta REE u vidu koloidnih čestica na veće udaljenosti.

- RC3 (9,3% varijanse) u prvi plan ističe asocijaciju europijuma i gadolinijuma, predstavnika MREE. Osnovni hidrogeohemijski procesi koji dovode do delovanja ovog faktora povezani su sa izdanima u kojima MREE imaju povoljne migrativne sposobnosti (redukциони uslovi, visoke temperature, prisustvo organske materije)
- RC4 objašnjava 11,3% varijanse i obuhvata specifičnu asocijaciju Tb i Lu. Visoko koncentrisanje predstavnika HREE grupe (Lu) u podzemnim sa jedne strane ukazuje na interakciju sa mineralima koji su obogaćeni ovim elementom, dok sa druge strane predstavlja indicaciju duže cirkulacije podzemnih voda i formiranje hidrokarbonatnih kompleksa koji pogoduju migraciji HREE.

Nakon izvršene analize proračunate su vrednosti tzv. bodova R-mode klastera. Ove vrednosti kombinuju informacije o koncentraciji REE sadržanih u okviru pojedinačnih RC u jedan broj, omogućavajući REE karakterizaciju svakog uzorka s implikacijama na uticaj razmatranog faktora REE u okviru uzorka. Ovako predstavljeni RC klasteri pružaju informaciju o položaju uzorka u odnosu na određeni klaster varijabli. Sveobuhvatna interpretacija REE podrazumeva istovremeno razmatranje svih RC kako bi se što detaljnije proučio REE potpis individualnih uzoraka i izdvojenih grupa.

Analiza REE potpisa podrazumeva i analizu frakcionacije, stoga bilo je neophodno proveriti da li se izdvojeni faktori mogu interpretirati kroz REE-normalizovane parametre (interelementne odnose). Kako su rezultati R-mode klaster analize izdvojili reprezentativne elemente predstavnika LREE, MREE i HREE, u cilju potvrde da se RC komponente mogu poistovetiti sa parametrima koji prate analizu frakcionacije, izvršena je korelacija sa interelementnim odnosima reprezentativnih elemenata (za MREE izabran je drugi član klastera, odnosno Gd, s obzirom na anomalno ponašanje Eu). Nakon što je ustanovljena statistički značajna korelacija ( $r^2$  -0,32 do 0,73,  $p < 0,05$ ), prihvaćena je pretpostavka da se RC komponente mogu objasniti kroz ekvivalentne REE interelementne odnose (Tabela 7.8.) (Todorović et al 2020).

**Tabela 7.8.** Prikaz RC komponenti i ekvivalentnih interelementnih odnosa neophodnih za analizu frakcionacije.

R-mode klaster komponenta	REE interelementni odnos	REE indicacija
RC1	/	REE hidrogeohemijska mineralizacija
RC2	La/Lu >1	LREE obogaćenje
RC3	Gd/Lu >1	MREE obogaćenje
RC4	La/Lu <1	HREE obogaćenje

Pozitivni ili negativni predznak proračunatih bodova RC indikuju obogaćenje ili osiromašenje elemenata sadržanih u posmatranom RC-u (tj. ekvivalentnom interelementnom odnosu).

Komponenta RC1 je definisana povišenim koncentracijama predstavnika svih grupa i itrijuma. Ova komponenta ukazuje na hidrogeohemijsku REE mineralizaciju odnosno povišene REE koncentracije. Doprinosi elemenata La i Ce, u komponenti RC2, ukazuju na obogaćivanje LREE. Važnost ove asocijacije elemenata ogleda se u značaju sagledavanja hidrogeoloških uslova kako bi se na individualnom nivou ustanovio razlog pojave ovako izdvojenog faktora, posebno kada se uzme u obzir da su ovi elementi značajni za razvoj anomalija cerijuma, indikatora redoks promena u podzemnim vodama.

MREE se ističu kroz delovanje RC3 klastera, gde pozitivni bodovi ukazuju na značaj uslova cirkulacije (T, Eh) ali i potencijalno prisustvo Fe/Mn obogaćenih minerala ili fosfata. Zanimljivo izdvajanje Tb i Lu u obliku RC4, ukazuje na karakterističnu frakcionaciju ovih elemenata u pojedinim uzorcima, odnosno na karakterističan oblik REE profila. Pozitivan uticaj ove komponente ukazuje na HREE obogaćenje koje podrazumeva povezanost hidrogeološkog faktora (dužina cirkulacije, litološki sastav izdani, promene hemijskog sastava duž toka) i hidrohemijškog faktora odnosno povoljnih uslova koji podrazumevaju visoke pH vrednosti i visoke koncentracije hidrokarbonata.

Karakteristične asocijacije REE u podzemnim vodama Srbije na regionalnom nivou delom predstavljaju rezultat delovanja više različitih hidrohemijških uslova. Korelacionom analizom istaknuti su značajni parametri hemijskog sastava i fizičko-hemijških karakteristika (Tabela 7.9.). Takođe, saznanje o uzrocima pojava REE asocijacija podrazumevalo je analizu prostorne distribucije bodova RC1-RC4 (Slika 7.7.).

**Tabela 7.9.** Rezultati korelacione analize rezultata R-mode klaster analize, hidrohemijških parametara i parametara analize frakcionacije.

RC1			RC2			RC3			RC4		
Variable	by Variable	Spearman ρ	Variable	by Variable	Spearman ρ	Variable	by Variable	Spearman ρ	Variable	by Variable	Spearman ρ
Ce/Ce*	RC1	-0,2428	RC4	RC2	0,2886	Cl	RC3	0,3808	RC4	Ce/Ce*	-0,1934
CO <sub>2</sub> (mg)	RC1	0,2740	RC3	RC2	0,4354	CO <sub>2</sub>	RC3	0,3477	RC4	Eu/Eu*	-0,2962
Eu/Eu*	RC1	-0,3591	K	RC2	0,1462	EC (μS/cm)	RC3	0,4178	RC4	RC3	0,1492
Fe	RC1	0,4032	Fe	RC2	0,3845	Eh (mV)	RC3	-0,2277	RC4	Si	0,1548
RC4	RC1	0,5995	Eu	RC2	0,1468	HCO <sub>3</sub>	RC3	0,3484	RC4	Fe	0,1695
RC2	RC1	0,5165	Ce/Ce*	RC2	0,3985	K	RC3	0,3862	RC4	SO <sub>4</sub>	0,1738
RC3	RC1	0,3677	Al	RC2	0,2040	Na	RC3	0,3913	T (°C)	Lu	0,2040
Sr	RC1	0,2159	LREE/HREE	O <sub>2</sub>	0,2412	Nd	RC3	0,4062			
MREE/HREE	Y	-0,1734	LREE/HREE	Gd	0,1513	Sr	RC3	0,4925			
Al	RC1	0,1579	LREE/HREE	Fe	0,2026	Y	RC3	0,3988			
SO <sub>4</sub>	RC1	0,1637	LREE/HREE	Ce/Ce*	0,5213	MREE/HREE	Eu	0,2046			
Na	RC1	0,1675	LREE/MREE	Fe	0,1589	HCO <sub>3</sub>	Eu	0,3484			
HCO <sub>3</sub>	RC1	0,1741	LREE/MREE	Ce/Ce*	0,5620	MREE/HREE	Cl	0,2166			
Si	RC1	0,1897	LREE/MREE	Ca	-0,1528	LREE/MREE	Cl	-0,2486			
K	RC1	0,2087	Eu/Eu*	La	-0,2068	MREE/HREE	Al	-0,2215			
Mg	RC1	0,2136				Eu/Eu*	Sr	0,2763			
Mn	RC1	0,2181									

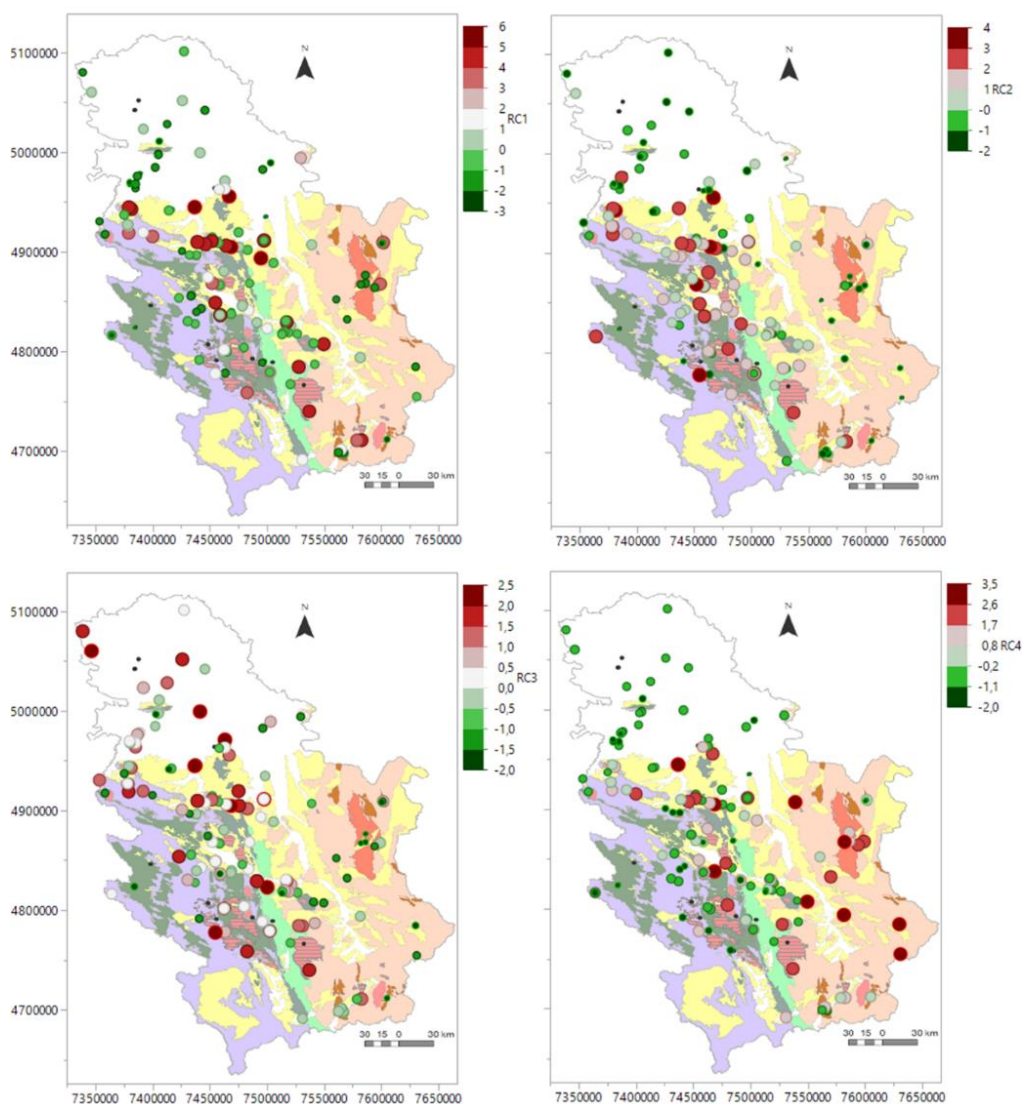
Zavisnosti između elementa koji su sadržani u klasterima varijabli (RC1-RC4 bodova) i fizičko-hemijških i hidrohemijških uslova, pokazuju da izdvojene REE hidrogeohemijške asocijacije predstavljaju pokazatelje (“otiske”) regionalnih hidrogeoloških uslova formiranja hemijskog sastava podzemnih voda.

Naime, ustanovljene zavisnosti između makrokomponenti, specifičnih mikrokomponenti i gasa CO<sub>2</sub> sa pozitivnim delovanjem RC1 u nastavku nazvanog *faktora REE hidrogeohemijške mineralizacije*, ukazuju na intenzivnu interakciju podzemnih voda sa kiselim magmatskim i vulkanskim stenama, budući da je prisutna inverzna korelacija sa anomalijom Eu. Sistemi u kojima se odvija cirkulacija podzemnih voda karakterišu se odsustvom ili negativnim anomalijama cerijuma čime se ističe značaj ravnoteže u sistemu voda-stena. Uočeno je prostorno poklapanje pozitivnih vrednosti bodova sa distribucijom granitoidnih stena, ali i velikih razlomnih zona u okviru kojih se vrši transport gasa CO<sub>2</sub>. U okviru statistički značajnih korelacija, nije uočena veza između mineralizacije podzemnih voda i delovanja ovog faktora, što je svakako zanimljivo detaljnije razmotriti u okviru izdvojenih klastera, budući da je bilo očekivano da se u vodama većih mineralizacija nalaze i veće koncentracije REE.

Značajne zavisnosti RC2 u nastavku nazvanog *faktora LREE obogaćenja* jasno ukazuju na značaj redoks uslova u zonama isticanja podzemnih voda, na intenzivnu interakciju sa obogaćenim mineralima (posebno Fe, Al oksihidroksidima), ali pre svega predstavlja indikator migracije ovih

elemenata putem koloidnih ili suspendovanih čestica na veće udaljenosti. Analiza prostornog rasporeda delovanja ovog faktora ukazala je da ovaj faktor ima uticaj na podzemne vode oligo-miocenskog magmatskog pojasa, u okviru Vardarske zone. Poreklo LREE obogaćenja vezuje se za vulkanske i vulkanogene sedimentne stene tercijarne starosti.

Izdvojeni RC 3 faktor odnosno *faktor MREE obogaćenja* se pokazao kao značajan indikator specifičnih uslova formiranja hemijskog sastava u zonama dubokih hidrogeoloških basena. U ovom slučaju, pozitivna korelacija sa Nd i Y sa predstavnicima RC3 (Eu i Gd) ukazuju na formiranje hemijskog sastava u hidrogeološkim sistemima formiranim u uslovima morske sedimentacije ili sistemima regionalnog toka, gde je razvijena hidrohemijska zonalnost. Značajna pojednostoj ovog faktora je ta što delom može da ima dvojaku interpretaciju. Pod ovim se ističe indikacija mogućeg ugljikiselnog razlaganja minerala, budući da Gd pokazuje relativno dobru korelaciju ( $r^2=0,37$ ) sa sadržajem gasa CO<sub>2</sub>. Pozitivno delovanje MREE obogaćenja zastupljeno je u oblasti Panonskog basena, manjim neogenim basenima u Vardarskoj zoni, kao i u ugljikiselim podzemnim vodama.



**Slika 7.7.** Dijagram uticaja izdvojenih REE faktora na ispitivane pojave podzemnih voda. Šematizovana geološka karta Srbije, na osnovu OGK SFRJ, i prema tektonskoj podeli Schmid et al. (2008) (modifikovano – Mladenović 2015.)

Korelaciona analiza RC4, u nastavku nazvan *faktor HREE obogaćenja* sa ostalim parametrima pokazala je inverznu zavisnost prema Ce/Ce\* i Eu/Eu\*, čime je pokazano da se ovaj faktor nalazi u funkciji promene oksido-redukcionih uslova. Primetan je i uticaj temperature podzemnih voda na

HREE obogaćenje. Nije poznato da temperatura utiče na prelazak HREE iz stene u vodu tokom hidrogeohemijskog ciklusa, i zato razlog ovako izdvojenih odnosa treba tražiti u hidrogeološkom kontekstu, odnosno dubini cirkulacije i litološkom faktoru. Prostorni raspored najviših pozitivnih uticaja RC4 odnosno HREE obogaćenja ukazuje na dominantno delovanje ovog faktora u zoni Karpato-balkanida istočne Srbije. Podzemne vode ove zone nalaze se u okviru hidrogeoških sistema formiranih u karbonatnim stenama pa samim tim HREE obogaćenje ukazuje na dominantu karbonatnu kompleksaciju, kao i na cirkulaciju u dubokim i redukcionim uslovima. U takvim uslovima, negativna anomalija cerijuma je nasleđena iz stena izdani, ili se formira po isticanju voda koje imaju redukcionu osobinu. Na području Karpato-balkanida, u podzemnim vodama uočena je specifična asocijacija Tb sa Lu, što je najverovatnije posledica uticaja krednih vulkanskih stena na hemijski sastav voda, što ovu grupu podzemnih voda čini specifičnom i razlikuje od svih ostalih proučavanih voda na teritoriji Srbije.

### 7.2.1. Analiza varijanse izdvojenih REE faktora, karakterističnih interelementnih odnosa i anomalija u okviru izdvojenih hidrogeohemijskih klastera

U cilju ispitivanja da li se REE hidrogeohemijski klasteri pojava podzemnih voda razlikuju prema delovanju izdvojenih REE faktora, primenjena je analiza varijanse RC1-RC4 bodova. Takođe, K-W test je primenjen i na karakteristične interelementne odnose i anomalije kako bi se izvršila analiza frakcionacije izdvojenih klastera (Tabela 7.10.).

**Tabela 7.10.** Rezultati Kruskal-Wallis testa izdvojenih REE faktora, karakterističnih interelementnih odnosa i anomalija u okviru izdvojenih hidrogeohemijskih klastera.

Parametar	ChiSquare	Prob>ChiSq
<b>REE regionalni hidrogeohemijski faktori</b>		
RC1	140,0526	<,0001*
RC2	136,3327	<,0001*
RC3	97,9383	<,0001*
RC4	116,2046	<,0001*
<b>REE interelementni odnosi i anomalije</b>		
LREE/HREE	109,4234	<,0001*
MREE/LREE	81,1807	<,0001*
MREE/HREE	47,4567	<,0001*
Ce/Ce*	56,9627	<,0001*
Eu/Eu*	72,9551	<,0001*
Y/Ho	33,9269	<,0001*

**Tabela 7.11.** Prikaz karakterističnih interelementnih odnosa i anomalija u okviru izdvojenih hidrogeohemijskih klastera.

Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera							
Grupa	Minimum	10%	25%	Median	75%	90%	Maximum
LREE/HREE							
1	0,24	0,50	1,06	2,87	10,87	40,21	86,14
2	0,91	1,27	3,91	6,15	51,31	176,19	374,23
3	0,18	0,21	0,54	1,04	4,56	8,82	10,11
4	0,77	1,74	3,49	9,90	32,31	91,05	93,86
5	0,06	0,26	0,43	0,75	2,32	5,90	13,88
6	0,14	0,19	0,53	1,34	2,71	4,65	4,94
7	0,00	0,01	0,07	0,11	0,43	0,93	2,71

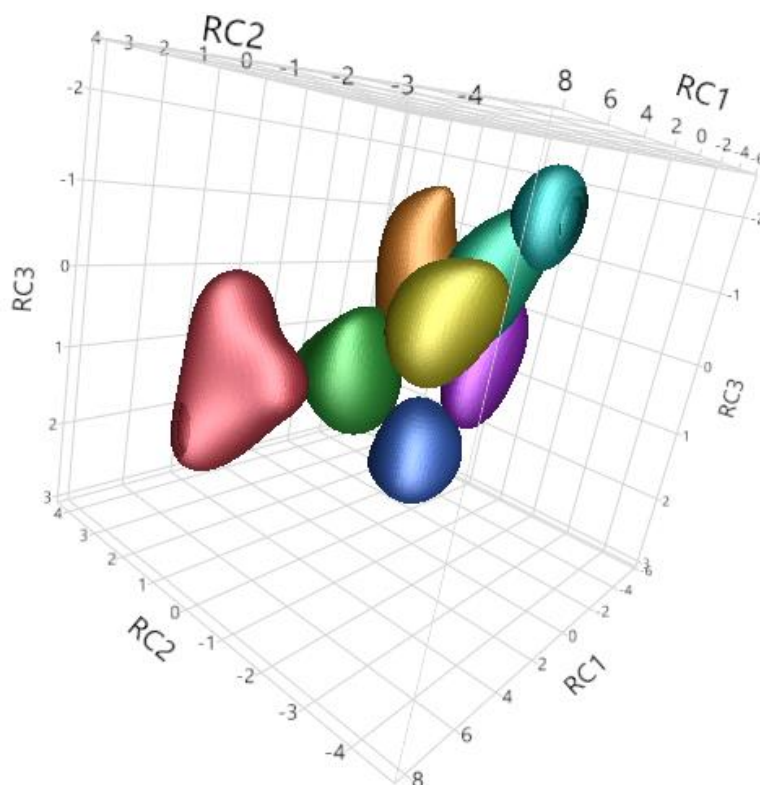
Percentili distribucije ispitivanih parametara u okviru klastera

8	0,01	0,01	0,01	0,03	0,07	0,20	0,35
<b>LREE/MREE</b>							
1	0,72	1,18	1,83	4,36	13,94	127,39	470,25
2	1,04	1,61	3,43	10,71	17,83	30,53	70,60
3	0,11	0,19	0,41	1,20	1,75	4,32	4,77
4	5,25	7,99	16,63	59,94	198,13	344,14	502,37
5	0,03	0,24	1,24	2,01	3,94	7,42	28,49
6	0,20	0,37	1,42	3,39	9,35	15,10	29,20
7	0,08	0,09	0,86	2,07	6,22	85,74	480,07
8	0,58	0,63	0,87	1,09	1,49	5,91	12,07
<b>MREE/HREE</b>							
1	0,01	0,02	0,29	1,11	1,89	2,45	11,95
2	0,11	0,13	0,72	5,78	53,23	111,24	169,58
3	3,25	3,41	4,77	9,80	31,12	44,90	45,39
4	0,00	0,01	0,03	0,46	2,76	26,99	130,54
5	0,05	0,37	0,57	1,52	3,04	19,35	71,64
6	0,17	0,55	1,04	3,31	6,42	8,34	27,29
7	0,05	0,19	0,51	0,70	0,95	1,89	7,04
8	0,20	0,22	0,34	0,59	1,18	1,25	1,27
<b>Ce/Ce*</b>							
1	-0,37	-0,25	-0,13	-0,03	0,11	0,43	0,72
2	-0,15	-0,12	0,10	0,30	0,80	1,28	1,40
3	-0,85	-0,76	-0,33	0,05	0,19	0,37	0,39
4	-0,03	0,14	0,24	0,40	0,85	1,25	1,29
5	-0,74	-0,50	-0,10	-0,02	0,26	0,78	2,72
6	-0,72	-0,59	-0,10	0,10	0,41	0,55	0,64
7	-1,22	-0,80	-0,63	-0,28	0,02	0,78	1,03
8	-0,86	-0,75	-0,51	-0,37	-0,14	-0,01	0,03
<b>Eu/Eu*</b>							
1	0,03	0,30	0,64	1,05	1,47	1,84	1,94
2	-0,79	0,67	1,15	1,60	2,11	2,29	2,58
3	1,83	1,85	2,14	2,42	2,74	2,97	3,00
4	0,46	0,75	1,59	2,07	2,52	2,82	3,40
5	0,51	0,86	1,11	1,57	1,87	2,15	2,56
6	1,92	1,94	2,02	2,22	2,35	2,57	2,87
7	1,07	1,13	1,51	1,95	2,17	2,43	2,47
8	1,03	1,05	1,29	1,72	1,94	2,34	2,38
<b>Y/Ho</b>							
1	1,2	1,3	1,575	2,35	2,825	3,96	37,5
2	0	0	1,5	2,7	21,325	51,6	51,6
4	0,5	0,64	1,7	6,6	9,975	43,84	93,4
5	0,4	0,68	1,025	1,95	6,15	9,89	31,7
6	1	1	1,3	1,5	1,6	4,4	4,4
7	1	1,05	1,275	2,2	4,075	9,25	10
8	0,1	0,16	0,5	1,2	1,9	3,76	4



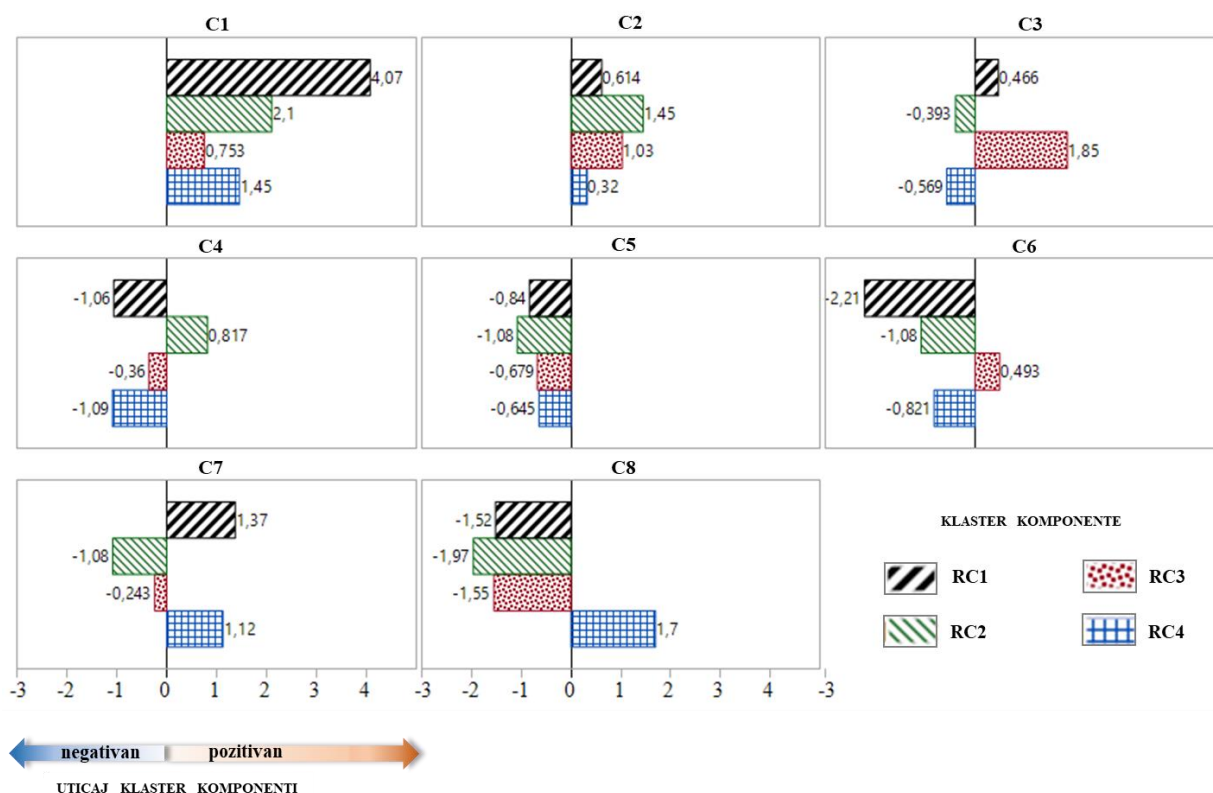
### 7.3. Izdvajanje regionalnih hidrogeoloških sistema sa karakterističnim REE potpisima podzemnih voda Srbije

Razmatranjem uticaja izdvojenih REE faktora (RC1 do RC4) na klasterne (C1 do C8) definisani su karakteristični REE potpisi za svaki klaster. Uticaj REE faktora projektovanih u 3D prostor sa naznačenim neparametarskim konturama gustine predstavljenih 95% kernelovim ljuskama oko izdvojenih grupa prikazan je na slici 7.8. Na osnovu ovakvog sagledavanja klastera, očigledno je da se primenom izdvojenih klastera varijabli RC1-RC4 jasno mogu definisati REE karakteristike i da samim tim slične grupe pojava podzemnih voda prema REE osobinama (C1 do C8) pripadaju različitim hidrogeološkim sistemima na istraživanom području.



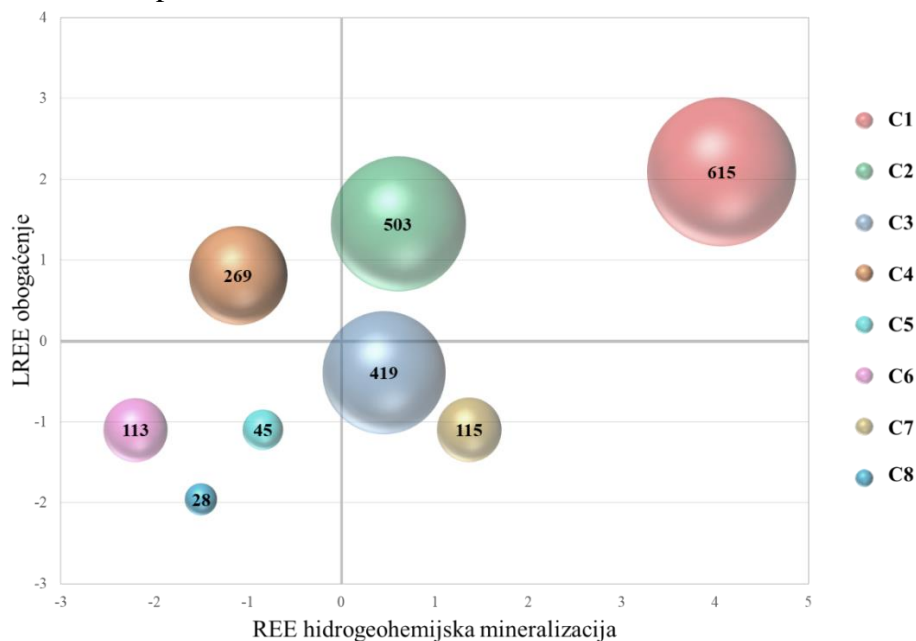
**Slika 7.8.** 3D prikaz uticaja prvih tri izdvojena REE faktora RC1, RC2 i RC3 na izdvojene grupe podzemnih voda.

Za dobijanje uvida u regionalnu karakterizaciju hidrogeohemije REE podzemnih voda Srbije, prikaz grupa voda (C1-C8) je izvršen prema medijanama delovanja REE faktora (Slika 7.9.). Kako bi se ustanovili međusobni odnosi klastera prema osnovnim REE faktorima, konstruisani su dijagrami sa medijanama bodova RC1 i RC2 i medijanama sumarnih REE koncentracija (Slika 7.10.). Na slikama 7.9. i 7.10. ističe se negativan uticaj REE faktora (negativne vrednosti) i pozitivan uticaj posmatranog faktora (pozitivne vrednosti). U okviru svih izdvojenih grupa podzemnih voda REE potpis može da se interpretira kroz delovanje dominantnog faktora, osim u okviru grupe C5 gde se ne ističe dominantno nijedan faktor (Slika 7.9).



**Slika 7.9.** Uporedni prikaz uticaja REE faktora u okviru izdvojenih grupa podzemnih voda.

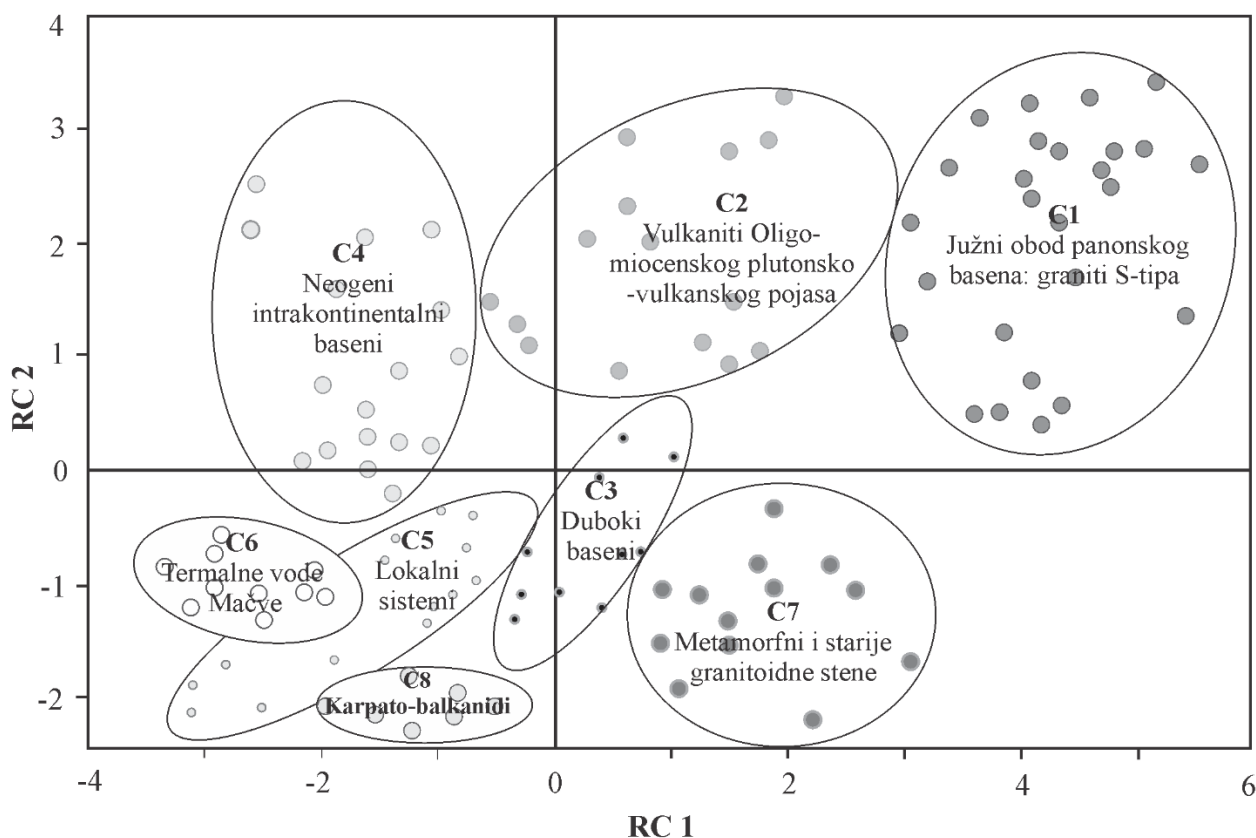
Raspored sumarnih koncentracija REE (Slika 7.10.) pokazuje značajne razlike među izdvojenim klasterima, pri čemu se C1 izdvaja po najvećim sumarnim koncentracijama (615 ng/L), a C8 po najmanjim REE koncentracijama (28 ng/L). Da bi se sume REE koncentracija mogle interpretirati u hidrogeohemijskom smislu, neophodno je razmotriti koji od elemenata najviše utiče na sumu REE koncentracija. Iz navedenog razloga, suma REE koncentracija razmatrana je u odnosu na faktore u okviru izdvojenih klastera podzemnih voda.



**Slika 7.10.** Uporedni prikaz uticaja REE faktora u okviru izdvojenih hidrogeohemijskih oblasti sa prikazom medijana sumarnih REE koncentracija (prečnik simbola proporcionalan sumi REE, u svakom simbolu suma REE izražena u ng/L: od 28 do 615 ng/L).

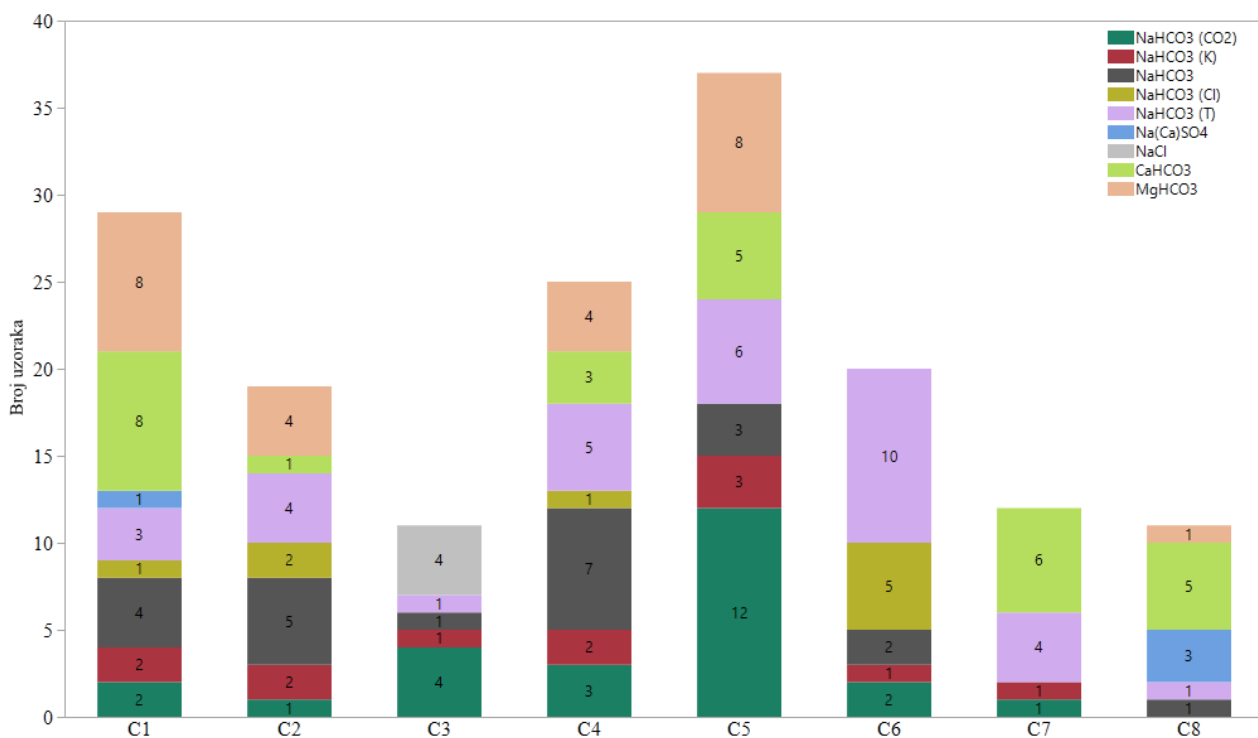
Sprovedena analiza elemenata retkih zemalja pokazala je da su određeni geodinamički događaji sa pratećim magmatizmom i vulkanizmom doveli do stvaranja različitih hidrogeoloških uslova koji su uticali na formiranje REE “potpisa” (Todorović et al. 2020). Posmatrajući delovanje faktora REE hidrogeohemijske mineralizacije i LREE obogaćenje, na slici 7.11. utvrđeno je da:

- Postoje razlike između REE “potpisa” podzemnih voda formiranim u plutonskim i vulkanskim stenama. Podzemne vode najmlađih granita na području Srbije, miocenskih granita S-tipa (C1), imaju različit sadržaj REE od podzemnih voda starijih granita i metamorfnih stena (klaster C7).
- Kada je reč o vulkanskim stenama, hidrogeološki sistemi formirani unutar stena tercijarnog (oligo-miocenskog) perioda (klaster C2) se prema REE “potpisima” razlikuju od hidrogeoloških sistema formiranih u krednim vulkanitima istočne Srbije (klaster C8). REE obrasci podzemnih voda iz Vardarskih vulkanita poseduju značajno veće obogaćenje koncentracijama ali i izuzetno visoke LREE/HREE odnose. Geodinamička pozadina ovih razlika nalazi se u složenim tektonskim poremećajima koji su se dešavali na teritoriji Srbije. Istočna provincija gornjo-krednog magmatizma povezana je sa subdukcijom okeanske litosfere ispod južne ivice evropskog kontinenta i ima subdukcioni afinitet (Karamata et al. 1997, Kolb et al. 2013), dok zapadnu magmatsku provinciju odlikuje postkolizionarna tektonika koja uključuje topljenje prethodno metasomatizovane potkontinentalne litosfere sa procesima mešanja ultrapotasičnih i kalko-alkalnih magmi (Cvetković et al. 2004, Prelević et al. 2005, Prelević et al. 2007).
- Hidrogeološki sistemi formirani u okviru dubljih neogenih sedimenata Panonskog basena i njegovog južnog oboda (C3) poseduju karakteristične REE potpise koji ih odvajaju od ostalih basena u Srbiji. Takođe, izdvajanje basena je nastavljeno u pravcu porekla sedimentacionog materijala i položaja u odnosu na severnu granicu Dinarida, što je dovelo do definisanja razlika između basena formiranih u Panonskom basenu i u oblasti Mačve (C6) u odnosu na intrakontinentalne neogene basene u Vardarskoj zoni (C4). U okviru depresionih struktura unutar Dinarida vršila se slatkovodna sedimentacija sa učešćem vulkanogenog materijala, što u okviru klastera C4 uzrokuje pojavu visokog LREE obogaćenja sa pozitivnom anomalijom cerijuma. U odnosu na ovaj klaster vode Mačve imaju izuzetno manje koncentracije ukupnih REE dok sam REE obrazac ima karakterističnu Eu pozitivnu anomaliju kao indikator redukcionog, visokotemperaturnog hidrogeološkog sistema u stenama koje ne poseduju značajne REE koncentracije.
- Klaster C5 ne poseduje generalni potpis koji bi doprineo izdvajanju regionalnog hidrogeohemijskog sistema, međutim, u okviru njega su se pokazale određene hidrogeološke indikacije. Naime, obuhvatio je grupu ugljikiselihih-voda sa velikim procentom nedetektovanih vrednosti, međutim, posmatrajući vrednosti granica detekcije, ustanovljeno je da su one i dalje niže od većine vrednosti REE u grupama C1 i C2. Na taj način, ustanovljeno je da vode iz Drinjsko-ivanjičkog regiona i Kruševačkog tercijarnog basena nemaju značajne LREE koncentracije ( $La < 50$  ng/L).



**Slika 7.11.** Izdvojeni regionalni hidrogeološki sistemi na osnovu analize REE faktora podzemnih voda (Todorović et al. 2020)

Izdvojeni hidrogeološki sistemi na osnovu REE osobina predstavljaju značajne hidrogeološke oblasti na teritoriji Srbije i stoga, bilo je za očekivati da postoji veza između njih i osnovnih regionalnih hidrogeohemijskih facija (Poglavlje 4). Rezultati ispitivanja zastupljenosti hidrogeohemijskih facija u okviru izdvojenih REE klastera podzemnih voda prikazani su na slici 7.12. Pojava karakterističnih potpisa hidrogeoloških sistema nije povezana sa osnovnim sastavom istih, jer izuzetno rasipanje 9 hidrogeohemijskih facija (izdvojenih klaster analizom osnovnih fizičko-hemijskih osobina podzemnih voda) pokazuje da interpretacija osnovnog sastava samo generalno predstavlja indikator porekla, dok je za razumevanje karakterizacije i funkcionisanja regionalnih hidrogeoloških sistema neophodno razmotriti komponente koje nose značajne hidrogeološke informacije.



**Slika 7.12.** Distribucija osnovnih hidrogeohemijskih facija u okviru klastera izdvojenih na osnovu REE sličnih hidrohemijskih karakteristika.

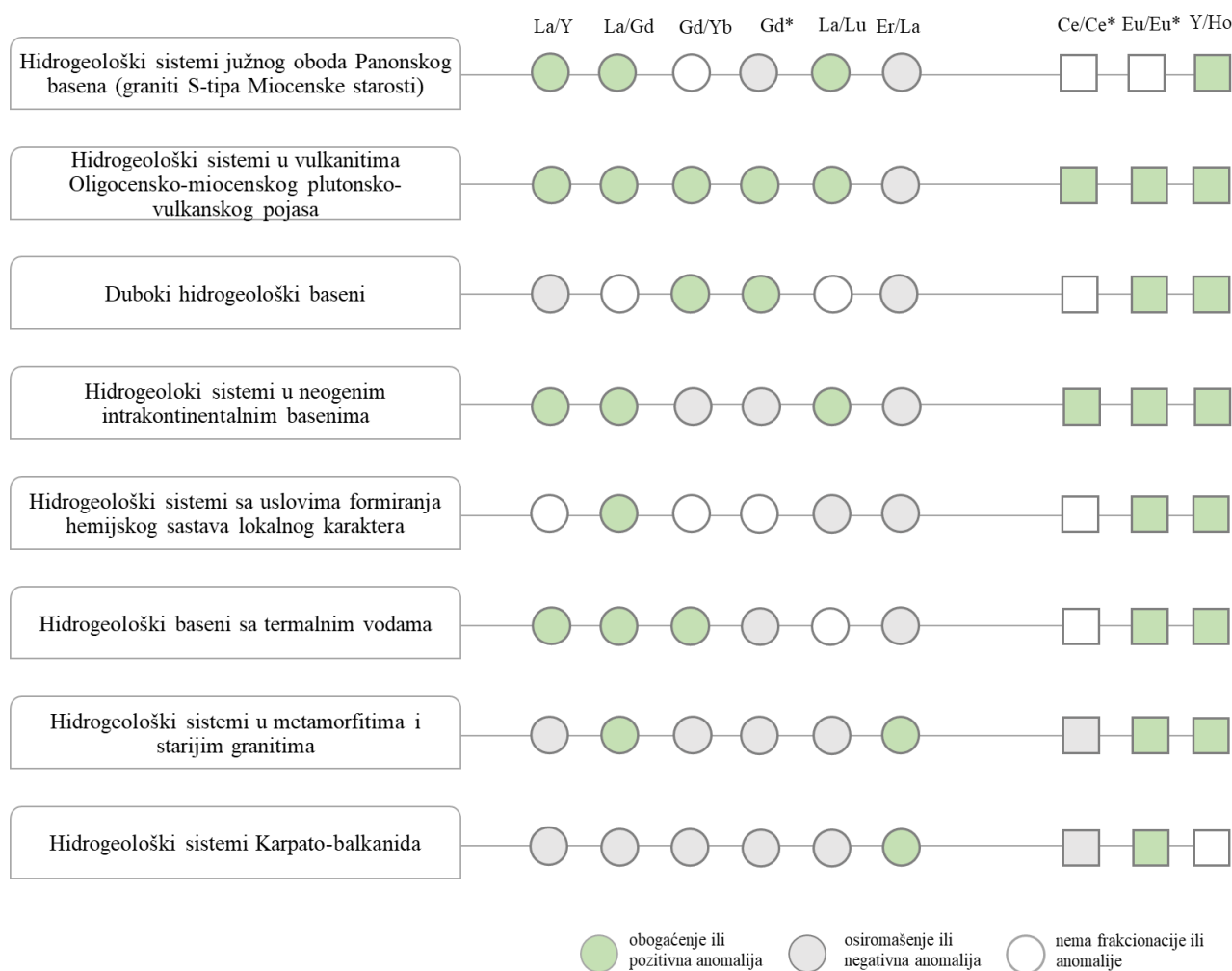
Kako bi se stekao uvid u generalnu zastupljenost koncentracija REE u okviru izdvojenih hidrogeoloških sistema, dat je prikaz osnovnih statističkih parametara REE, LREE, MREE i HREEY, dok će osnovne karakteristike biti prodiskutovane kroz interpretaciju pojedinačnih sistema.

**Tabela 7.12.** Prikaz sumarnih koncentracija REE u odnosu na izdvojene klustere (ng/L).

Parametar	Statistika	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
REE	Min	239.14	225.03	121.03	129.64	3.83	43.19	61.13	5.39
	Max	8362.20	10650.79	2221.40	1652.11	270.07	366.77	1773.87	133.44
	Median	615.74	503.06	419.41	269.85	44.71	113.76	115.34	28.43
LREE	Min	92.63	174.52	18.65	108.10	1.27	7.57	4.88	2.70
	Max	8210.23	10602.28	297.51	1653.79	1121.73	123.06	1706.46	1122.20
	Median	461.75	466.63	112.22	192.11	32.22	42.81	38.14	7.57
MREE	Min	10.50	14.31	66.11	0.36	2.77	25.54	17.71	3.42
	Max	234.27	185.28	1690.87	96.55	60.66	162.09	58.02	41.53
	Median	41.55	50.25	339.96	25.49	14.41	58.26	30.71	12.22
HREE	Min	3.26	0.31	0.53	0.12	0.14	0.29	1.95	0.95
	Max	30.44	14.84	4.22	8.63	7.70	4.65	12.88	4.76
	Median	12.04	3.78	2.28	2.63	1.16	0.89	5.24	2.70
HREEY	Min	26.61	3.48	17.57	0.82	1.23	1.92	14.74	4.39
	Max	334.06	142.89	235.26	24.98	101.58	24.13	94.13	23.79
	Median	88.99	25.03	43.67	11.66	8.62	5.34	37.81	9.73

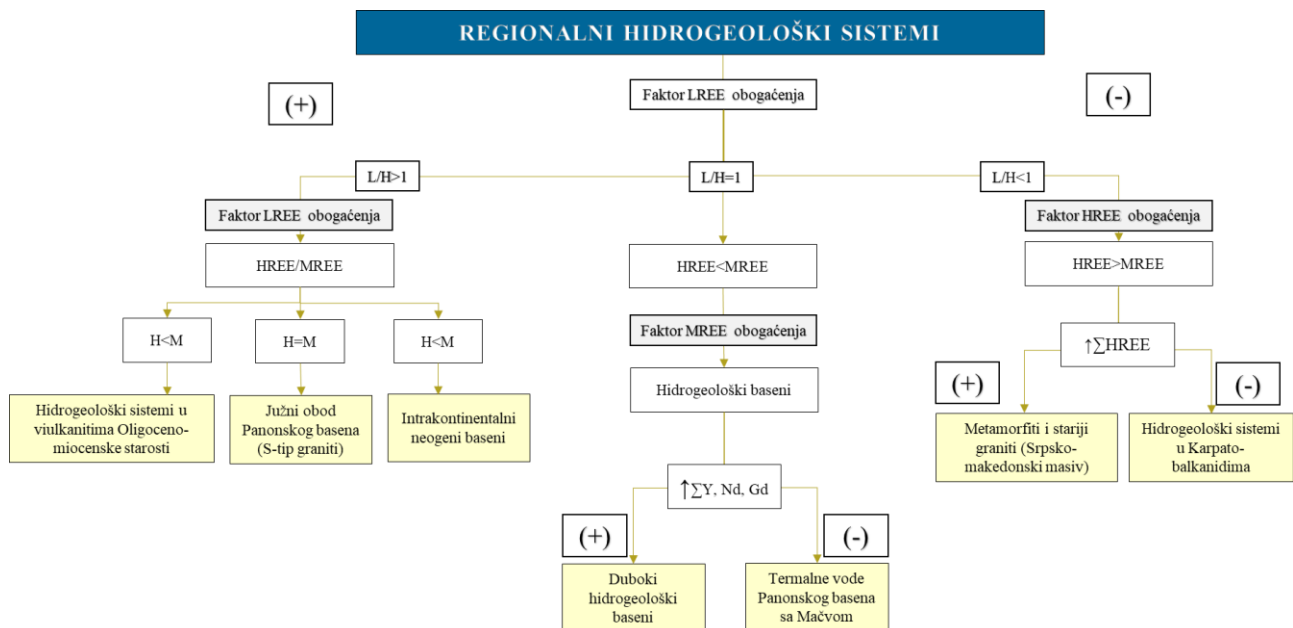
Za generalni prikaz i interpretaciju REE obrazaca u izdvojenim hidrogeološkim sistemima podzemnih voda, primenjen je metod uporednog prikaza interelementnih odnosa predstavnika LREE, MREE i

HREE (Stolpe et al. 2013). Prikaz osnovnih LREE, MREE i HREE odnosa i anomalija predstavljen je na slici 7.13.



**Slika 7.13.** Uporedni prikaz karakterističnih odnosa LREE, MREE i HREE sa anomalijama u okviru izdvojenih hidrogeoloških sistema.

Ovakav pristup omogućio je određivanje karakterističnih REE potpisa za svaku grupu (izuzev za klaster C5). Na ovaj način ustanovljeno je da uticaji izdvojenih REE faktora adekvatno numerički interpretiraju ustanovljene REE obrasce grupa podzemnih voda. Analiza frakcionacije hidrogeoloških sistema može da se predstavi uporednom interpretacijom RC1-RC4 sa interelementnim odnosima (Slika 7.14).



**Slika 7.14.** Prikaz delineacije hidrogeoloških sistema prema generalnim REE obrscima (L-LREE, M-MREE, H-HREE).

Izdvajanje regionalnih hidrogeoloških sistema analizom sadržaja REE u podzemnim vodama u ovom istraživanju, prvenstveno se zasniva na različitim odnosima između LREE, MREE i HREE. U ovom smislu, koncentracije hidrohemijjskih komponenti značajne su samo u smislu utvrđivanja interelementnih odnosa, jer se sličnost između REE obrazaca može uvideti i kod koncentracija koje se razlikuju i po nekoliko redova veličina. Na ovaj način REE potpis ukazuje na određene procese funkcionisanja hidrogeološkog sistema nezavisno od sadržaja elemenata i upravo je to ono što ovu grupu čini značajnom u istraživanju porekla podzemnih voda.

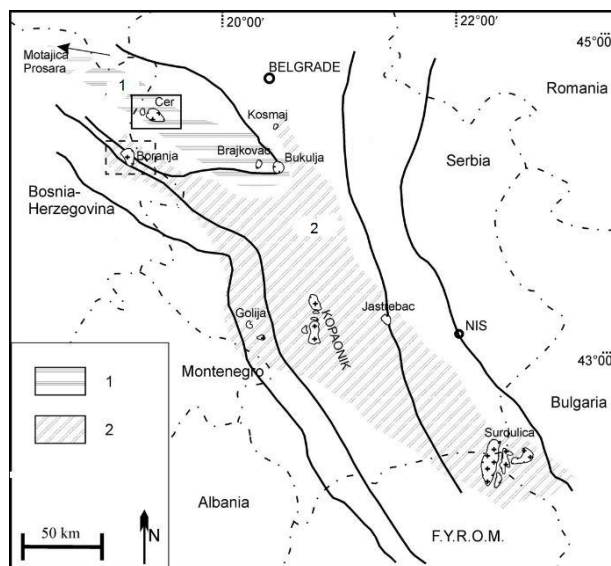
Posmatrajući interelementne REE odnose i glavne REE faktore, izvršena je karakterizacija osam regionalnih hidrogeoloških sistema, dok je faktor hidrogeohemijske REE mineralizacije (faktor koji ukazuje na visoke REE koncentracije) ukazao na postojanje specifičnih uslova koji doprinose koncentrisanju REE u vodi.

#### *C1 – Hidrogeološki sistemi južnog oboda Panonskog basena (graniti S-tipa Miocenske starosti)*

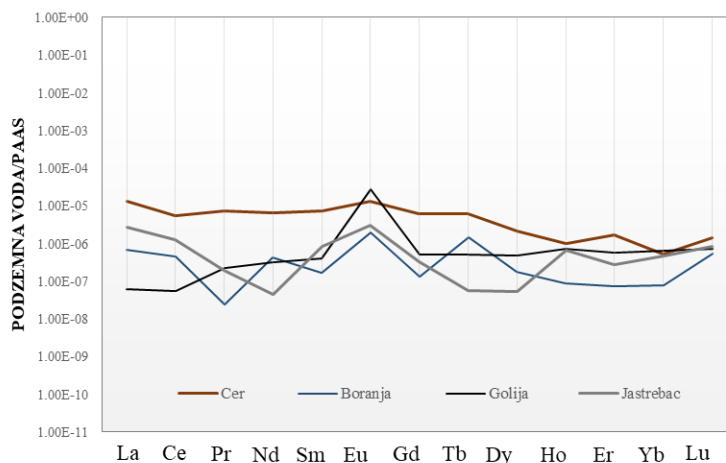
Hidrogeološki sistemi formirani u granitoidnim stenama, raspoređenim na južnoj granici Panonskog basena, u odnosu na koncentracije retkih zemalja, predstavljaju najobogaćenije grupe podzemnih voda na teritoriji Srbije. Može se reći da je ova grupa voda objedinila sve pojave podzemnih voda u kojima nije bilo cenzurisanih vrednosti i u njoj se nalaze najviše koncentracije skoro svih individualnih retkih zemalja (izuzev europijuma) (REE 615,74 ng/L, LREE 450,35 ng/L, MREE 41,55 ng/L, HREE 12,00 ng/L, Y 74,56 ng/L). Odlikuje ih blago obogaćenje sa LREE u poređenju sa HREE (LREE/HREE od 0,24 do 86,14 sa medijanom 2,87) gde većina uzoraka nema razvijene Ce anomalije. S obzirom na REE interelementne odnose, uopšteni prikaz REE obrasca ovih sistema može se predstaviti sledećim izrazom  $LREE > MREE = HREE$ .

Dominantne litogehemijske sredine u kojima se javljaju vode u zoni južnog oboda Panonskog basena predstavljene su miocenskim granitima S-tipa – Cera sa Stražanicom, Brajkovca i Bukulje (Slika 7.15.)

Miocenski S-graniti pokazuju specifičnosti i odstupanja od ostalih granitoidnih stena. Razlike uočene između granitoidnih stena u okviru Dinarida (I-tip) i južnog oboda Panonskog oboda delom su prenesene na podzemne vode. Tako vode koje se vezuju za granite S-tipa Cera (sa Stražanicom), Brajkovca i Bukulje poseduju drugačije REE potpise od voda koje se vezuju za Dinarske I-tipove granodiorita ređe granita Boranje, Željina, Kopaonika i Golije. Uočene razlike u REE obrascima podzemnih voda formiranim u hidrogeološkim sistemima različitih granitoidnih stena na teritoriji Srbije prikazane su na slici 7.16. Podzemne vode iz granitoida S-tipa generalno nemaju značajno razvijenu anomaliju europijuma, u poređenju sa ostalim ispitivanim vodama i poseduju LREE trendove obogaćenja REE profila bez značajno naglašenih frakcionacija.



**Slika 7.15.** Rasprostranjenje terciarnih granitoida na teritoriji Srbije (modifikovano prema Koroneos et al. 2010) 1-Područje terciarnih granitoida koje se nalazi u obodnom delu Panonskog basena, 2 – Područje oligocenih granitoida koje se prostire duž Dinarida



**Slika 7.16.** Prikaz REE obrazaca voda iz terciarnih granitoidnih stena.

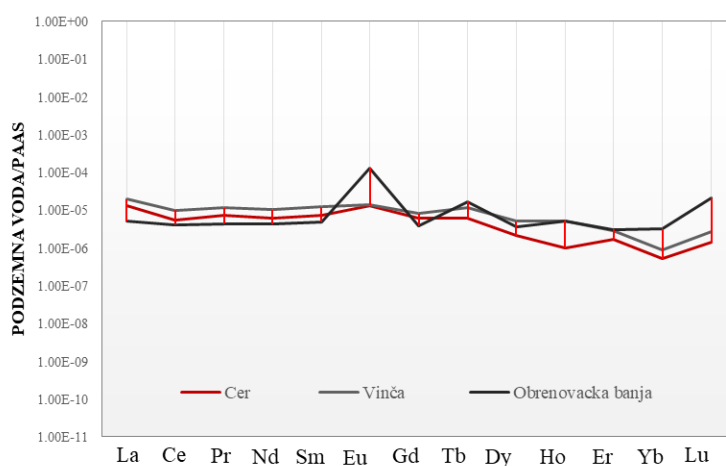
Značajna karakteristika voda južnog oboda Panonskog basena predstavljena je prisustvom gasa  $\text{CO}_2$ . U ispitivanim podzemnim vodama koncentracije ovog gasa dostižu maksimalne vrednosti od 2646 mg/L, dok medijana cele grupe iznosi 193 mg/L  $\text{CO}_2$ , što implicira da, iako pospešene ugljikiseliniskim rastvaranjem, pojave REE hidrogeohemijske mineralizacije u podzemnim vodama S-granita predstavljaju posledicu intezivne interakcije u sistemu voda-REE obogaćena stena. Heterogenost hemijskog sastava i fizičko-hemijskih osobina potvrđuje pretpostavku o litološkom



sastavu izdani kao dominantnom faktoru formiranja hemijskog sastava, jer na nivou grupe nije moguće utvrditi postojanje povoljnih uslova za razvoj nekog od dominantnih hidrohemijskih procesa koji bi uticali na REE sadržaj, a potom i na REE obrasce (procesi sorpcije, desorpcije, formiranje dominantnih kompleksa i slično). Odsustvo anomalije europijuma u podzemnim vodama ukazuje na kontakt sa stenama kornog afiniteta koje su u geohemijskoj evoluciji prošle kroz uklanjanje plagioklasa (Shand et al. 2006), i kao takve predstavljaju uticaj litološkog sastava.

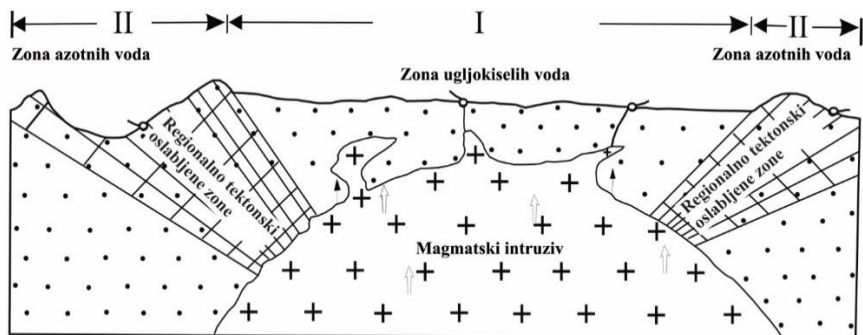
Marinković (2013) je južni obod Panonskog basena definisao kao prvu zonu rasprostranjenja ugljikiselih voda koja je formirana u širokom pojasu linijskog pružanja u pravcu zapad-istok (preko granitoida Cera, vlašičko-bukuljskog horst antiklinorijuma i arandelovačko–mladenovačko-palanačkog basena, sve do tercijarnog basena Kučeva). Duboke razlomne zone ove oblasti nastale su aktivnim spuštanjem krupnih blokova prema Panonskom basenu i južnomoravskom tektonskom rovu, i markirane su pojavama ugljikiselih voda, čije se formiranje vezuje za međublokovske tektonske strukture. Generalno, hidrogeološki sistemi prethodno okarakterisanog REE potpisa prate ovu zonu i pored voda sa Cera (Bela Reka, Radovašnica) obuhvataju i pojave podzemnih voda vlašičko-blizanskog (pojave iz Ogladenovca, Gornjeg Crniljeva), brajkovačkog i bukuljskog granitoida (pojave u Čibutkovici, Brajkovcu, Kruševici, Bukovičkoj banji), gde osnovu terena čine paleozojski kristalasti škriljci, kao i vode iz palanačkog basena (Smederevska Palanka, Miraševac). U ovim zonama, zajedno sa Cerom, ugljikisele vode markiraju značajne rasedne strukture koje prate pružanje antiklinorijuma. Zanimljivo je da sličan obrazac pokazuju Bele vode, koje markiraju rasednu strukturu Brajkovac-Čitluk u zoni presecanja sa mlađim rasednim strukturama dubokog zaleganja (Marinković 2013).

Klaster analiza je grupisala i pojave podzemnih voda tercijarnih sedimenata okoline Beograda u zonu REE obogaćenih podzemnih voda u klaster C1. Upoređivanjem REE obrazaca uočeno je da podzemne vode Radmilovac-Vinča i Obrenovačka banja, prate oblik profila voda iz Cerskog granitoida (Slika 7.17.). Pomenute pojave predstavljaju dobar primer generalnog razmatranja REE potpisa, jer imaju slične REE potpise, a poseduju različite hidrohemijske karakteristike. Pojave podzemnih voda u zoni Cerskog granitoida odlikuju niže pH vrednosti i prelazni oksidacioni uslovi sa nižom mineralizacijom (pH 6.8, Eh 249 mV, EC 460  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), Na- ili Ca- $\text{HCO}_3$  tipa, dok su u pojavi iz Vinče izmerene visoke pH vrednosti (pH 8,8) i visoke koncentracije sulfata i hlorida koji doprinose povišenoj mineralizaciji (EC 2150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Sa druge strane, vode Obrenovačke banje odlikuju negativne vrednosti oksido-redukcionog potencijala (Eh -56.2 mV), nešto niže mineralizacije (EC 1705  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) i Ca-Mg  $\text{HCO}_3$  tip.



**Slika 7.17.** U poredni prikaz REE obrazaca podzemnih voda hidrogeoloških sistema formiranih u granitima Cera i tercijarnih sedimenata okoline Beograda.

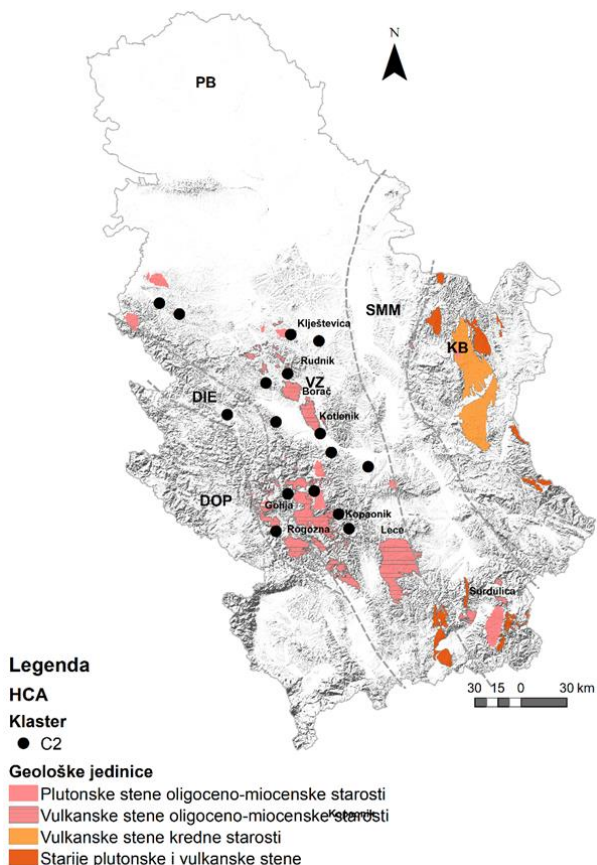
Budući da se prostorno nalaze u zoni južnog oboda Panonskog basena, može se pretpostaviti postojanje regionalnog hidrogeološkog sistema, koji bi se mogao objasniti kroz šematski prikaz hidrogeoloških sistema u zonama magmatskog intruziva (Slika 7.18.). Utiskivanje intruziva dovodi do pojave mreže dislokacija koje funkcionišu kao drenažni sistemi i kolektori podzemnih voda (Protić 1995). Isticanje podzemnih voda u području samog granitoida predstavlja zonu ugljikiselih voda, dok se u regionalno-tektonski poremećenim zonama javljaju azotne, odnosno neutralne vode.



**Slika 7.18.** Šematski prikaz isticanja podzemnih voda u području magmatskog intruziv (modifikovano prema Marinković 2013)

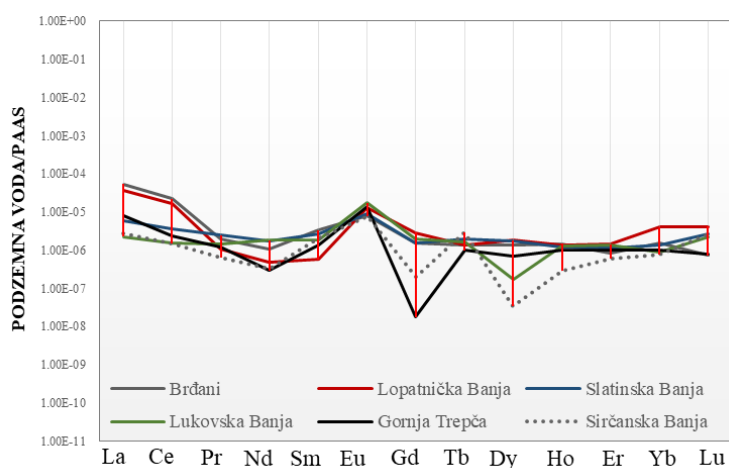
## C2 – Hidrogeološki sistemi u vulkanitima Oligocensko-miocenskog plutonsko-vulkanskog pojasa

Hidrogeološki sistemi formirani u vulkanitima Vardarske zone karakterističnog LREE obogaćenog potpisa prostorno prate formaciju regionalnog pravca pružanja SSZ-JJI, koja obuhvata oblasti vulkanogenih masiva Klještevica, Rudnik-Borač-Kotlenik, Golija, Rogozna, Kopaonik, Lece (Slika 7.29.).



**Slika 7.19.** Prostorni raspore ispitivanih voda iz vulkanita.

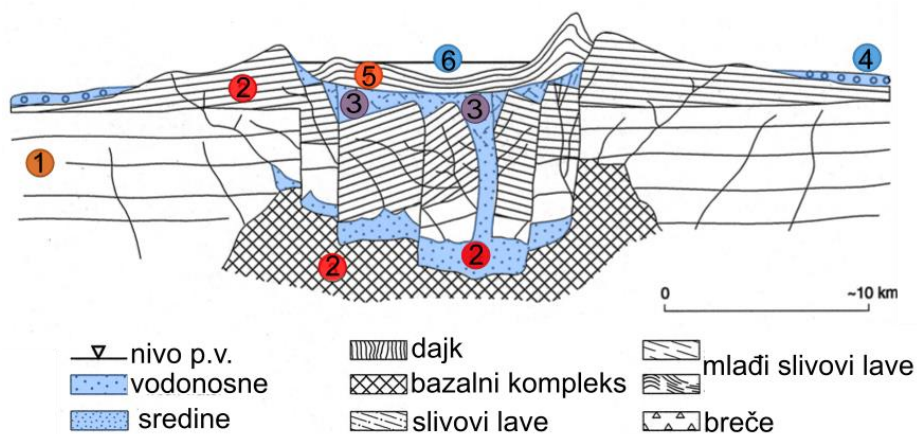
Opšti REE obrazac voda iz vulkanita može se opisati kao LREE>MREE>HREE sa pozitivnim anomalijama cerijuma. Osnovna specifičnost cele grupe jeste ta da se nalazi pod visokim uticajem faktora *LREE obogaćenja* posmatrano u odnosu na ekvivalentni REE odnos, vrednost medijane LREE/HREE iznosi 6,15. Jasno je da se radi o grupi izuzetnog LREE obogaćenja u okviru koje su izmerene najveće LREE koncentracije u ispitivanim podzemnim vodama (Svračkovci-Rudnik 105967 ng/L, Rajčinovića banja-Rogozna 6633 ng/L). Značajna zastupljenost lantana i cerijuma utiče na karakterističan oblik REE obrasca koji se odnosi na LREE frakcionaciju, dok ostale uočene REE osobenosti predstavljaju posledicu heterogenih uslova formiranja podzemnih voda, koje u razmeri regionalnog sagledavanja nije moguće uopštiti (Slika 7.20.).



**Slika 7.20.** Prikaz REE obrazaca podzemnih voda iz vulkanita Oligocensko-miocenskog pojasa Vardarske zone.

Prema petrohemijskom sastavu vulkanske stene ovog pojasa karakterišu se srednje do visoko kalijsko kalko-alkalnim i kalijskim do ultra kalijskim karakterom. One se mogu smatrati članovima jedne formacije nastale u postkolizionim tektonskim fazama kasnog Paleogena i Neogena. Obuhvataju plutonske, žične, vulkanske, subvulkanske i vulkanoklastične stene koje pripadaju Dinaridskoj sviti kalkoalkalne magmatske formacije (Cvetković et al. 2000). Radi se o celom opsegu stena od bazalta, preko bazaltnih andezita, andezita, dacita, kvarlatita, riodacita, pri čemu su intermedijarne i kisele stene veoma dominantne. Zone ovih masiva karakteriše prisustvo piroklastičnog materijala nastalog usled intenzivnih eksplozivnih aktivnosti. Značajna karakteristika Tercijarnog vulkanizma su stene pod petrografskim nazivom lamprofiri, latiti, trahandeziti, trahibazalti. Ove stene su skoro sveprisutne u pomenutim vulkanskim provincijama kao mala vulkanska tela. Značaj ovih stena sa aspekta REE je taj što pokazuju visok sadržaj LILE elemenata dok je magma prošla složenu istoriju raznih procesa (parcijalnog topljenja, asimilacije, mešanja).

Hidrogeološki posmatrano, akumuliranje podzemnih voda u oblastima vulkanskih provincija omogućeno je u specifičnim paleovulkanskim strukturama (kao što su kaldere i tektonsko-vulkanske depresije) (Slika 7.21.). Kolapsne kaldere nastaju tonjenjem dela vulkanske kupe usled izbacivanja velike količine lave. Obrazuju se po sistemu kružnih (prstenastih) i radijalnih diskontinuiteta, pa se obično javljaju u obliku ovalnih, kružnih ili, po regionalnim rasedima, izduženim zonama (Protić 1995).



**Slika 7.21.** Šematski prikaz strukture vulkanskog masiva sa formiranim izdanskim vodama (modifikovano prema Custodio 2004): 1) prevulkanske formacije, 2) magmatske formacije, 3) delimično zapunjena kolapsna kaldera, 4) piroklastični materijal; 5) erozioni materijal ili produkti reaktiviranog vulkanizma, 6) poslednji stadijum zapunjavanja sedimentima u kojima se često formira izdan

Karakter vulkanske aktivnosti u Vardarskoj zoni uzrokovao je pojavu vulkanogenih masa heterogenog sastava (aglomerati, vulkanske breče, tufovi, slivovi lave), čime se omogućilo stvaranje sredina visokog stepena poroznosti (Protić 1995). Podzemne vode iz vulkanita obuhvataju vode iz vulkanogene oblasti Rudnik-Borač-Kotlenik (pojave: Svrčakovci, Gornja Trepča, Savinac, Sirčanska banja, Vitanovac), Kopaonika (Jošanička banja, Lukovska banja), Lecea (pojava Tulare). Pri isticanju podzemnih voda bitnu ulogu imaju tektonski kontakti (sistemi raseda) koji su predisponirali cirkulaciju, a kao značajni ističu se kontakti sa serpentinitima i flišnim gornjokrednim naslagama. Specifičnost hemijskog sastava ispitivanih voda koje cirkulišu kroz vulkanite ogleda se povišenim temperaturama, niskim mineralizacijama i Na-HCO<sub>3</sub> tipu, sa ponegde značajnim sadržajem sulfatnih i hloridnih anjona.

Prilikom ispitivanja REE frakcionacije ustanovljeno je da podzemne vode iz ove grupe vulkanita poseduju pozitivnu anomaliju Ce/Ce\*. Očekivana korelacija između ovih anomalija i koncentracija specifičnih komponenti Fe i Mn nije uočena, a razlog pojave ove anomalije, kao i karakterističnog grupisanja La i Ce, je verovatno posledica LREE obogaćenog izvora. Hidrohemijski mehanizam razvoja ove anomalije može biti posledica prihranjivanja vulkanogenih hidrogeoloških kompleksa vodama iz ultramafita. Naime, hidrogeohemija izuzetno baznih podzemnih voda može da uslovi hidrolizu Ce<sup>3+</sup> do Ce<sup>4+</sup> uz formiranje stabilnih karbonatnih jona. Na ovaj način bi se objasnile i povišene Gd koncentracije, odnosno pozitivno delovanje faktora *MREE obogaćenja*, jer dele sličnu stabilnost karbonatnih kompleksa. Ustanovljena korelacija silicijuma i cerijuma ( $r^2=0,49$ ) može se povezati sa rastvaranjem vulkanskog stakla u vulkanogenim stenama i formiranjem koloida silicijma.

Složeni strukturno-tektonski odnosi usloveli su isticanje podzemnih voda iz više hidrogeoloških sistema formiranih u strukturama kaldera, budući da su REE faktori ukazali na sisteme sa višim i nižim koncentracijama REE, dok je obrazac dominantno kontrolisan cirkulacijom kroz vulkanogeni kompleks (Rudnik-Borač-Kotlenik, Lece). Na ovaj način ukazano je na procese mešanja ili kraćeg zadržavanja podzemnih voda u izdani. Slično se može reći za isticanje podzemnih voda na obodu kraljevačko-čačanskog neogenog basena u zoni Slatinske banje, Arandelovačkog basena (Natalinci, Bukovička banja) kao i gradačke tercijarne depresije (u pojavi Gradac) gde vode iz dolomitičnih krečnjaka na kontaktu sa ultramafitima imaju specifičan LREE obogaćen REE profil.

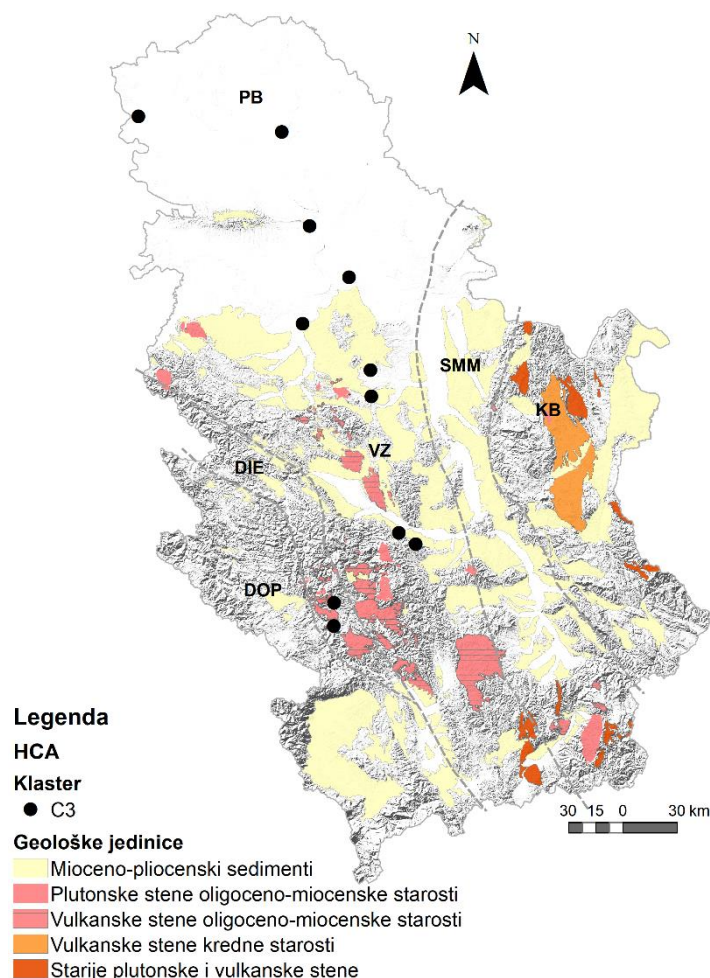
REE analiza pokazala je da su vode vulkanogenih kompleksa Borača i Kotlenika imale značajnu frakcionaciju u odnosu na podzemne vode ostalih vulkanske komplekse (Slike 7.20. i 7.22.). Kada je

u pitanju Slatinska banja, smeštena na obodu kraljevačko-čačanskog basena, primećeno je da ima relativno ujednačen trend REE profila. Ovako ujednačeni REE profili sa relativno malim Eu anomalijama ukazuju na ravnotežu sa stenom i može se reći da su one relativno vezane za kiselijske vrste vulkanskih stena kao i dužu cirkulaciju podzemnih voda.

Zanimljive pojave podzemnih voda iz vulkanita Vardarske zone obuhvataju Lopatničku banju i Brđane. Zone isticanja ovih pojava vezane su za kontakte aluvijona i serpentinita (Brđani) i dijabaz-rožnačke formacije i trijskih krečnjaka (Lopatnička banja), u zoni čačansko-kraljevačkog basena. Voda u Lopatničkoj banji ističe iz pukotina serpentinita, Mg-HCO<sub>3</sub> tipa sa prisutnim gasom H<sub>2</sub>S. REE potpisi ukazuju na procese mešanja podzemnih voda iz hidrogeoloških sistema kiselih vulkanogenih stena. Prisustvo značajne LREE frakcionacije u ovim vodama može da se poveže sa komponentom podzemne vode koja je bila u kontaktu sa vulkanskim stenama obogaćenih ovim elementima.

### C3 – Duboki hidrogeološki baseni

Podzemne vode dubokih hidrogeoloških basena karakteriše pozitivno delovanje faktora MREE obogaćenja. Medijana sumarnih REE koncentracija za ovu grupu voda iznosila je 419 ng/L, gde najznačajniji doprinos imaju elementi iz srednje grupe MREE sa srednjom koncentracijom od 340 ng/L.



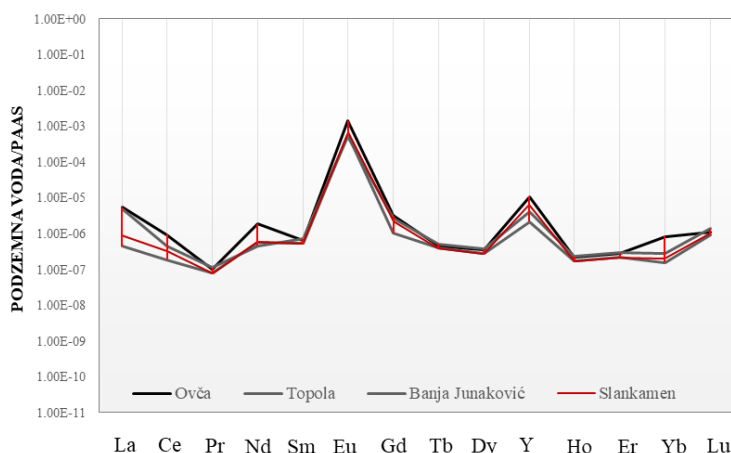
Slika 7.22. Prostorni raspored podzemnih voda iz dubokih basena.

Klaster C3 sadrži termo-mineralne vode koje se nalaze u Panonskom basenu i duž njegovog južnog oboda (Slika 7.22.). Glavne hidrohemijske komponente ukazale su na postojanje mineralizovanih podzemnih voda dominantno natrijumskog tipa sa značajnim učešćem hloridnog jona u anjonskom sastavu (sadržaj rastvorenih materija do 17632 mg/L, medijana 3989 mg/L) i temperaturama od 12 do 65 °C, koje cirkulišu u dubokim hidrogeološkim sistemima. Analiza REE koncentracija pokazala je da se u okviru podzemnih voda dubokih basena javljaju visoke koncentracije europijuma, gadolinijuma i itrijuma. Najznačajnije pojave klastera nalaze se u Ovči, Slankamenu, Banji Junaković, kao i u obodnom delu Panonskog basena južno od Beograda (Mladenovac “Selters”, Smederevska Palanka, Krčevac - Topola). U oblasti Panonskog basena vode visoke mineralizacije se mogu naći u preneogenim stenama i u najnižim vodonosnim horizontima, najčešće miocenske starosti. Oblasti dreniranja iz dubljih horizonata su relativno retke i vezuju se za isticanje duž oboda basena i predisponirane puteve cirkulacije duž rasednih zona u pliće vodonosne horizonte.

Obogaćivanje podzemnih voda srednjim lantanidima odvija se u zatvorenim hidrogeološkim sistemima regionalnog karaktera, u okviru kojih se postižu neophodne temperature i redukcioni uslovi. Uzimajući u obzir REE interelementne odnose, normalizovani obrazac može se predstaviti izrazom  $LREE < MREE > HREE$ , pri čemu su u ovim vodama određene najviše vrednosti Y/Ho molarnog odnosa. Mineralne vode klastera C3 karakteriše pozitivna Eu i negativna Ce anomalija. Izražene Eu anomalije i visoke koncentracije europijuma i gadolinijuma ukazuju na visoku temperaturu u hidrogeološkom sistemu (moguće temperature vode u izdani > 200 °C) u okviru kojih se formiraju REE-Cl kompleksi kao odgovorni za migraciju REE u visoko-temperaturnim uslovima. Ova hidrogeohemijska osobenost značajna je u sistemima sa dubokim zaleganjem, budući da se sa porastom temperature vrši stabilizacija REE sa hloridnim jonima (Liu et al. 2017). Veza između MREE i hlorida je i statistički potvrđena Spearmanovom korelacionom analizom ( $r^2=0,6$ ).

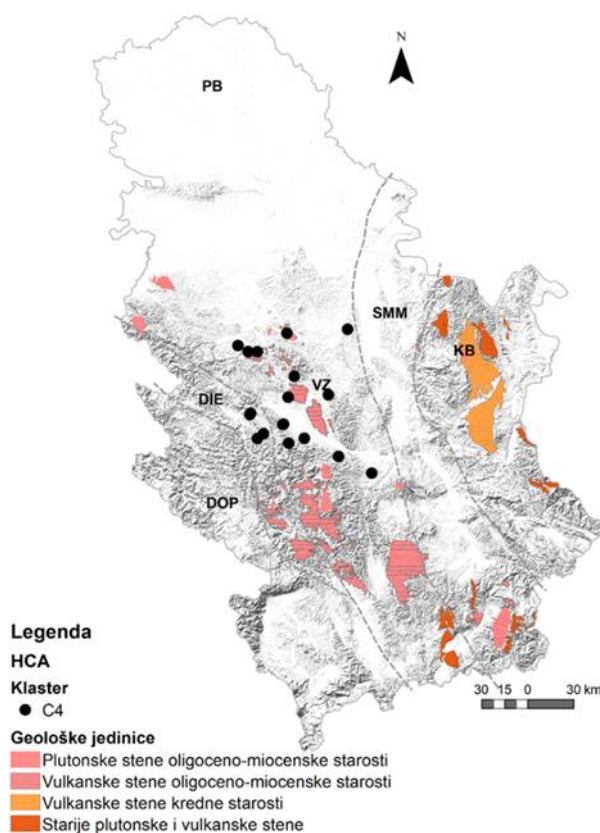
Kako su primećene visoke koncentracije gadolinijuma, izvršena je detaljnija analiza frakcionacije ovog elementa i ustanovljeno je da ova grupa podzemnih voda poseduje pozitivnu anomaliju Gd, odnosno da je Gd pozitivno frakcionisan u odnosu na svoje susede (Sm i Tb, Slika 7.23.).

Uopšteno posmatrano, ovakve anomalije vezane su za vodu morskog porekla i sedimente formirane u morskom tipu sedimentacije (Paffrath et al. 2020). Potpis ovih voda uočen je, u manjoj meri, i u kiselim vodama u zoni Drinjsko-ivanjičkog elementa (kod pojava Novopazarske banje, Deževe i Rajčinovića banje) i Crnišave (Trstenik u Vardarskoj zoni) gde se isticanje voda vezuje za gornjokredni fliš i dijabaz-rožnu formaciju. Stiče se utisak da je za formiranje ovakvog REE potpisa južno od oblasti Panonskog basena neophodno postojanje dubokih razlomnih struktura.



**Slika 7.23.** Prikaz REE obrazaca podzemnih voda iz dubokih hidrogeoloških basena.

Uticaj vulkanogenog materijala na hemijski sastav podzemnih vode primećen je u intradinaridskim depressionim strukturama (Slika 7.24.).

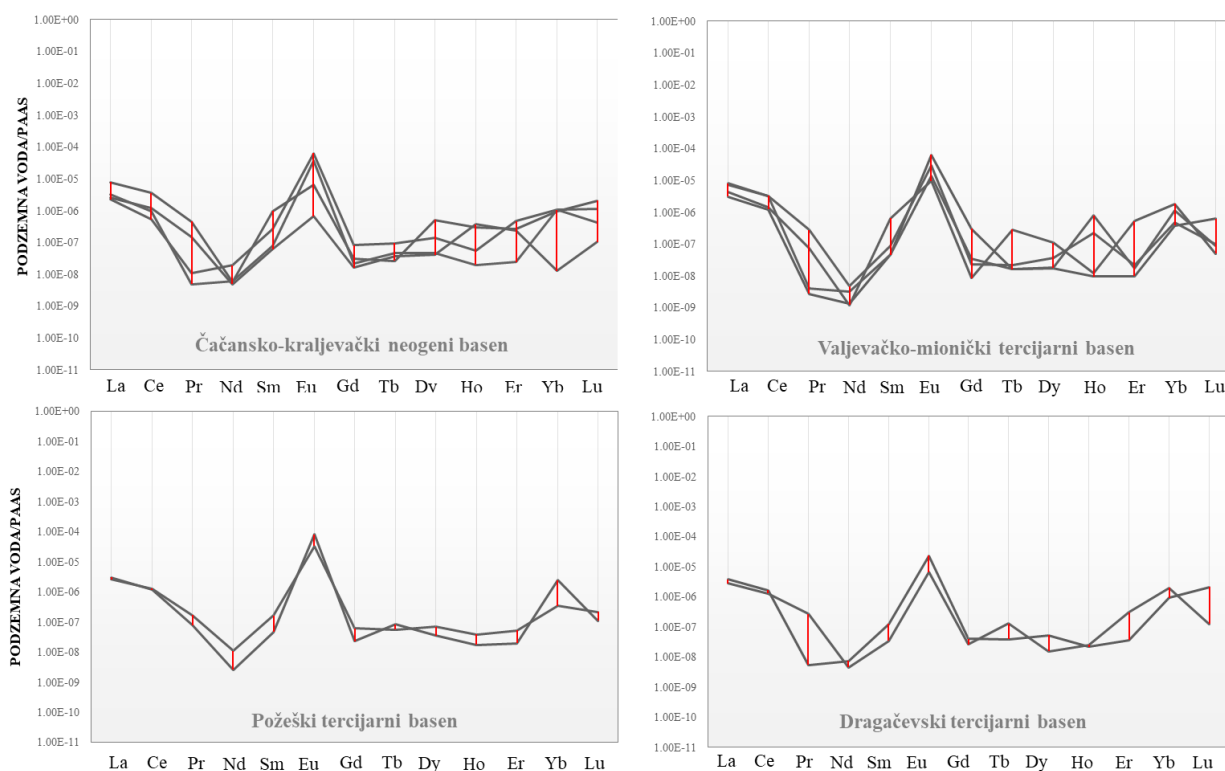


**Slika 7.24.** Prostorni raspored pojava podzemnih voda iz intrakontinentalnih neogenih basena.

U okviru ovih tercijskih basena sastav i debljina naslaga su veoma promenljivi, međutim ono što je zajednička osobenost podzemnih voda iz ovih basena je LREE obogaćenje koje ukazuje na prisustvo vulkanogenog materijala u sedimentacionim sistemima. Najznačajnije pojave ove grupe vezane su za depresione strukture Zapadnomoravskog rova i pridruženih struktura koje su nekada činile jedinstveno paleogeografsko jedinstvo (čačansko-kraljevački basen sa manjim basenima u okviru dragačevskog i požeškog rova). Južni obod čačansko-kraljevačkog basena (pojave termalnih i mineralnih voda Slatinske banje, Lopatnice, Konareva) predstavlja zonu složenih uslova isticanja u okviru kojih dolazi do mešanja voda iz različitih sistema, kao i mešanja voda iz dubljih i plićih izdani.

Faktor LREE obogaćenja prisutan je i u okviru voda dubljih izdani formiranih u krečnjacima (npr. Banja Vrujci – valjevsko-mionički tercijski basen) i metamorfnim stenama paleozojske starosti (npr. Viča, Požega, Kotraž) koje ističu u neogene sedimente požeškog i dragačevskog basena.

Podzemne vode intrakontinentalnih basena imaju niske individualne koncentracije REE sa pozitivnom Ce anomalijom, ali potpis RC2 faktora na REE profilu indikuje izrazito LREE obogaćenje voda (slika 7.25.).



**Slika 7.25.** Prikaz REE obrazaca podzemnih voda iz intrakontinentalni neogenih basena.

MREE i HREE se u okviru ove grupe nalaze ili u izuzetno malim koncentracijama ili ispod granice detekcije osim iterbijuma, koji se nalazi u značajnim koncentracijama u odnosu na ostale ispitivane vode.

Količina rastvorenih mineralnih materija pokazuje širok raspon. Parametar EC pokazuje vrednosti od 177 do 8240  $\mu\text{s}/\text{cm}$  (medijana 1046  $\mu\text{s}/\text{cm}$ ). Vode su dominantno natrijumske, međutim, primetne su i veće koncentracije Mg koje potiču od interakcije vode sa bazičnim i ultrabazičnim stenama (gabro, peridotit, serpentinit) tokom cirkulacije, dok povišene temperature (do 61°C) ukazuju na postojanje cirkulacije u dubokim sistemima. Medijana REE iznosi 270 ng/L, koja kad se pogleda doprinos individualnih retkih zemalja pokazuje da ovoj sumi doprinose najviše La i Ce, odnosno LREE (medijana 194 ng/L).

REE obrazac pokazao je izraženu pozitivnu Eu i Ce anomaliju i LREE obogaćivanje  $0,77 < \text{LREE}/\text{HREE} < 94$  sa medijanom 9,9. REE normalizovani odnosi pokazali su osiromašenje MREE u odnosu na HREE, što je dovelo do generalnog obrasca grupe  $\text{LREE} > \text{MREE} < \text{HREE}$ . Pozitivna anomalija Ce u ovom slučaju, i niske Eh vrednosti, ukazuju na desorpciju cerijuma sa Fe/Mn minerala ili rastvaranje cerijanita prilikom cirkulacije kroz neogene sedimente. Prisutna anomalija europijuma ukazuje na formiranje hemijskog sastava u dubljim delovima terena čemu svedoče i povišene temperature.

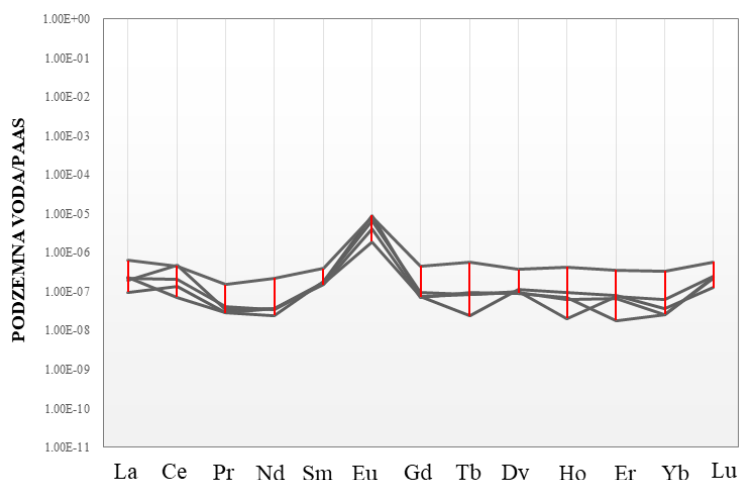
### *C5 – Hidrogeološki sistemi sa uslovima formiranja hemijskog sastava lokalnog karaktera*

Klaster C5 se sastoji od pojava podzemnih voda koje karakterišu specifični lokalni uslovi u okviru kojih je REE potpis neophodno sagledati pojedinačno. U okviru ove grupe nalaze se podzemne vode sa Boranje i Plavne koje imaju niske koncentracije REE, ali specifičnu frakcionaciju. Takođe, u njega



su svrstane vode sa visokim % nedetektovanih vrednosti koje se nalaze u okviru kiselih voda Drinsko-ivanjičke zone i kruševačkog tercijarnog basena. Iako se nalaze ispod granice detekcije, elementi retkih zemalja u ovim vodama se nalaze u manjim koncentracijama u odnosu na ostale ugljikisele vode.

Područje koje se posebno izdvaja predstavljeno je pojavama iz granitoida Plavne. Granitoid Plavne je definisan kao kvarc-monconit koji potiče iz magmatskih rastopa koji su kristalisali na relativno plitkom nivou u zemljinoj kori i odgovaraju granitima I-tipa (Šarić et al. 2014). Pukotinska izdan se nalazi u rano-jurskim sedimentima izgrađenih od breča-konglomerata (prvenstveno granitni materijal) i kvarcnih peščara značajnog rasprostranjenja (Kovačević et al. 2016). REE potpis pokazuje ravnotežu za referentnim materijalom i pozitivnim anomalijama Ce i Eu (Slika 7.26.). U pitanju su vode male mineralizacije koje su ostvarile ravnotežu sa stenama izdani u kojoj vladaju redukcionni uslovi koji omogućavaju rastvaranje LREE obogaćenih minerala.



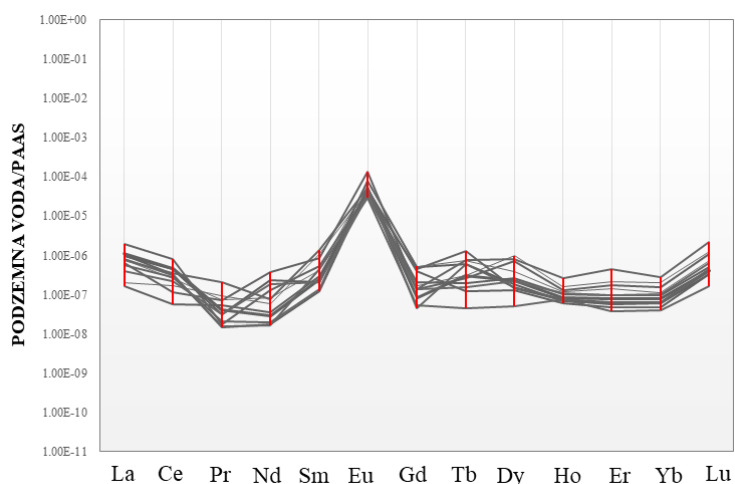
**Slika 7.26.** Prikaz REE obrazaca podzemnih voda iz Plavne.

#### *C6 – Hidrogeološki baseni sa termalnim podzemnim vodama (Mačva i Panonski basena)*

Podzemne vode sa prostora Mačve i Panonskog basena nalaze se pod uticajem faktora *MREE obogaćenja*. Srednja koncentracija REE iznosi 114 ng/L (LREE 37 ng/L, MREE 58 ng/L, HREE 0,19 ng/L).

REE potpis karakteriše obogaćivanje MREE u poređenju sa HREE bez značajnog frakcionisanja LREE/HREE i može se sumirati kao LREE > MREE > HREE (Slika 7.27.). Pozitivna Ce anomalija ukazuje da dolazi do koncentrisanja Ce i La i u redukcionim uslovima, usled prisustva LREE obogaćenih minerala duž toka podzemnih voda, ali neophodno je naglasiti da se ovde radi o izuzetno niskim koncentracijama. Izražena pozitivna anomalija Eu predstavlja posledicu redukcionih uslova u hidrogeološkom sistemu. Generalna karakteristika ovih voda su najniže koncentracije REE (izuzev Eu), često ispod granice detekcije instrumenta.

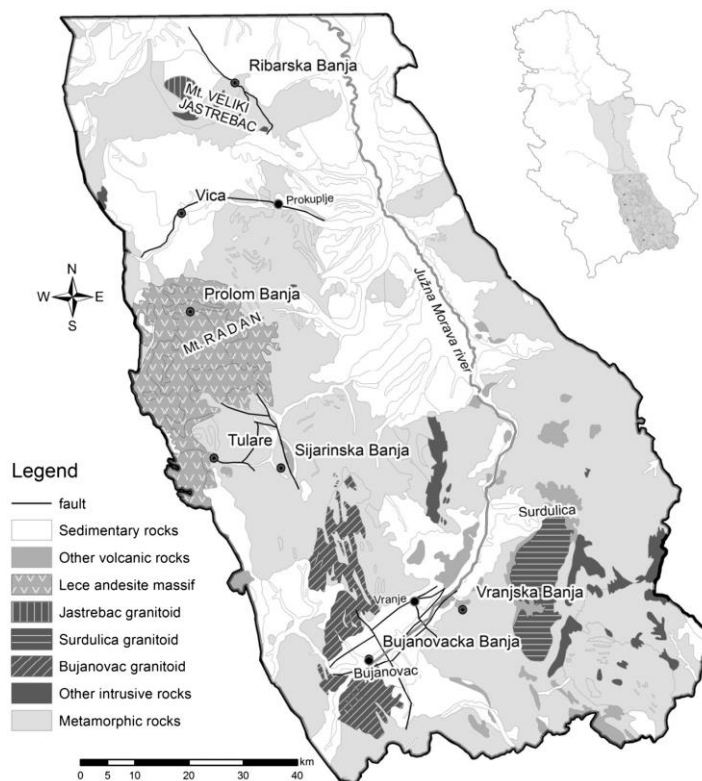
Termalne vode su generalno Na-HCO<sub>3</sub> tipa. Osnovna hidrogeološka struktura formirana je u trijaskim krečnjacima, u kojima je procenjena temperatura vode od oko 100 °C u izdani (Martinović i Milivojević 2000). Neogen Mačve predstavlja deo prostranog basena u zoni južnog oboda Panonske nizije gde transgresivno naleže preko kristalastih škriljaca i granita Cera. U ovom terenu, izdani pod pritiskom Mačve i Srema formirane su u peskovima i krečnjacima.



**Slika 7.27.** Prikaz REE obrazaca termalnih podzemnih voda iz hidrogeoloških basena (Panonski basen sa Mačvom).

*C7 – Hidrogeološki sistemi u metamorfizima i starijim granitima*

Razvoj pukotinske izdani u palozojskim škriljcima i mermerima Srpsko-makedonske mase, doprineo je formiranju podzemnih voda sa naglašenim HREE obogaćenjem. Najznačajnije pojave vezuju se za ugljikisele vode Srpsko-makedonske mase (Toplička razlomna zona – pojava Viča, obod Leckog andezitskog masiva – Sijarinska banja, Tulare i Bujanovačka kotlina – vode u zoni Bujanovačke banje) (Slika 7.28). Visoke HREE koncentracije detektovane su u vodama male mineralizacije iz vršačkog gnajns granita.



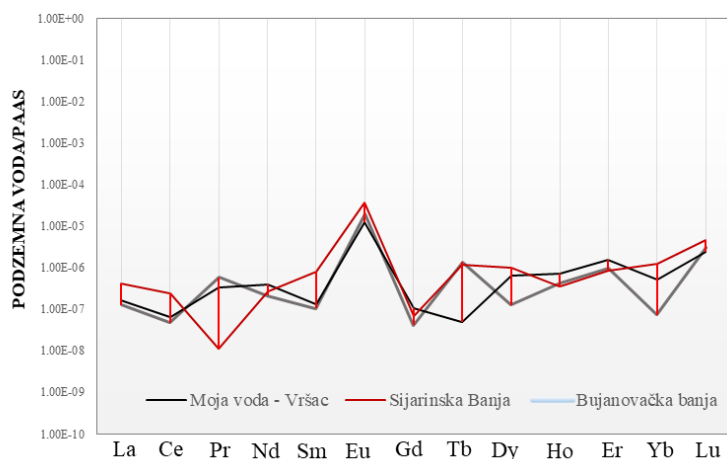
**Slika 7.28.** Prostorni raspored pojava podzemnih voda iz Spsko-Makedonske mase. (Petrović-Pantić et al. 2015)

Ove vode takođe karakteriše pozitivan uticaj faktora povišenih REE koncentracija, tako da se može reći da je u pitanju značajan hidrogeološki sistem. Podzemne vode su dominantno Na,Ca-HCO<sub>3</sub> tipa i generalno ih odlikuju redukcionne osobine, dok se pH vrednosti nalaze u opsegu 6,5 i 8,4. Medijana koncentracija REE iznosila je 115 ng/L (medijana HREE 4,8 ng/L, Y 34 ng/L).

Analizom interelementnih odnosa ustanovljeno je da se podzemne vode odlikuju naglašenim osiromašenjem LREE (medijana 0,11) i negativnom Ce anomalijom. Opšti obrazac REE može se opisati kao HREE>LREE>MREE (Slika 7.29.). Pozitivna anomalija Eu ukazuje na visoko temperaturno-redukcionne uslove u izdani.

REE frakcionacija je kontrolisana formiranjem progresivno jačih karbonatnih kompleksa (dikarbonatni jon HREE(CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>) u rastvoru sa povećanjem atomskog broja, koji inhibira sorpciju HREE u poređenju sa LREE. Međutim, obogaćivanje i koncentracije HREE su neuobičajeno visoke u odnosu na ostale ispitivane vode. Pretpostavka je da litologija izdani značajno doprinosi hemijskom sastavu podzemnih voda gde se tokom dužeg vremena boravka u izdani i procesima ugljokiselinskog rastvaranja, vrši koncentrisanje i stabilizacija HREE u rastvoru u obliku karbonatnih jona. Negativne anomalije cerijuma u redukcionim vodama delom ukazuju na preuzimanje ove osobine iz stena kroz koje cirkulišu, a kako razvoj anomalija predstavlja spor proces može se razmotriti kao vremenski indikator duže cirkulacije podzemne vode.

Mineralne vode se iz vodopropusnih razlomnih zona Srpsko-makedonske mase dreniraju pretežno po obodu basena (toplički, bujanovački) i u donjim delovima uskih klisurastih dolina (Marinković 2013). Vode Tularske i Sjarinske banje formirane su u aktivnim disjunktivnim razlomnim zonama (obod najmlađe kaldere u Leckom masivu i obod tupalske mase) gde geološku osnovu izgrađuju proterozojski škriljci i terciarni vulkaniti. Ugljokisele vode Bujanovačke banje javljaju se u zoni gde južnomoravski tektonski rov seče aktivna tupalska dislokacija, čiji je severni nastavak markiran pojavama Sjarinske banje. U ovoj zoni ugljokisele vode formirane su u okviru tektonskog rova i njegove blokovske građe dok u litološkom smislu dominiraju paleozojski granitoidni intruzivi i škriljci.



**Slika 7.29.** Prikaz REE obrazaca podzemnih voda sa dominantnih HREE obogaćenjem.

Podzemne vode iz Karpato-balkanida istočne Srbije značajno se razlikuju od ostalih ispitivanih podzemnih voda. Osobnost REE karakteristika ogleda se u niskim REE koncentracijama i izuzetno izraženom frakcionacijom HREE i prisutnim ekstremnim vrednostima Lu i Tb. Opšte karakteristike voda su pretežno niska mineralizacija (448 mg/L) i prevladavanje Ca-HCO<sub>3</sub> i Na-HCO<sub>3</sub> tipa, sa značajnim prisustvom SO<sub>4</sub>. Temperature vode bile su u opsegu od 8 do 40°C. Svi uzorci iz istočne Srbije imaju slične REE karakteristike sa formiranjem očiglednog anomalnog HREE frakcionisanja sa opštim REE obrascem LREE=MREE<HREE. Vode karakterišu pozitivne Eu i negativne Ce anomalije. Negativna Ce anomalija voda u ovoj grupi može biti rezultat redoks transformacije Ce<sup>3+</sup> u Ce<sup>4+</sup>, pri isticanju redukcionih podzemnih voda ili adsorpciji na Fe oksihidrokside (Leybourne and Johannesson 2008).

Sa hidrogeološkog aspekta u zoni Karpato-balkanida najznačajnije je razviće krednih sedimenata, koji se litološki međusobno dosta razlikuju usled čestih promena uslova u toku sedimentacije. Najveće rasprostranjenje imaju bankoviti i masivni krečnjaci sa razvijenim karstnim tipom poroznosti, posebno u zonama kontakta sa slabije-propusnim stenama, u okviru kojih se formiraju i akumulacije podzemnih voda (Petković 1976). Strukture navlaka u oblasti Karpato-balkanida su od primarnog hidrogeološkog značaja za pojavljivanje termalnih voda (Protić 1995). Hidrogeološke strukture sa termalnim vodama formiraju se u zonama gde su vodonepropusne permo-karbonske stene navučene preko mezozojskih krečnjaka, što omogućava stvaranje uslova usporene vodozamene.

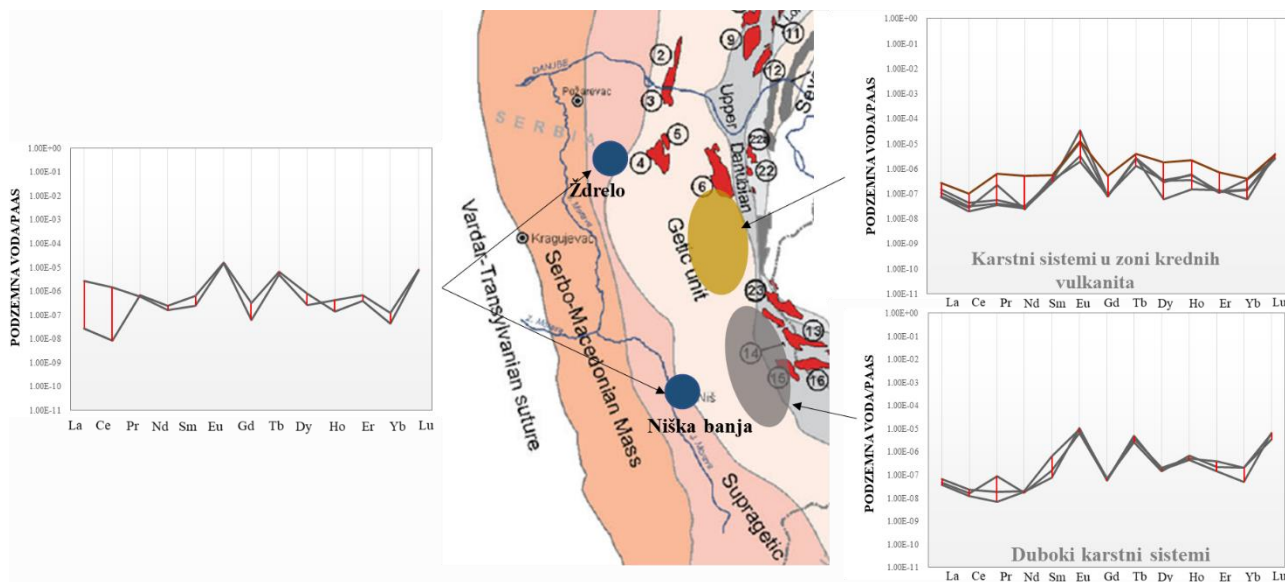
Ispitivane termalne vode ove oblasti pokazuju dosta slične, relativno frakcionisane PAAS normalizovane profile, sa karakterističnim REE potpisom, jednim delom genetski vezanim za podzemne vode iz karstnih hidrogeoloških sistema. Detaljnijom analizom frakcionacije REE utvrđeno je da se u okviru podzemnih voda istočne Srbije izdvajaju tri regionalna karstna hidrogeohemijska sistema (Slika 7.30.):

- Prva REE specifična asocijacija povezana je sa velikom regionalnom tektonskom strukturom u okviru koje se formiraju HREE obogaćene vode većih ukupnih REE mineralizacija (Niška banja, Ždrelo).
- Druga dva REE potpisa istakla su značaj regionalnih tektonskih uslova koji imaju važnu ulogu u formiranju karstnih sistema, odvajajući slične REE obrasce iz sistema u složenim tektonskim strukturama Karpato-balkanida od karstnih sistema povezanih sa gornjokrednim vulkanizmom Timoka.

Niška banja i Banja Ždrelo se nalaze u graničnoj zoni Srpsko-makedonske mase i Karpato-Balkanida, gde se tektonske strukture pružaju pravcem SZ-JI. Uočena sličnost REE obrazaca i povezanost pojava podzemnih voda sa kontaktom dve regionalno važne geotektonske jedinice (Supragetikum-Getikum) i to ukazuje na formiranje hemijskog sastava podzemnih voda u sličnim hidrogeološkim uslovima. Frakcionacija REE podzemnih voda Niške banje i Ždrela je jasno izražena, i u najvećoj meri se REE obrasci poklapaju, osim u delu dijagrama koji pokazuje LREE frakcionaciju. U zoni isticanja karstnog izvora u Niškoj banji javlja se negativna anomalija Ce/Ce\*. Analogijom sa Banjom Ždrelo, može se pretpostaviti da u hidrogeološkim sistemima vladaju redukcionni uslovi, dok se pri isticanju u zoni Niške banje voda obogaćuje kiseonikom što dovodi do obaranja cerijuma iz vode i pojave negativne anomalije.

Intenzivnom tektonskom aktivnošću su stvorene dislokacione linije i rasedi velikih razmera, što omogućava povoljne uslove za cirkulaciju podzemnih voda. Hidrogeološki sistemi u složenim tektonskim zonama nastali su cirkulacijom podzemnih voda kroz duboke razlomne strukture, gde se faktor duge cirkulacije ističe kroz veći HREE/LREE odnos i velike koncentracije lutecijuma

(Zvonačka banja, Dag banjica, Rgoška banja). Kako je ovaj element korelisan sa temperaturom, može se reći da ove sisteme karakteriše duboka cirkulacija u okviru koje se razvijaju redukcioni uslovi i pojave pozitivnih Eu anomalija. Prisutna intenzivna frakcionacija HREE od ostalih elemenata ukazuje na hidrohemijsku kompleksaciju sa hidrokarbonatnim i fluoridnim jonima, koji su takođe zastupljeni u ovim vodama, ali takođe, za razvoj ovakvog REE potpisa treba razmotriti HREE obogaćeni materijal.



**Slika 7.30.** Prostorni raspored hidrogeoloških sistema izdvojenih prema REE osobinama u Karpatobalkanidima sa prikazom karakterističnih REE potpisa. (modifikovano Jovanović et al. 2019)

Duž raseda dolazilo je do izbijanja andezita, dacita i drugih magmatskih stena, koje u pojedinim delovima imaju značajno rasprostranjenje (Petković 1976). Termalne vode hidrogeološkog karstnog sistema genetski povezanog sa gornjokrednim timočkim vulkanskom kompleksom pokazuju manju frakcionaciju i niže koncentracije, kao i manju anomaliju  $Eu/Eu^*$ . Generalni obrasci voda prostorno vezanih za Timočki kompleks su međusobno slični, ali prisutna je skoro za red veličine razlika koncentracija između voda Brestovačke banje, Šarbanovca i Sumrakovca u odnosu na vodu iz Nikoličeva. Ustanovljene razlike predstavljaju posledicu različitog stepena kontakta sa vulkanskim stenama kao i dužeg zadržavanja vode u karstnom akviferu.

### 7.3.1. Interpretacija REE obrasca – Hidrogeohemijski Indikatori

U cilju objedinjavanja i jednostavnijeg prikaza osnovnih informacija sadržanih u REE profilu, u tabeli 7.13. sumirane su hidrogeohemijske i hidrogeološke indikacije osnovnih REE parametara. Na ovaj način se omogućava uspostavljanje osnovnih principa hidrogeohemijskog tumačenja individualnih REE fraktograma. U tabeli su predstavljeni osnovni REE indikatori koje je neophodno sagledati u okviru analize frakcionacije. Vizuelna inspekcija multielementnih dijagrama kroz navedene parametre, zajedno sa njihovim vrednostima, može da doprinese rešavanju pitanja geneze razmatranog uzorka podzemnih voda.

**Tabela 7.13.** Pregled REE indikatora sa osnovnim faktorima i procesima koji utiču na REE frakcionaciju i koncentracije u podzemnim vodama.

	Osnovni faktori i procesi	REE indikatori	Specifični hidrogeohemijski faktori	Hidrogeološke indicacije REE indikatora
REE INTERELEMENTNI ODNOSI	<p><b>Litološki faktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• minerali nosioci REE</li> <li>• sekundarni minerali nastali precipitacijom iz podzemnih voda.</li> </ul>	<p>LREE obogaćenje podzemnih voda  <math>LREE/HREE &gt; 1</math></p>	<p>LREE obogaćeni minerali sadržaj organskih materija veličina jonskih oblika</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrogeološke strukture formirane u kiselim magmatskim i genetski povezanim stenama</li> <li>• Indikacija redoks promena palehidrogeohemijskih uslova u hidrogeološkom sistemu</li> <li>• Promena oksido-redukcionih uslova i pH duž toka podzemnih voda</li> <li>• Precipitacija sekundarnih minerala i sorpcija HREE na Al minerale</li> <li>• Aktivni procesi desorpcije sa Fe/Mn/oksidihidroksida i glina</li> <li>• Prisustvo koloidnih i suspendovanih čestica organskog i neorganskog porekla</li> <li>• Prisustvo organskih materija duže toka cirkulacije podzemnih voda</li> </ul>
	<p><b>Hidrohemijski faktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sadržaj osnovnih anjona: F, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> i OH                      Proces: Kompleksacija u rastvoru</li> <li>• Fizičko-hemijski uslovi: pH i Eh                      Proces: rastvaranje minerala, redox transformacije, površinska kompleksacija (adsorpcija/desorpcija), stabilnost jonskih oblika</li> </ul>	<p>HREE bogaćenje podzemnih voda  <math>LREE/HREE &lt; 1</math></p>	<p>HREE obogaćeni minerali sadržaj anjona (F, CO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub>),</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrogeološki sistemi sa prisustvom HREE obogaćenih minerala</li> <li>• Hidrogeohemijska stabilizacija HREE u podzemnim vodama usled prisustva anjona hidrokarbonata, fluorida i fosfata</li> <li>• Proces sorpcije LREE na čvrste mineralne faze ili koloide i suspendovane čestice</li> <li>• Precipitacija sekundarnih minerala iz podzemnih voda u zonama isticanja podzemnih voda</li> <li>• Različite hidrogeološke strukture u kojima se odvija duža cirkulacija podzemnih voda</li> <li>• Osnovna karakteristika površinskih voda</li> <li>• Karakteristika voda iz karstnih hidrogeoloških sistema</li> </ul>
	<p><b>Hidrogeološki faktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tip hidrogeološke strukture</li> <li>• Tip poroznosti</li> <li>• Brzina cirkulacije</li> <li>• Dubina zaleganja podzemnih voda</li> <li>• Step en vodozamene</li> </ul>	<p>MREE bogaćenje podzemnih voda  <math>LREE &lt; MREE &gt; HREE</math></p>	<p>Temperatura, sadržaj anjona (PO<sub>4</sub>, Cl i SO<sub>4</sub>) i organske materije</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poluzatvorene i zatvorene hidrogeološke strukture</li> <li>• Redukcioni uslovi podzemnih voda</li> <li>• Hidrogeološki sistemi na prisustvom organskih materija</li> <li>• Vode iz dubokih hidrogeoloških basena</li> <li>• Rastvaranje i desorpcija sekundarnih fosfatnih minerala</li> <li>• Neutralizacija kiselih voda u kontaktu sa karbonatnim mineralima</li> <li>• Formiranje hemijskog sastava u sedimentnim klastičnim stenama sa Fe/Mn oksidihidroksidima</li> <li>• Delimična stabilnost MREE sulfatnih jonskih kompleksa</li> </ul>
			<p><math>LREE = MREE = HREE</math></p>	

	Osnovni faktori i procesi	REE indikatori	Specifični hidrogeohemijski faktori	Hidrogeološke indikacije REE indikatora
REE ANOMALIJE	<p><b>Litološki faktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• minerali nosioci REE</li> <li>• sekundarni minerali nastali precipitacijom iz podzemnih voda.</li> </ul> <p><b>Hidrohemijski faktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sadržaj osnovnih anjona: F, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, PO<sub>4</sub> i OH</li> <li>• Proces: Kompleksacija u rastvoru</li> <li>• Fizičko-hemijski uslovi: pH i Eh</li> <li>• Proces: rastvaranje minerala, redox transformacije,</li> <li>• površinska kompleksacija (adsorpcija/desorpcija), stabilnost jonskih oblika</li> </ul> <p><b>Hidrogeološki faktor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Tip hidrogeološke strukture</li> <li>• Tip poroznosti</li> <li>• Brzina cirkulacije</li> <li>• Dubina zaleganja podzemnih voda</li> <li>• Step en vodozamene</li> </ul>	Anomalija cerijuma Ce/Ce*	Sadržaj Ce (III i IV) u stenama izdani sadržaj O <sub>2</sub> , Fe, Mn, Al	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indikator <i>in-situ</i> redukcionih uslova</li> <li>• Pokazatelj nasleđenih Ce anomalija iz izvornih stena</li> <li>• Mešanje podzemnih voda različitih oksidoredukcionih karakteristika</li> </ul> <p>Ce/Ce* &gt;1</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Indikator redukcionih (anoksičnih) voda</li> <li>• Transport koloidnih i suspendovanih čestica koje se sastoje od Fe i Mn</li> <li>• Rastvaranje Ce obogaćenih minerala usled izmena redox uslova podzemnih voda u posmatranom hidrogeološkom sistemu tokom vremena</li> </ul> <p>Ce/Ce* &lt;1</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Indikator oksidacionih uslova podzemnih voda</li> <li>• Precipitacija prilikom isticanja redukcionih podzemnih voda</li> </ul> <p>Ce/Ce* =1</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Odsustvo anomalije ukazuje na ravnotežu hemijskog sastava sa hemijskim sastavom stena i duže vreme zadržavanja u izdani</li> </ul>
		Anomalija europijuma Eu/Eu*	Sadržaj Eu (II i III) u stenama izdani pH, Eh, Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Indikator cirkulacije podzemnih voda u okviru zatvorenih i poluzatvorenih struktura</li> <li>• Negativna anomalija je najčešće nasleđena iz kiselih magmatskih stena (granita)</li> <li>• Rastvaranje plagioklasa</li> <li>• Pozitivna anomalija ukazuje na visokotemperaturne i redukcijske uslove u izdani ili veću mobilnost dvovalentnog europijuma u odnosu na ostale REE</li> </ul>

## 8. ZAKLJUČAK

---

Ova doktorska disertacija predstavlja prvo regionalno izučavanje elemenata retkih zemalja (REE) u podzemnim vodama na prostoru Srbije. Imajući u vidu karakter regionalnog istraživanja i hidrogeohemijske osobine ispitivane grupe elemenata, istraživanje je bilo podeljeno u dve međusobno povezane celine. Prvi deo bio je usmeren na upoznavanje sa distribucijom REE u ispitivanim podzemnim vodama i konceptom REE potpisa, dok se u drugoj celini težilo izdvajanju podzemnih voda sličnih REE osobina, kako bi se na regionalnom nivou sagledala hidrogeohemija REE.

Sagledavanje hidrogeohemijskih osobina elemenata retkih zemalja zahtevalo je uvođenje savremenih pristupa u hidrogeohemijskim istraživanjima na području Srbije. Kako se REE javljaju u veoma niskim koncentracijama i spadaju u grupu ultramikrokomponenti hemijskog sastava, bilo je neophodno upoznati prirodu i mogućnosti upotrebe cenzurisanih podataka u statističkim analizama. Metodološki okvir razvijen je u pravcu izučavanja vrednosti koje nose delimične informacije (cenzurisane vrednosti) o sadržaju elemenata u vodi predstavljenih granicama detekcije analitičke metode. Primenom neparametarskog statističkog pristupa u obradi podataka, omogućena je adekvatna i naučno osnovana implementacija ovakve vrste podataka. Značaj korišćenja cenzurisanih vrednosti ogleđa se u relevantnoj interpretaciji sa izbegavanjem stvaranja lažne slike o sadržaju elemenata u vodi, budući da je vrednost granice detekcije značajna informacija, koja je u ovom istraživanju omogućila donošenje važnih zaključaka. Primena odgovarajućih statističkih metoda (neparametarske metode, zasnovane na analizi preživljavanja), a u skladu sa prirodom podataka predstavljala je polaznu osnovu za definisanje osnovnih koncentracija REE u podzemnim vodama. Osnovne koncentracije (engl. *background values*) ustanovljene su za individualne elemente La-Lu i Y, kao i za sumarne koncentracije LREE, MREE, HREE i REE.

Primenom koncepta REE potpisa, unapređen je tradicionalni/dosadašnji način sagledavanja, kako koncentracija, tako i hidrogeohemijskog značenja komponenti hemijskog sastava podzemnih voda. Posmatranje koncentracija elemenata retkih zemalja isključivo kao numeričkog pokazatelja sadržaja u podzemnoj vodi, dovodi do zanemarivanja značajnih hidrogeohemijskih, a potom i hidrogeoloških indikacija i zato su primenom metode normalizacije i analize frakcionacije omogućeni uslovi za razumevanje REE potpisa. Istovremenim sagledavanjem svih REE u okviru jednog uzorka u odnosu na referentni standardni materijal omogućeno je sagledavanje REE potpisa individualnih uzoraka, ali, takođe i uporedivost velikog broja uzoraka na regionalnom nivou. Analizom frakcionacije, hidrogeohemijskim modeliranjem kao i izučavanjem uslova i mehanizama pojave REE u podzemnim vodama, ustanovljeni su osnovni uslovi koji dovode do migracije REE u vodi i pojave karakterističnih REE obrazaca. Rezultati ovih analiza pokazali su da je ustanovljena zavisnost od određenih fizičko-hemijskih parametara (oksidoredukcijski uslovi, temperatura), ali i odsustvo teorijski očekivanih zavisnosti (pH), što je predstavljalo pokazatelj izuzetno složenih regionalnih hidrogeoloških uslova formiranja podzemnih voda.

REE potpisi predstavljaju skup hidrogeoloških informacija koje se stiču tokom toka podzemnih voda, a mogu se izraziti kvantifikovanjem REE obrasca kroz interelementne odnose i karakteristične anomalije. Pretpostavka da su slični potpisi više uzoraka podzemnih voda ukazivali na sličnu hidrogeohemijsku evoluciju, omogućila je izdvajanje grupa podzemnih voda sličnih REE osobina primenom multivarijantne statističke analize. Na ovaj način su izdvojeni i definisani osnovni REE faktori koji predstavljaju indikatore uslova formiranja hemijskog sastava na regionalnom nivou.



Zajedničkom interpretacijom ostvarenih rezultata kroz regionalno sagledavanje geoloških i hidrogeoloških karakteristika izvršena je delineacija i karakterizacija osnovnih regionalnih hidrogeoloških sistema, prema dominantnim REE faktorima.

- Faktor koji je predstavljen tzv. *hidrogeohemijskom mineralizacijom* izdvojio je vode sa povišenim koncentracijama REE, čime su istaknuti specifični hidrogeološki sistemi u okviru kojih se vrši obogaćivanje ovim elementima.
- Preostala tri faktora su nazvani *LREE*, *MREE* i *HREE obogaćenje* i oni kvantitativno interpretiraju ključne delove REE obrasca i predstavljaju važne hidrogeohemijske indikatore. Njihovo delovanje je značajno i zasniva se na interpretaciji i uočavanju sličnostima REE obrazaca nezavisno od sadržaja elemenata u vodi, čime se ističe značaj upotrebe REE potpisa u rasvetljavanju porekla podzemnih voda nezavisno od hidrohemijskih i drugih kriterijuma. Razmatranja REE obrazaca, interelementnih odnosa i anomalija koji su sadržani u osnovnim REE faktorima je pronašlo svoj doprinos u razumevanju hidrogeoloških sistema: (1) kvantifikacija LREE obogaćenja i anomalija cerijuma ukazuje na uticaj litogeohemijske sredine, na promene oksido-redukcionih uslova, i na prisustvo suspendovanih čestica duž toka podzemnih voda; (2) MREE obogaćenje i anomalija europijuma, takođe ukazuju na uticaj litogeohemijske sredine i to kroz rastvaranje kiselih magmatskih stena, plagioklasa, fosfatnih minerala, minerala gvožđa i mangana, zatim ukazuje na izmenu pH uslova, kao i na redukcione i visoko-temperaturne uslove u izdani; (3) značajni hidrohemijski proces stvaranja stabilnih hidrokarbonatnih jona sa HREE ukazuje na HREE obogaćenje, koje u osnovi predstavlja osnovni proces kontrole REE u malomineralizovanim vodama izdani bazičnih i karbonatnih stena, dok je u ovom istraživanju ukazao i na rastvaranje HREE obogaćenih minerala, kao i na dužu cirkulaciju podzemnih voda.

Posmatranjem delovanja REE faktora na izdvojene grupe podzemnih voda sličnih REE potpisa, izvršena je hidrogeohemijska karakterizacija regionalnih hidrogeoloških sistema. Rezultati su pokazali da se regionalni hidrogeološki sistemi nalaze u funkciji značajnih tektonskih struktura, geotektonskih jedinica, litogeohemijskih sredina, ali i hidrogeoloških karakteristika i uslova cirkulacije:

- Značajni hidrogeološki sistemi razvijeni su u zoni južnog oboda Panonskog basena usled uticaja Miocenskih granita S-tipa, koji su uzrokovali pojavu visokih koncentracija REE i najmanje anomalije Eu. Vode ostalih granita južno od ove zone (I-tip i stariji graniti) formiraju se u drugačijim hidrogeološkim strukturama koje uslovljavaju pojavu povišenih HREE koncentracija i negativnih anomalija cerijuma, ukazujući na dominantno hidrohemijsku kontrolu REE sa dužim vremenom zadržavanja u izdani.
- Uticaj vulkanita oligo-miocenske starosti definisan je kroz LREE obogaćenje voda u okviru specifičnih hidrogeoloških struktura (kolapsnih vulkanskih kaldera), ali i hidrogeoloških sistema formiranih u intrakontinentalnim dinaridskim neogenim depresijama gde su formirani baseni sa značajnim prisustvom vulkanogenog materijala.
- Uslovi formiranja hemijskog sastava podzemnih voda u hidrogeološkim basenima, pored materijala, zavise i od tipa sedimentacije i strukturnih karakteristika. Kako su podzemne vode intrakontinentalnih slatkovodnih basena već hidrogeohemijski odvojene kao zasebni sistemi, analizom REE, odnosno ispitivanjem uticaja dominantnog delovanja faktora *MREE obogaćenja* izdvojena su još dva velika hidrogeološka sistema koji dele zajedničku karakteristiku redukcionih uslova u izdani. Specifičan hidrogeohemijski REE potpis izdvojio je basene sa dominantno morskim uslovima sedimentacije u zoni Panonskog basena gde se javljaju tzv. „hidrohemijski zrele vode“ sa izuzetno pozitivnom anomalijom i koncentracijama

Eu, Y i Gd i hlorigida. Uticaj MREE obogaćenja kroz sličan mehanizam ustanovljen je u basenima sa kontinentalnom i bočatnom sedimentacijom gde je pod uticajem ovog faktora razvijena samo pozitivna anomalija Eu.

- Grupisanje pojava Karpatobalkanida istočne Srbije u jedan klaster sa HREE obogaćenjem, ukazalo je na značaj regionalnih tektonskih sistema na formiranje hemijskog sastava u okviru karbonatnih stena. U okviru ove grupe izdvojeni su sistemi na kontaktu dve regionale geotektonske jedinice, zatim sistemi povezani sa gornjokrednim vulkanizmom Timoka i hidrogeološki sistemi složenih rasednih struktura u okviru kojih se ostvaruje duboka cirkulacija koja doprinosi pojavi karakteristične HREE frakcionacije.

Razdvajanje karakterističnih potpisa izdvojenih regionalnih hidrogeoloških sistema omogućilo je bliže razumevanje formiranja hemijskog sastava podzemnih voda za nedovoljno istražene pojave. Takođe REE potpisi su omogućili identifikaciju porekla komponenti podzemnih voda koje učestvuju u procesima mešanja podzemnih voda u složenim zonama isticanja, posebno u oblastima hidrogeoloških basena.

Unapređenje regionalnog modela izdvojenih hidrogeoloških sistema ostvariće se kroz definisanje sadržaja rastvorenih koncentracija REE u odnosu na suspendovane i koloidne oblike, kako bi se detaljnije izučili hidrogeološki uslovi u izdani.

Ovom doktorskom disertacijom istaknut je značajni naučni potencijal upotrebe REE u spoznaji porekla hemijskog sastava podzemnih voda, kao i pri karakterizaciji i funkcionisanju hidrogeoloških sistema u regionalnom smislu.

## LITERATURA

---

1. Afifi AA and Clark V. (1996). Computer-aided multivariate analysis (3rd ed.). London: Chapman and Hall
2. Alley WM. (1993) Regional Ground-Water Quality, John Wiley & Sons, 634
3. Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ.(1991). MinteqA2/PRODEFA2, a geochemical assessment model for environmental systems; version 3.0 user manual. Georgia: US Environmental Protection Agency Athens; (EPA/600/3-91/021)
4. Altherr R and Siebel W. (2002). I-type plutonism in a continental back-arc setting: Miocene granitoids and monzonites from the central Aegean Sea, Greece. *Contrib Mineral Petr* 143:397–415
5. Arsenijević M and Dromnjak M. (1988). Elementi retkih zemalja, uslovi pojavljivanja i mogućnosti njihovog nalaženja u Jugoslaviji. *Proceedings of Geoinstitute*. 22: 117-132
6. Balnois E, Wilkinson K, Lead J and Buffle. (1999). Atomic Force Microscopy of Humic Substances: Effects of pH and Ionic Strength. *Environmental Science & Technology*. 33. 10.1021/es990365n
7. Banješević M, Cvetković V, Koželj D, Radović M, (2003). The Timok Magmatic Complex – New data of geological evolution. *Vesnik*, 53, Beograd, 329-344
8. Banješević M. (2006). Gornjokredni magmatizam Timočkog magmatskog kompleksa, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu Rudarsko– geološki fakultet, Beograd, st. 184
9. Barkow S, Bleuler S, Prelic A, Zimmermann P and Zitzler E. (2006). BicAT: a Biclustering Analysis Toolbox. *Bioinformatics*, 22(10):1282–1283, (bibtex) (online access) (suppl. material)
10. Barnett V and Lewis T. (1994). *Outliers in statistical Data*. John Wiley and sons.
11. Bau M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid–rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93: 219-230
12. Bau M. (1999). Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron hydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y–Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, pp. 67-77.
13. Bilal BA. (1991). Thermodynamic study of  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$  redox reaction in aqueous solutions at elevated temperatures and pressures by means of cyclic voltametry. 46a: 1108-1116.
14. Braun J, Pagel M, Muller JP, BilongP, Michard A and Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimimica et Cosmochimica Acta*. 54: 597-605
15. Brown CA. (1998). *Applied multivariate statistics in geohydrology and related sciences*. New York: Springer.
16. Buccianti A. (2011). Natural laws governing the distribution of the elements in geochemistry: The Role Of The Log-Ratio Approach, *Compositional Data Analysis. Theory and applications*, , Chichester, West Sussex, John Wiley & Sons, ltd, 9780470711354, pp. 255-266
17. Busygin O, Prokopyev P, Pardalos M. (2008). Biclustering in data mining, *Computers & Operations Research*. 35(9): 2964-2987 <https://doi.org/10.1016/j.cor.2007.01>.
18. Cantrell KJ and Byrne RH. (1987). Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 51:555-566
19. Chakhmouradian AR and Wall F. (2012). Rare earth elements: Minerals, mines, magnets (and more). *Elements* 8(5): 333–340
20. Chaudhuri S and Ale S. (2013). Characterization of groundwater resources in the Trinity and Woodbine aquifers in Texas. *Sci. Total Environ*. 452–453, 333–348.
21. Cheng K, Law N, Siu W, Lau T. (2007). Bivisu: software tool for bicluster detection and visualization, *Bioinformatics*. 23: 2342-2344.
22. Chisholm-Brause CJ, Berg JM, Matzner RA, and Morris DE. (2001). Uranium(VI) Sorption Complexes on Montmorillonite as a Function of Solution Chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*. 233:38-49
23. Chowdhury F, Gulshan J and Hossain SS. (2015). A Comparison of Semi-Parametric and Nonparametric Methods for Estimating Mean Time to Event for Randomly Left Censored Data. *Journal of Modern Applied Statistical Methods*. 14: 196–207. <http://doi.org/10.1002/9781118162729>
24. Christofides G, Perugini D, Koroneos A, Soldatos T, Poli G, Eleftheriadis G, Del Moro A, Neiva AM (2007) Interplay between geochemistry and magma dynamics during magma interaction: an example from the Sithonia Plutonic Complex (NE Greece). *Lithos* 95:243–66

25. Cloutier V, Lefebvre R, Therrien R, Savard MM. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *J Hydrol* 353: 294–313 doi:10.1016/j.jhydrol.2008.02.015
26. Compere F, Porel G, Delay F. (2001). Transport and retention of clay particles in saturated porous media. Influence of ionic strength and pore velocity. *J. Contam. Hydrol.* 49 (1–2): 1–21
27. Corral MM, Galindo C, Ontiveros J, Diaz Munoz A. (2015). Hydrogeochemical areas as background for specific mineral and thermal waters of Spain. *Environ Earth Sci.* 73: 2683–2697
28. Coryell CD, Chase JW and Winchester JW. (1969). A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns. *Journal of Geophysical Research.* 68: 559-566
29. Cotton S. (2006). Lanthanide and Actinide chemistry. Rutland, UK: John Wiley & Sons Ltd.
30. Custodio E. (2004). Hydrogeology of volcanic rocks. In: Kovalevsky VS, Kruseman GP, Rushton KR (eds.). *Groundwater Studies. An international guide for hydrogeological investigations. IHP-VI, Series On Groundwater 3, UNESCO, United Nations*, pp. 395 – 425.
31. Cvetković V, Knežević V, Pécskay Z. (2000). Tertiary igneous formations of the Dinarides, Vardar Zone and adjacent regions: from recognition to petrogenetic implications.- *Geology and Metallogeny of the Dinarides and the Vardar zone* (eds. S. Karamata and S. Janković) The Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, p. 245-252, Banja Luka-Serbian Sarajevo.
32. Cvetković V, Poli G, Christofides G, Koroneos A, Pecskey Z, Resimić-Šarić K, Erić V. (2007) The Miocene granitoid rocks of Mt. Bukulja (central Serbia): evidence for Pannonian extension-related granitoid magmatism in the northern Dinarides. *Eur J Mineral* 19(4):513–532
33. Cvetković V, Prelević D, Downes H, Jovanović M, Vaselli O and Pecskey Z. (2004). Origin and geodynamic significance of Tertiary postcollisional basaltic magmatism in Serbia (central Balkan Peninsula). *Lithos.* 73: 161 – 186
34. Cvetković V, Prelević D, Schmid S. (2016). *Geology of South-Eastern Europe.* In: Papić P. (ed.). *Mineral and thermal waters of Southeastern Europe.* Springer International Publishing, Switzerland, pp. 1 – 29.
35. Cvetković V, Šarić K, Mladenović A. (2019). Magmatizam i metamorfizam geohemijsko-geodinamička perspektiva. Univerzitet u Beogradu. Rudarsko geološki fakultet. Univerzitet "Goce Delčev" Štip. Fakultet za prirodni i tehnički nauki
36. Ćuk M. (2017). Hidrogeohemija radioaktivnih elemenata u podzemnim vodama Srbije. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološki fakultet
37. Davis JC. (1986). *Statistics and data analysis in geology.* New York: Wiley.
38. De Baar HJ, Bacon MP, Brewer PG, Bruland KW. (1983). Rare earth distributions with a positive Ce anomaly in the western North Atlantic Ocean. *Nature.* 301: 324-327
39. De Baar HJ, Brewer PG, Bacon MP. (1985). Anomalies in rare earth distributions in seawater: Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 49: 1961-1969.
40. De Carlo EH, Wen X and Irving M. (1998). The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquatic Geochemistry.* 3: 357-389
41. Dia AG, Lauquet GO, Riou G, Molénat C, Pierre JC. (2000). The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 64. 4131–4151. 10.1016/S0016-7037(00)00494-4.
42. Durov SA. (1948). Natural waters and graphic representation of their composition. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 59: 87–90.
43. Đorđević M and Banješević M. (1997). *Geologija južnog dela Timočke eruptivne oblasti, Tumač i geološka karta 1:50000.* Savezno Ministarstvo za privredu, Beograd, st. 171.
44. European Commission. (2009). *Guidance on groundwater status and trend assessment, guidance document no 18. Technical Report 2009.* ISBN 978-92-79-11374-1 European Communities, Luxembourg, 2009
45. Fee JA, Gaudette HE, Lyons WB and Long DT. (1992). Rare earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia. *Chemical Geology.* 96: 67-93.
46. Field A. (2005). *Discovering statistics using SPSS.* SAGE publications Ltd, London.
47. Field MS. (2011). Application of robust statistical methods to background tracer data characterized by outliers and left-censored data. *Water research.* 45: 310 -3118
48. Filipović B, Krnić O, Lazić B. (2005). *Regionalna hidrogeologija Srbije.* Rudarsko-geološki fakultet. Univerzitet u Beogradu. P. 403
49. Filipović B ad Dimitrijević N. (1991). *Mineralne vode.* Beograd: Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.

50. Filzmoser P, Garrett RG, Reimann C. (2005). Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. *Computers & Geosciences* 31: 579–587
51. Freeze RA and Cherry JA. (1979). *Groundwater*. Prentice Hall Inc, New Jersey.
52. Gallhofer D, Quadt A, Peytcheva I, Schmid S, Heinrich C. (2015). Tectonic, magmatic and metallogenic evolution of the Late Cretaceous Arc in the Carpathian - Balkan orogen. *Tectonics*. 34. 10.1002/2015TC003834.
53. Garven G. (1995). Continental-Scale Groundwater Flow and Geologic Processes. *Annual Review of Earth And Planetary Sciences* 23: 89 – 118.
54. Gleeson T and Manning AH. (2008), Regional groundwater flow in mountainous terrain: Three-dimensional simulations of topographic and hydrogeologic controls, *Water Resour. Res.*, 44, W10403, doi:10.1029/2008WR006848.
55. Goldstein SJ and Jacobsen SB. (1987). The Nd and Sr isotopic systematics of river water dissolved material: implications for the sources of Nd and Sr in seawater. *Chem. Geol.* 66: 245-272
56. Grubić A. (1983). Tectonic feature and Mesozoic-Cenozoic history of East Serbia (Yugoslavia). 12th Congress of the Carpatho-Balkan Geological Association, Bucharest, 57-64
57. Güler C, Thyne GD, McCray JE, Turner AK. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol J* 10: 455 – 474 doi: 10.1007/s10040-002-0196-6
58. Handy M, Ustaszewski K, Kissling E. (2014). Reconstructing the Alps–Carpathians–Dinarides as a key to understanding switches in subduction polarity, slab gaps and surface motion. *International Journal of Earth Sciences*. online first. 10.1007/s00531-014-1060-3.
59. Hanson GN. (1980). Rare Earth Elements in Petrogenetic Studies of Igneous Systems. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8:371-406.
60. Hawkes HE (1957). Principles of geochemical prospecting. U.S. Geological Survey Bulletin 100-F pp. 225–355
61. He S, Lijun Z, Yang R, Zheng S, Xiaohong Y. (2011). The geochemical characteristics of aqueous rare-earth elements in shallow karst groundwater in Guiyang City, China. *Chinese Journal of Geochemistry*. 30. 114-124. 10.1007/s11631-011-0492-8.
62. Helsel D (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere*. 65(11): 2434–2439
63. Helsel D and Hirsch R. (2002). *Statistical Methods By D.R. Helsel and R.M. Hirsch in Water Resources*, USGS. Publication available at: <http://water.usgs.gov/pubs/twri/twri4a3/>
64. Helsel D. (1987) Advantages of nonparametric procedures for analysis of water quality data, *Hydrological Sciences Journal* 32:2, 179-190 DOI: 10.1080/02626668709491176
65. Helsel D. (1990). Less than obvious - statistical treatment of data below the detection limit, *Environmental Science & Technology*. 24(12): 1766–1774
66. Helsel D. (2005a). “Statistical Analysis of Water-Quality Data Containing Multiple Detection Limits: S-Language Software for Regression on Order Statistics.” *Computers and Geosciences* 31(10): 1241–48
67. Helsel D. (2005b). *Nondetects and data analysis: statistics for censored environmental data*. 250 pp. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
68. Helsel D. (2012). *Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab and R: Second Edition*. 344 pp. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.
69. Hem JD. (1989). *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. Water Supply Paper 2254, 3rd edition, US Geological Survey, Washington, D.C., 263 pp.
70. Henderson P. (1984). *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier.
71. Herong G, Linhua S, Luwang C, Song C. (2011). Rare earth element geochemistry of groundwater from a deep seated sandstone aquifer, northern Anhui province, China. *Mining Science and Technology (China)*. 21: 477-482.
72. Houyun Z, Alan G, Jing T, Chen-Feng Y, Daoxian Y, Xiaoning T, Ying H. (2012). Rare earth element patterns in a Chinese stalagmite controlled by sources and scavenging from karst groundwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 83. 1–18. 10.1016/j.gca.2011.12.027.
73. Hubbert K. (1940). The theory of ground-water motion. *EOS, Transactions American Geophysical Union*. 21 (2): 147 – 749
74. Humphris SE. (1984) The mobility of the rare earth elements in the crust. In: P. Henderson (ed.), *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier (Amsterdam), pp. 317-342.

75. Huston C and Juarez-Colunga E. (2009). Guidelines for computing summary statistics for data-sets containing non-detects. pp 177. Simon Fraser University, Bulkley Valley Research Center.
76. Ignjatović S. (2014). Geološko-geofizički model dela Timočkog magmatskog kompleksa. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
77. Johannesson KH and Hendry M. J. (2000). Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, pp. 1493-1509.
78. Johannesson KH and Zhou, X. (1999). A Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 153-165.
79. Johannesson KH, Lyons WB, Yelken MA, Gaudette HE and Stetzenbach KJ. (1996). Geochemistry of the rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: complexation behaviour and middle rare earth element enrichments. *Chemical Geology*. 133: 125-144.
80. Johannesson KH, Cortés A, Ramos LJ, Ramirez AG, and Durazo J. (2000b). "Rock-like" versus "seawater-like" REE signatures of groundwaters. Geological Society of America Annual Meeting Abstracts with Programs, 32, A-188.
81. Johannesson KH, Farnham IM, Guo C and Stetzenbach KJ. (1999). Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin- fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, pp. 2697-2708.
82. Johannesson KH, Stetzenbach KJ, Hodge VF, Kreamer DK, Zhou X. (1997a). Delineation of groundwater flow systems in the southern Great Basin using aqueous rare earth element distributions. *Ground Water*. 35: 807-819.
83. Johannesson KH, Stetzenbach KJ, Hodge VF. (1997b). Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3605-3618.
84. Johannesson KH. (Ed.). (2005). Rare earth elements in groundwater flow systems. *Water Science and Technology Library*, 51.
85. Jovanović D, Cvetković V, Erić S, Kostić B, Peytcheva I, Šarić K. (2019). Variscan granitoids of the East Serbian Carpatho-Balkanides: new insight inferred from U–Pb zircon ages and geochemical data. *Swiss J Geosci* 112: 121–142 <https://doi.org/10.1007/s00015-018-0325-4>
86. Karamata S and Krstić B. (1996). Terranes of Serbia and neighboring areas. In: Knežević V, Đorđević P, Krstić B (eds.). *Terranes of Serbia*. University of Belgrade and Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade, pp. 25 – 40
87. Karamata S, Delaloye M, Lovrić A, Knežević V. (1992). Two genetic group of Tertiary granitic rocks of central and western Serbia. *Ann. Geol. Penins. Balk.* 56/1: 263-283.
88. Karamata S, Dimitrijević NM, Dimitrijević DM. (1999). Oceanic realms in the central part of the Balkan Peninsula during the Mesozoic. *Slovak Geological Magazine* 5: 173-177.
89. Karamata S, Knežević V, Pecskey Z, Đorđević M. (1997). Magmatism and metallogeny of the Ridanj-Krepoljin belt (Eastern Serbia) and their correlation with northern and eastern analogues. *Min. Deposita*. 32: 452-458
90. Karamata S. (1994). The evolution of the northern part of the Vardar zone in Mesozoic. *Bull. Geol. Soc. Greece*, 30 (2): 479-486.
91. Karamata S. (2006). The geological development of the Balkan Peninsula related to the approach, collision and compression of Gondwana and Eurasian units. In: Robertson AHF, Mountrakis D (eds): *Tectonic Development of the Eastern Mediterranean Region*. *Geol Soc London Spec Publ* 260:155–178
92. Karamata S., 2006. The geodynamical framework of the Balkan Peninsula: its origin due to the approach, collision and compression Peninsula: its origin due to the approach, of Gondwana and Eurasian units. In: A.H.F. Robertson collision and compression and D. Mountrakis (Eds.), *Tectonic development of the Eastern Mediterranean region*. *Geol. Soc. London Spec. Publ.*, 260: 155-178
93. Kawabe I, Ohta A and Miura N. (1999). Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation. *Geochemical Journal*. 33: 181-197.
94. Kolb M, von Quadt A, Peytcheva I, Heinrich CA, Fowler SJ and Cvetković V. (2013) Adakite-like and Normal Arc Magmas: Distinct Fractionation Paths in the East Serbian Segment of the Balkan–Carpathian Arc. *J Petrol* 54(3):421–451
95. Koroneos A, Poli G, Cvetković V, Christofides D, Krstić D, Pécskey Z. (2010). Petrogenetic and tectonic inferences from the study of the Mt Cer pluton (West Serbia). *Geol. Mag.* 148 (1): 89 – 111

96. Kovačević J, Todorović M, Ćuk M, Papić P(2016) Geochemical study of U, Th and REE mineralizations in Jurassic sediments and hydrochemical characterization of groundwaters in Eastern Serbia – Case study: Plavna area. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 11(2): 463 – 474
97. Kräutner HG and Krstić B. (2003). Geological map of the Carpatho-Balkanides between Mehadita, Oravita, Niš and Sofia. Geoinstitut, Beograd
98. Kretzschmar R, Borkovec M, Grolimund D and Elimelech M. (1999). Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport. *Advances in Agronomy*. 6: 121-193 10.1016/s0065-2113(08)60427-7.
99. Kruskal W and Wallis A. (1952). Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis. *Journal of the American Statistical Association* 47(260): 583 – 621
100. Laboutka M and Vylita B 1983. Mineral and thermal waters of Western Bohemia. *GeoJournal* 7: 403. <https://doi.org/10.1007/BF00194487>
101. Langumir D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. New Jersey, US: Prentice Hall
102. Laverov N, Omelyanenko B, Yudinsev S. (2011). Crystalline Rocks as a Medium for Nuclear Waste Disposal. *Russian Journal of General Chemistry*. 81: 1980-1993 10.1134/S1070363211090441
103. Lee L and Helsel D. (2005). Statistical analysis of water-quality data containing multiple detection limits: S- language software for regression on order statistics, *Comput. Geo. Sci.* 31(10): 1241-1248
104. Lee L and Helsel D. (2005b). Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States *Applied Geochemistry*. 20: 1560–1570
105. Lehman A. (2005). *Jmp For Basic Univariate And Multivariate Statistics: A Step-by-step Guide*. SAS Press, Cary NC.
106. Levitan D, Schreiber M, Seal II R, Bodnar R, Aylor J. (2014). Developing protocols for geochemical baseline studies: An example from the Coles Hill uranium deposit, Virginia, USA, *Applied Geochemistry*. 43: 88-100.
107. Leybourne MI and Cameron EM. (2010). *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 10: 99-118, <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-22>
108. Leybourne M and Johannesson K. (2008). Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72. 5962-5983. 10.1016/j.gca.2008.09.022.
109. Leybourne MI, Peter JM, Layton-Matthews D, Volesky J and Boyle DR. (2006). Mobility and fractionation of rare earth elements during supergene weathering and gossan formation and chemical modification of massive sulfide gossan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70: 1097-1112.
110. Liu H, Guo H, Xing L, Zhan , Yanhong F, Li S, Jingli N, Hong L, X, Li C. (2015). Geochemical behaviors of rare earth elements in groundwater along a flow path in the North China Plain. *Journal of Asian Earth Sciences*. 117. 10.1016/j.jseaes.2015.11.021.
111. Liu H, Pourret O, Guo H and Bonhoure J. (2017). Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. *Applied Geochemistry*. 87: 158-166 doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.10.020
112. Lustrino M, Duggen, Rosenberg CL. (2011). The Central-Western Mediterranean: Anomalous igneous activity in an anomalous collisional tectonic setting. *EarthScience Reviews*, 104, 1–40.
113. Marinković G. (2013). Hidrogeološki uslovi formiranja ugljokiselih mineralnih voda Srbije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
114. Marović M, Krstić N, Slobodan S, Cvetković V, Petrović M. (1999). The evolution of neogene sedimentation provinces of central Balkan peninsula. *Bulletin of Geoinstitute* 36: 25-94
115. Martín-Fernández J, Palarea-Albaladejo, J and Vidal C. (2011a). Compositional techniques to deal with concentrations below the detection limit in geochemistry. *Boletín Geológico y Minero*. 122: 459-468
116. Martín-Fernández JA, Palarea-Albaladejo J and Olea RA. (2011b). Dealing with Zeros. In: Pawlowsky, V. and Buccianti, A. (eds) *Compositional Data Analysis: Theory and Applications*. Chichester (UK), John Wiley and Sons. Chapter 4, 43-58
117. Martinović M, Milivojević M (2000) The hydrogeothermal model of Mačva. In: *Proceedings of World Geothermal Congress, Kyushu–Tokou, May 28–June 10*
118. Massart DL and Kaufman L. (1983). *The Interpretation of analyticalchemical Data by the Use of Cluster Analysis*. Wiley, New York

119. Matthes G. (1982). *The Properties of Groundwater*. (J. C. Harvey, Trans.) New York: A Wiley-Interscience Publication.
120. Mayumi S and Akagi T. (2008). Chemical Condition for the Appearance of a Negative Ce Anomaly in Stream Waters and Groundwaters. *Geochemical Journal*. 42: 371-380 DOI: 10.2343/geochemj.42.371.
121. McLennan SM. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In M. G. Lipin BR (Ed.), *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. 21: 169-200
122. McLennan SM. (1999). Elements: Lanthanide series, Rare earths. In C. P. Marshall, & R. Fairbridge (Eds.), *Encyclopedia of geochemistry* (pp. 211-214). Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
123. Migaszewski Z and Gałuszka A. (2015). The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 45:5, 429-471 DOI: 10.1080/10643389.2013.866622
124. Mladenović A, Trivić B, Cvetković V. (2015). How tectonics controlled post-collisional magmatism within the Dinarides: Inferences based on study of tectono-magmatic events in the Kopaonik Mts. (Southern Serbia). *Tectonophysics*. 646. 36-49. DOI: 10.1016/j.tecto.2015.02.001.
125. Mladenović A. 2015. *Evolucija naponskog polja područja internih Dinarida u Srbiji tokom alpske orogeneze*. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd
126. Möller P, Rosenthal E, Dulski P, Geyer S, Guttman Y. (2003). Rare earths and yttrium hydrostratigraphy along the Lake Kinneret–Dead Sea–Arava transform fault, Israel and adjoining territories. *Applied Geochemistry*. 18: 1613-1628.
127. Möller P. (2000). Rare earth elements and yttrium as geochemical indicators of the source of mineral and thermal waters. In I.S. Bucher (Ed.), *Hydrology of crystalline rocks* (pp. 227-246). Kluwer Acad. Press.
128. Möller P. (2002). Rare earth elements and yttrium in geothermal fluids. (I. B. Stober, Ed.) *Water Science and Technology Library*. 40: 97-125
129. Nieto P, Custodio E, Manzano M. (2005). Baseline groundwater quality: a European approach. *Environ. Earth Sci*. 39 (9): 990–1000
130. Nisi B, Buccianti A, Raco B, Battaglin R. (2015). Analysis of complex regional databases and their support in the identification of background/baseline compositional facies in groundwater investigation: Developments and application examples. *Journal of Geochemical Exploration*. 44. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.06.019.
131. Noack C, David D, Karamalidis A. (2014). Rare Earth Element Distributions and Trends in Natural Waters with a Focus on Groundwater. *Environmental science and technology*. 48. DOI: 10.1021/es4053895.
132. Noack C.W, Jain J.C, Stegmeier J, Hakala A, Karamalidis (2015) Rare earth element geochemistry of outcrop and core samples from the Marcellus Shale *Geochem Trans* (2015) 16:6
133. Obradović J, Djurdjević J, Vasić N. (1992). Miocene Lacustrine sedimentation, some examples in Serbia. *Compt. rend. seances Soc. Serbe geol. , liv. Jubilaire*: 251:161 Beograd
134. Oyebog SA, Ako AA, Nkeng GE, Suh EC. (2012). Hydrogeochemical characteristics of some Cameroon bottled waters, investigated by multivariate statistical analyses. *J Geochem Expl*. 112: 118–130 doi:10.1016/j.gexplo.2011.08.003
135. Paffrath R, Pahnke K, Behrens M, Reckhardt A, Ehlert C, Schnetger B, Brumsack H. (2020). Rare Earth Element Behavior in a Sandy Subterranean Estuary of the Southern North Sea. *Frontiers in Marine Science*. 7. 424. DOI: 10.3389/fmars.2020.00424.
136. Palarea-Albaladejo J and Martín-Fernández JA. (2013). Values below detection limit in compositional chemical data, *Analytica Chimica Acta*, 764, 32-43
137. Palmer A. (2011). Distinction between epigenic and hypogenic caves. *Geomorphology*. 134: 9-22 DOI: 10.1016/j.geomorph.2011.03.014.
138. Panagopoulos D, Angelopoulou E, Tzirtzilakis E and Giannoulou P. (2016). The contribution of cluster and discriminant analysis to the classification of complex aquifer systems *Environ Monit Assess* 188: 591 DOI: 10.1007/s10661-016-5590-y
139. Panno SV, Kelly WR, Martinsek AT, Hackley KC. (2006). Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs. *Ground Water* 44(5):697–709
140. Pecskay Z, Đorđević M, Karamata S, Knežević-Đorđević V. (1992). Prvi podaci o izotopskoj starosti vulkanskih stena Ridanjsko-krepoljinske zone (istočna Srbija). *Zapisnici SGD za 1992. god, Beograd*, 49-55



141. Penny KI. (1996). Appropriate Critical Values When Testing for a Single Multivariate Outlier by Using the Mahalanobis Distance. *Journal of the Royal Statistical Society, Series C* 45: 73–81
142. Perugini D, Poli G, Christofides G and Eleftheriadis G. (2003). Magma mixing in the Sithonia Plutonic Complex, Greece: evidence from mafic microgranular enclaves. *Miner Petrol* 78:173–200 P
143. Petrovic Pantic T, Birke M, Petrovic B, Nikolov J, Dragišić V, Živanović V. (2015). Hydrogeochemistry of thermal groundwaters in the Serbian crystalline core region. *Journal of Geochemical Exploration*. 159. 10.1016/j.gexplo.2015.08.009.
144. Piper AM. (1994). A Graphical interpretation of water analysis. *Transactions–American Geophysical Union* 25: 914–928
145. Polomčić D, Hajdin B, Ćuk M, Papić P, Stevanović Z. (2014). Groundwater resources for drinking water supply in Serbia's Southeast Pannonian Basin. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 9(3): 97 – 108
146. Popov, P, Berza, T, Grubić, A, Ioane, D. (2002). Late Cretaceous Apuseni-BanatTimok-Srednogorie (ABTS) Magmatic and Metallogenic Belt in the CarpathianBalkan orogen. *Geologica Balcanica*, 32.2-4, Sofia, 145-163
147. Poulsen R. (2013). Multivariate Statistical Analysis in SAS: Segmentation and Classification of Behavioral Data, TiVo, Alviso, CA <https://www.lexjansen.com/wuss/2012/109.pdf> SAS Global Forum 2013 Statistics and Data Analysis
148. Pourjabbar A. (2012). *Statistical Analysis of Groundwater and Slate Samples with Special Influences on Rare Earth Elements*. s.l. : Universität Jena,
149. Pourret OG, Dia G, Davranche A, Jérôme MM. (2010). Colloidal Control on the Distribution of Rare Earth Elements in Shallow Groundwaters. *Aquatic Geochemistry*. 16: 31-59. 10.1007/s10498-009-9069-0.
150. Prelević D, Foley S., Cvetković V. (2007). A review of petrogenesis of Mediterranean Tertiary lamproites: a perspective from the Serbian ultrapotassic province. *Geological Society of America, Special Paper* 418: 113–129
151. Prelević D, Foley SF, Romer RL, Cvetković V, Downes H. (2005). Tertiary ultrapotassic volcanism in Serbia: constraints on petrogenesis and mantle source characteristics. *Journal of Petrology* 46: 1443–1487
152. Preziosi E, Giuliano G and Vivona R. (2010). Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. *Environmental Earth Sciences* 61: 885–897
153. Protić D. (1995). *Mineralne i termalne vode Srbije*. Posebna izdanja, knjiga 17. Geoinstitut, Beograd.
154. Purdy CJ and Jamieson HE. (2012). Review of the Factors Controlling the Environmental Mobility of Rare Earth Elements. In M. G. Goode J.R. (Ed.), *Proceedings of the 51st Annual Conference of Metallurgists of CIM (COM 2012)* (pp. 197-208).
155. Quinn, KA, Byrne RH, Schijf J. (2006). Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide; influence of solution complexation with carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70: 4151-4165.
156. Rachkova NG, Shuktomova II and Taskaev AI. (2010). The State of Natural Radionuclides of Uranium, Radium, and Thorium in Soils. *Eurasian Soil Science*. 43:6:698-705
157. Reimann C and Garret RG. (2005). Geochemical background: concept and reality. *Sci Tot Environ* 350: 12–27
158. Reimann C, Filzmoser P, Garrett RG. (2005). Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *The Science of the total environment*. 346: 1-16. 10.1016/j.scitotenv.2004.11.023.
159. Relić D. (2012). *Novi pristup u ispitivanju mobilnosti metala i metaloida u sedimentima primenom sekvencijalne ekstrakcije*. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet, Beograd.
160. Robertson A, Karamata S, Šarić K. (2009). Overview of ophiolites and related units in the late palaeozoic–early Cenozoic magmatic and tectonic development of Tethys in the northern part of the Balkan region. *Lithos* 108:1–36
161. Santamaría R, Therón R, Quintales L.(2008). BicOverlapper: A tool for bicluster visualization *Bioinformatics*. 24 (9): 1212–1213, <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btn076>
162. SAS Institute Inc. (1983). *SAS Technical Report A-108: Cubic Clustering Criterion*. Cary, NC: SAS Institute Inc. Retrieved December 16, 2015 from [https://support.sas.com/documentation/onlinedoc/v82/techreport\\_a108.pdf](https://support.sas.com/documentation/onlinedoc/v82/techreport_a108.pdf)

163. Schefer S, Cvetković V, Fugenschuh B, Kounov A, Ovtcharova M, Schaltegger U, Schmid S. (2011). Cenozoic granitoids in the Dinarides of southern Serbia: age of intrusion, isotope geochemistry, exhumation history and significance for the geodynamic evolution of the Balkan Peninsula. *Int J Earth Sci (Geol Rundsch)*. 100: 1181–1206
164. Schmid S, Bernoulli D, Fugenschuh B, Matenco L, Schefer S, Schuster R, Tischler M, Ustaszewski K (2008). The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: Correlation and evolution of tectonic units. *Swiss Journal of Geosciences*. 101: 139-183 10.1007/s00015-008-1247-3.
165. Shand P, Edmunds WM, Chudaeva VA, Chudaev OV. and Chelnokov AN. (1995). High pCO<sub>2</sub> cold springs of the Primorye region, eastern Russia. In, Y. Kharaka and O.V. Chudaev (eds.): *Water Rock Interaction*. 393-396
166. Shand P, Johannesson K, Chudaev O, Chudaeva V and Edmunds W. (2006). Rare Earth Element Contents of High pCO<sub>2</sub> Groundwaters of Primorye, Russia: Mineral Stability and Complexation Controls. 10.1007/1-4020-3234-X\_7
167. Shields G and Stille P. (2001). Diagenetic Constraints on the Use of Cerium Anomalies as Palaeoseawater Redox Proxies: An Isotopic and REE Study of Cambrian Phosphorites. *Chemical Geology*, 175: 29-48. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00362-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00362-4)
168. Sholkovitz E. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic Geochemistry*. 1: 1-34
169. Smedley LP. (1991). The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 2767-2779
170. Sneath PHA and Sokal RR. (1973). Numerical taxonomy- the principles and practice of numerical classification. Freeman WH, San Francisco
171. Spurrier JD. (2003). On the null distribution of the Kruskal–Wallis statistic. *Journal of Nonparametric Statistics* 15: 685 – 691
172. Stetzenbach K, Hodge V, Guo C, Farnham IM, Johannesson K. (2001). Geochemical and statistical evidence of deep carbonate groundwater within overlying volcanic rock aquifers/aquitards of southern Nevada, USA. *Journal of Hydrology*. 243: 254-271 10.1016/S0022-1694(00)00418-2.
173. Stojković J. (2013). Hidrogeohemijska valorizacija esencijalnih mikroelemenata mineralnih voda Srbije. Doktorska disertacija. Univerzitet u Beogradu. Rudarsko-geološki fakultet, Beograd
174. Stolpe B, Guo L, Shiller AM. (2013). Binding and transport of rare earth elements by organic and iron-rich nanocolloids in Alaskan rivers, as revealed by field-flow fractionation and ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2013, 106, (0): 446-462
175. Sverjensky DA. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67: 70-78.
176. Swanson K.S, Bahr J.M, Schwar M. T, Potter K.W. (2001): Two-way cluster analysis of geochemical data to constrain spring source waters, *Chemical Geology* (179) 73-91
177. Šarić K, Erić S, Cvetković V. (2014). LA-ICP-MS zircon dating of Variscian granitoids in East Serbia. In: *Proceedings of 16th Congress of Serbian Geologist, Donji Milanovac*, pp.232 – 233.
178. Tang J and Johannesson KH. (2005). Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69:22: 5247-5261.
179. Tang J and Johannesson KH. (2010). Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediment: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 6690-6705.
180. Tang J and Johannesson KH. (2005). Rare earth element concentrations, speciation, and fractionation along groundwater flow paths: The Carrizo Sand (Texas) and Upper Floridan aquifers. In K. H. Johannesson (Ed.), *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems* (pp. 223-251). Dordrecht: Springer.
181. Taylor SR and McLennan SM (1985). *The Continental Crust: Its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
182. Taylor SR and McLennan SM. (1988). The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. In J. a. K.A. Gschneidner (Ed.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 11: 485-479
183. Templ M, Filzmoser P and Reimann C. (2008). Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities *Applied Geochemistry* 23: 2198–2213
184. Todorović M and Papić P. (2016) Hidrogeološki podaci ispod granice detekcije u hidrogeološkim istraživanjima. XV srpski simpozijum o hidrogeologiji. Zbornik radova XV srpskog simpozijuma

- o hidrogeologiji sa međunarodnim učešćem, 14-17.09.2016, Kopaonik, Srbija, ISBN 978-86-7352-316-3, pp 375-380
185. Todorović M, Ćuk M, Štrbački J, Papić P. (2020). Rare earth elements in mineral waters in Serbia. *Environmental Earth Sciences* 79(12)
  186. Tostevin R, Shields G.A, Tarbuck G.M, He T, Clarkson M.O, Wood R.A. 2016.: Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings *Chemical Geology* Volume 438, 2 November 2016, Pages 146-162
  187. Toth J and Hayashi M. (2011). The theory of basal flow of groundwater and its impacts on hydrology in Japan: (Tokyo) *Journal of Groundwater Hydrogeology*. 52: 335 – 354.
  188. Tóth J. (1962). A theory of groundwater motion in small drainage basins in central Alberta, Canada. *J. Geophys. Res.* 67: 4375–4387
  189. Toth J. (1963). A theoretical analysis of ground water flow in a small drainage basins, *J. Geophys. Res.*, v. 68: 4795-4812.
  190. Tweed SO, Weaver TR, Cartwright I, Schaefer B. (2006). Behavior of rare earth elements in groundwater during flow and mixing in fractured rock aquifers: An example from the Dandenong Ranges, southeast Australia. *Chemical Geology*, 234: 291-307.
  191. U.S. Geological Survey (USGS) 2010 *The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States—A Summary of Domestic Deposits and a Global Perspective*, Scientific Investigations Report 2010–5220, Reston, Virginia: 2010
  192. Upton G and Cook I. 1996. *Understanding Statistics*. Oxford University Press, New York.
  193. USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2015: ProUCL Version 5.1, Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations. National Exposure Research Lab, EPA, Las Vegas Nevada, October 2015.
  194. Vaniman D, Bish D and Chipera S. (2006). Lanthanide Elements in Alteration Minerals as a Guide to Transport Phenomena in the Vadose Zones of Continental Tuffs. *Rare Earth Elements in Groundwater Flow Systems* (pp.111-140) 10.1007/1-4020-3234-X\_5.
  195. Verboven S and Hubert M. (2005). LIBRA: a Matlab library for robust analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 75: 127–136
  196. Winter TC. (2000). Interaction of Ground Water and Surface Water. *Proceedings of the Ground-Water/Surface-Water Interactions Workshop*. United States Environmental Protection Agency EPA/542/R-00/007 p 15-20
  197. Wood S. (1990a). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*. 82: 159-186
  198. Wood S. (1990b). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solution to 350C at saturation water vapor pressure. *waters. Chemical Geology*. 88: 99-125
  199. Zelic M, Levi N, Malasoma A, Marroni M, Pandolfi L, Trivic B. (2010). Alpine tectono-metamorphic history of the continental units from Serbian Cenozoic Igneous Province Vardar zone: the Kopaonik Metamorphic Complex (Dinaric-Hellenic belt, Serbia). *Geological Journal* 45: 59-77
  200. Zhang C and O'Connor P. (2005). Comparison between heavy metal concentrations in sediments analysed by two methods: Analyses on detection limits and data quality, *Applied Geochemistry*. 20: 1737-1745.
  201. Zhou X, Stetzenbach KJ, Yu Z, Johannesson KH. (2005) Origin of rare earth element signatures in groundwaters of south Nevada, USA: Implications from preliminary leach tests using aquifer rocks in K.H. Johannesson, (ed), *Rare Earth Elements in Groundwater Flow System*, 141-160.

## BIOGRAFIJA AUTORA

Maja Todorović rođena je 09.12.1987. godine u Metkoviću. Pohađala je JUSMŠ "Danilo Kiš" (gimnazija opšti smer) u Budvi (2002-2005), i XV Beogradsku gimnaziju u Beogradu, prirodno-matematički smer, koju je završila 2006. godine. Iste godine upisala je Rudarsko-geološki fakultet, Univerziteta u Beogradu, smer za hidrogeologiju.

Osnovne akademske studije završila je u roku, sa prosečnom ocenom 9.27 i u septembru 2010. godine odbranila je završni rad pod nazivom „Nitrati u podzemnim vodama“, sa ocenom 10. Školske 2010/2011. godine upisala je master akademske studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na smeru za hidrogeologiju. Master akademske studije je završila u roku, sa prosečnom ocenom 9.91 i u septembru 2011. godine je odbranila završni master rad pod nazivom „Nitrati u podzemnim vodama Srbije“, sa ocenom 10.

Školske 2011/2012. upisala je doktorske studije na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na Departmanu za hidrogeologiju. Od oktobra 2011. godine je zaposlena kao istraživač-pripravnik na Departmanu za hidrogeologiju, Rudarsko-geološkog fakulteta, a u naučno zvanje istraživač-saradnik izabrana je oktobra 2012. godine.

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

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Маја Тодоровић  
Број индекса Г 807/11

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Хидрогеохемија елемената ретких земаља у подземним водама Србије“

---

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

У Београду, 26.08.2020.

**Потпис аутора**

---

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског  
рада**

Име и презиме аутора Маја Тодоровић

Број индекса Г 807/11

Студијски програм Хидрогеологија

Наслов рада „Хидрогеохемија елемената ретких земаља у подземним водама Србије“

Ментор проф. др Петар Папић

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

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

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду, 26.08.2020.

**Потпис аутора**

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

„Хидрогеохемија елемената ретких земаља у подземним водама Србије“

---

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA) (Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

У Београду, 26.08.2020.

**Потпис аутора**

---

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.