

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HIDROGEOLOGIJU

H G

XV SRPSKI SIMPOZIJUM
O HIDROGEOLOGIJI
sa međunarodnim učešćem
ZBORNIK RADOVA



KOPAONIK- GRAND HOTEL & SPA
14-17. septembar 2016. god



XV SRPSKI SIMPOZIJUM O HIDROGEOLOGIJI
sa međunarodnim učešćem

ZBORNIK RADOVA

IZDAVAČ:

Univerzitet u Beogradu
Rudarsko-geološki fakultet
Đušina 7, Beograd

ZA IZDAVAČA:

Prof. dr Dušan Polomčić, dekan
Rudarsko-geološki fakultet

TEHNIČKI UREDNICI:

Dr Ana Vranješ, dipl.inž
Milan Vukićević, dipl.inž
Sonja Drobac

TIRAŽ:

150 primeraka

ŠTAMPA:

Štamparija Grafolik, Beograd 2016.

Naučno-nastavno veće Rudarsko-geološkog fakulteta na sednici održanoj 18.06.2015. dalo je saglasnost za organizovanje XV srpskog simpozijuma o hidrogeologiji sa međunarodnim učešćem u organizaciji Departmana za hidrogeologiju.

CIP - Каталогизација у публикацији - Народна библиотека Србије, Београд

556(082)
628.1(082)

СРПСКИ симпозијум о хидрогеологији са међународним учешћем (15; 2016; Kopaonik)
Zbornik radova / XV Srpski simpozijum o hidrogeologiji sa međunarodnim učešćem, Kopaonik 14-17. septembar 2016. godine. - Beograd : Univerzitet, Rudarsko-geološki fakultet, 2016 (Beograd : Grafolik).
- [22], 690 str. : ilustr.; 30 cm

Na vrhu nasl. str.: Departman za hidrogeologiju. - Radovi čir.i lat. -
Tiraž 150. - Str. [5-6]: Uvodna reč organizatora / Dejan Milenić, Zoran Stevanović. - Abstracts. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7352-316-3

a) Хидрогеологија - Зборници b) Снабдевање водом - Зборници
COBISS.SR-ID 225745420

ORGANIZACIONI ODBOR:

Predsednik:

Prof. dr Dejan Milenić, dipl. inž.

Generalni sekretar i sekretar organizacionog i naučnog odbora:

dr Ana Vranješ, dipl. inž.

Članovi:

- | | |
|--|---|
| 1. <i>Prof. dr Olivera Krunić, dipl. inž.</i> | 9. <i>Dejan Drašković, dipl. inž.</i> |
| 2. <i>Prof. dr Vesna Ristić Vakanjac, dipl. inž.</i> | 10. <i>Ivan Đokić, dipl. inž.</i> |
| 3. <i>Prof. dr Zoran Nikić, dipl. inž.</i> | 11. <i>Branko Ivanković, dipl. inž.</i> |
| 4. <i>Dr Vladimir Beličević, dipl. inž.</i> | 12. <i>Zorica Vukićević, dipl. inž.</i> |
| 5. <i>Dr Adam Dangić, dipl. inž.</i> | 13. <i>Milan Radulović, dipl. inž.</i> |
| 6. <i>Mihajlo Mandić, dipl. inž.</i> | 14. <i>Uroš Urošević, dipl. inž.</i> |
| 7. <i>Velizar Nikolić, dipl. inž.</i> | 15. <i>Zoran Radenković, dipl. inž.</i> |
| 8. <i>Dragan Mitrović, dipl. inž.</i> | |

NAUČNI ODBOR:

Predsednik:

Prof. dr Zoran Stevanović, dipl. inž.

Članovi:

- | | |
|---|---|
| 1. <i>Prof. dr Nenad Banjac, dipl. inž.</i> | 12. <i>Prof. dr Zoran Nikić, dipl. inž.</i> |
| 2. <i>Prof. dr Petar Milanović, dipl. inž.</i> | 13. <i>Dr Milenko Vasiljević, dipl. inž.</i> |
| 3. <i>Prof. dr Nadežda Dimitrijević, dipl. inž.</i> | 14. <i>Prof. dr Vojislav Tomić, dipl. inž. (u penziji)</i> |
| 4. <i>Prof. dr Borivoje Mijatović, dipl. inž.</i> | 15. <i>Prof. dr Ivan Matić, dipl. inž. (u penziji)</i> |
| 5. <i>Prof. dr Milan Dimkić, dipl. inž.</i> | 16. <i>Prof. dr Slobodan Vujsinović, dipl. inž. (u penziji)</i> |
| 6. <i>Prof. dr Mićko Radulović, dipl. inž.</i> | 17. <i>Dr Metka Petrić, dipl. inž.</i> |
| 7. <i>Prof. dr Dejan Milenić, dipl. inž.</i> | 18. <i>Dr Tamara Marković, dipl. inž.</i> |
| 8. <i>Prof. dr Milojko Lazić, dipl. inž.</i> | 19. <i>Prof. dr Neđo Đurić, dipl. inž.</i> |
| 9. <i>Prof. dr Veselin Dragišić, dipl. inž.</i> | 20. <i>Dr Konstantin Jovanović, dipl. inž.</i> |
| 10. <i>Prof. dr Milenko Pušić, dipl. inž.</i> | 21. <i>Jugoslav Nikolić, dipl. inž.</i> |
| 11. <i>Prof. dr Petar Papić, dipl. hem.</i> | |

UREĐIVAČKI ODBOR:

Predsednici:

Prof. dr Dušan Polomčić, dipl. inž.

Prof. dr Dejan Milenić, dipl. inž.

Članovi:

- | |
|--|
| <i>Prof. dr Petar Dokmanović, dipl. inž.</i> |
| <i>Prof. dr Igor Jemcov, dipl. inž.</i> |
| <i>Nenad Toholj, dipl. inž.</i> |
| <i>Boban Jolović, dipl. inž.</i> |
| <i>Spasoje Glavaš, dipl. inž.</i> |
| <i>Ivana Demić, dipl. inž.</i> |
| <i>Žarko Veljković, dipl. inž.</i> |
| <i>Andrej Pavlović, dipl. inž.</i> |
| <i>Milan Vukićević, dipl. inž.</i> |

ORGANIZATOR SIMPOZIJUMA:

UNIVERZITET U BEOGRADU

RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

DEPARTMAN ZA HIDROGEOLOGIJU

u saradnji sa

DRUŠTVOM GEOLOŠKIH INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE

SRPSKIM GEOLOŠKIM DRUŠTVOM

NACIONALNIM KOMITETOM IAH

SPONZORI:

GENERALNI SPONZOR:

REHAU d.o.o.

G.P. KOMBO d.o.o.

THERMO OPTIMAL PROCESS COMPANY d.o.o.

POKROVITELJ:

MILLENNIUM TEAM

SPONZORI:

DEPARTMAN ZA HIDROGEOLOGIJU, RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

UNIVERZITET U BEOGRADU, RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

BEOGEOAQUA d.o.o.

GECO d.o.o.

INSTITUT ZA VODOPRIVREDU „JAROSLAV ČERNI“

SPA OVČA

DONATORI:

Ibis-Inženjering d.o.o.

Hidrogeocentar d.o.o.

PRIMENA NEPARAMETARSKIH STATISTIČKIH METODA NA PRIMERU ANALIZE RADIOAKTIVNIH OSOBINA PODZEMNIH VODA

APPLICATION OF NONPARAMETRIC STATISTICAL METHODS: EXAMINATION OF RADIOACTIVE CHARACTERISTICS OF GROUNDWATER

Marina Ćuk¹, Petar Papić, Igor Jemcov¹

¹Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu. Đušina 7, e-mail: marinacuk.rgf@gmail.com

APSTRAKT: Statistička analiza komponenti hemijskog sastava podzemnih voda ukazuje da analizirani podaci nisu u skladu sa normalnom raspodelom, sa indikovanom pozitivnom deformacijom. Neparametarska analiza primenjena je u cilju ispitivanja veza između promenljivih: osnovnih komponenti hemijskog sastava podzemnih voda, pH indeksa i prirodne radioaktivnosti. Analiza je obuhvatila 100 pojava podzemnih voda na prostoru Srbije u kojima su određene ukupna alfa i beta aktivnost i aktivne koncentracije radionuklida ^{40}K i ^{226}Ra . Na osnovu pH vrednosti, 43 pojave su izdvojene kao slabo kisele, a na osnovu preovlađujućih jona 26 pojave je izdvojeno kao Ca-HCO₃, 7 pojave kao Mg-HCO₃ i 67 pojave je pripadalo Na-HCO₃ tipu voda. Spearmanova korelaciona analiza ($p < 0.05$), ukazuje na statistički značajne korelace zavisnosti između ispitivanih parametara. Poređenje dve izdvojene nezavisne grupe uzoraka sprovedeno je primenom neparametarskog Man-Vitni testa (engl. Mann-Whitney-test) i utvrđene su značajne statističke razlike između razmatranih grupa. Primenjena statistička analiza omogućava kompleksno i unapređeno sagledavanje problematike hidrohemijskog sastava podzemnih voda, a može imati primenu i u drugim oblastima hidrogeologije za analizu promenljivih koje se ne pokoravaju normalnom zakonu raspodele, nemaju dovoljnu statističku masu ili su grupisane kao kategoričke promenljive.

Ključne reči: neparametarske metode, Spearmanova korelacija, Man-Vitni test, prirodna radioaktivnost podzemne vode

ABSTRACT. Statistical analysis of the chemical composition of groundwater indicates that the analyzed data is not in accordance with the normal distribution, with the indicated positive deformation. Non-parametric analysis was applied to examine the relationship between variables: the basic components of the chemical composition of ground water, pH index and natural radioactivity. The analysis included 100 samples of groundwater in which total alpha and beta activity and active concentrations of ^{40}K and ^{226}Ra were determined. Based on the pH value, 43 occurrences are grouped as a weak acid, while based on the prevailing ions 26 samples are singled out as Ca-HCO₃ water type, 7 phenomena as Mg-HCO₃ water type and 67 belonged to the Na-HCO₃ water type. Spearman's correlation analysis ($p < 0.05$), indicated a statistically significant correlations between the studied parameters. Comparison of two separate independent groups of samples was conducted using the Mann-Whitney nonparametric test and showed significant statistical differences between the analyzed groups. Applied statistical analysis had improved understanding of the hydrochemical composition of groundwater and applied approach can have application in other areas of hydrogeology.

Key words: nonparametric methods, Spearman's correlation, Mann-Whitney test, the natural radioactivity of groundwater

UVOD

Radioaktivni elementi, potomci urana, torijuma, i kalijum se u velikoj meri javljaju u prirodnim vodama (Love 1951, Matthess 1982, Vesterbacka 2007; Turhan 2013). U prethodnim istraživanjima predstavljene su radioaktivne osobine podzemnih voda sa teritorije Srbije, gde su prikazane koncentracije ^{40}K , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{238}U i ^{232}Th , kao i distribucija ukupne α i β -aktivnosti podzemnih voda na teritoriji Srbije (Papić, et al. 2008, 2011; Ćuk, et al. 2013, Todorović, et al. 2015), kao i hidrogeohemija u podzemnim vodama na prostoru Srbije (Ćuk, et al. 2015). Osnovni cilj ovog rada je da se prikaže primena neparametarskih statističkih metoda pri ispitivanju veza između radioaktivnih osobina i osnovnog hemijskog sastava podzemnih voda. Metodologija sprovedenog istraživanja bi mogla uspešno da se implementira pri rešavanju konkretnih problema u životnoj sredini, bilo da se radi o kontroli kvaliteta podzemnih voda ili primeni hidrogeologije (hidrohemije) u multidisciplinarnim istraživanjima.

Precizno i efikasno modeliranje kvaliteta podzemnih voda u kompleksnim sistemima je izazov, uzimajući u obzir složenost i varijabilitet realnog sistema okruženja, nejasnoće u strukturi modela kao i greške koje mogu nastati prilikom merenja (Najah, et al. 2012). Dodatnu teškoću prilikom interpretacije kvaliteta podzemnih voda predstavlja činjenica da podaci koji su prikupljeni u prirodnim uslovima obično nisu simetrično raspoređeni oko srednje vrednosti ili medijane i da se odlikuju pojavama ekstremnih vrednosti (Helsel & Hirsch 2002). Kako bi se utvrdio tip raspodele podataka, neophodna je primena osnovne-dekriptivne statističke analize. Kada nije moguće sa adekvatnom sigurnošću utvrditi pripadnost razmatrane grupe podataka određenoj raspodeli, primena parametarske analize može dovesti do nedovoljno pouzdanih zaključaka. Neparametarskom analizom mogu biti obuhvaćene dve ili više grupa podataka (Merkle 2010). Posebno su karakteristični slučajevi nedovoljne veličine (broja) uzoraka za utvrđivanje raspodele promenljivih, kao i analiza kategoričkih varijabli (izdvojenih na grupe), kada neparametarska statistička analiza predstavlja nezamenljiv statistički alat.

Razvijeno je pogrešno shatanje da kod neparametarskih testova dolazi do "gubitka podataka", zbog statistike rankova. Međutim, testiranje statističkih hipoteza parametarskim testovima ima veći broj ograničenja i istraživači se sve više okreću primeni neparametarskih testova. Jedna od osnovnih postavki teorije normalne raspodele, proizlazi iz zahteva za značajnom statistikom masom (razvijena je iz velikog broja podataka) i ne može da se primeni na malom analiziranom uzorku. Kako praktičnim radom često nije moguće prikupiti veliki broj podataka, primena statističkih testova baziranih na normalnoj raspodeli može dovesti do pogrešnih zaključaka. Takođe, podelom podataka na grupe, kod kojih se ne može postići približno normalna distribucija u obe grupe, može predstavljati opasnost u daljoj analizi (Helsel & Hirsch. 2002).

Generalno posmatrano, obogaćivanje podzemnih voda radioaktivnim elementima zavisi od sastava stena koje su u uzajamnoj interakciji sa podzemnim vodama, kao i od hemijskog i gasnog sastava podzemnih voda i od uslova migracije radioaktivnih elemenata (Marinković 2007). Za ispitivanje radioaktivnih osobina analiziranih uzoraka podzemnih voda na prostoru Srbije, primenjen je niz neparametarskih statističkih metoda na ograničenoj populaciji uzoraka, u cilju utvrđivanja polazne hipotezi o uticaju pH vrednosti i osnovog sastava podzemnih voda na radioaktivnost podzemnih voda.

METODE

Laboratorijske metode

Analizirano je ukupno 100 uzoraka podzemnih voda specifičnih fizičko-hemijskih karakteristika, koje potiču iz različitih geoloških sredina. Terenskim merenjima pojava (*in-situ*), bilo da prirodno izviru, ili su zahvaćene kaptajzama ili bušenim/kopanim bunarima, izvršeno je merenje pH vrednosti (instrument: WTW pH 3110 SET 2). Osnovni hemijski sastav analiziranih pojava je određen u Laboratoriji za hidrohemiju, na Rudarsko-geološkom fakultetu: Ca (mg/l), Mg (mg/l), Na (mg/l), Cl (mg/l), HCO_3 (mg/l), SO_4 (mg/l), K (mg/l) i TDS (ukupan sadržaj rastvorenih mineralnih materija). Radiološke analize, odnosno nivo ukupne α i β – aktivnosti i koncentracije aktivnosti radionuklida: ^{40}K i ^{226}Ra su izvršene u Institutu za medicinu rada Srbije „Dr Dragomir Karajović“ i Institutu za nuklearne nauke „Vinča“. Merenje ukupne alfa i beta aktivnosti vrši se na niskofonskom $\alpha\beta$ – proporcionalnom gasnom brojaču PIC-WPC-9550. Nivo osnovnog alfa zračenja je 0.1 imp/s, a osnovnog beta zračenja je 0.4 imp/min. Efikasnost brojača za alfa zračenje je 31 %, a za beta zračenje iznosi 45 %, i određena je pomoću standarda ^{241}Am i ^{90}Sr , respektivno. Za analizu ukupne alfa i beta aktivnosti u podzemnim vodama korišćene su ISO 9696 i ISO 9697 metode (ISO9696 1992, ISO9697 1992). Gamaspektrometrijska merenja vršena su na HPGe detektorima, rezolucije 1,95 keV, odnosno 1,85 keV, relativne efikasnosti 25% na 1,33 MeV (ORTEC). Energetska kalibracija, kao i kalibracija efikasnosti detektora obavlja se pomoću radioaktivnog standarda AMERSHAM (ISO 9696). Za gamaspektrometrijsku analizu voda korišćena je ISO 10703 metoda (ISO10703 1997).

Statističke metode

Korelaciona analiza. U statističkoj analizi, Spirmanova korelacija (engl. Spearman) ili korelacija rankova je neparametarska mera statističke zavisnosti između dve promenljive (Spearman 1904), interpretacija vrednosti ovog koeficijenta je prikazana u tabeli 1. Prednost korišćenja Spirmanovog koeficijenta korelacije se ogleda u mogućnosti njegove primene i za kontinualne (merene) i kategoričke varijable (promenljive koje opisuju grupe) (Lehman 2005).

Utvrđivanje značajnosti razlika ispitivanih grupa. Man-Vitni test (engl. *Mann-Whitney test*, *Mann-Whitney U test*) predstavlja neparametarsku alternativu Studentovom t-testu za nezavisne uzroke. Nulta hipoteza testa je da uzorci iz obe grupe potiču iz iste populacije, dok je alternativna hipoteza da postoje značajne razlike između ispitivanih grupa (Mann & Whitney 1947). Princip poređenja grupa se sastoji u tome da se vrednosti u grupama rangiraju po veličini, a zatim obeleže rednim brojevima posmatrajući obe grupe istovremeno. Ako se vrednosti u grupama razlikuju, onda će se u jednoj grupi nalaziti veći, a u drugoj manji redni brojevi, pa se i zbroj rednih brojeva razlikuju. Ukoliko se vrednosti dve ispitivane grupe ne razlikuju, onda su redni brojevi ravnomerno raspoređeni, pa se u obe grupe nalaze i veći i manji redni brojevi, odnosno sume rednih brojeva su približno jednake. *U* statistika se izračunava po sledećoj formuli (Zar 1998):

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

gde je ΣR_1 – suma rankova u grupi čiji je ukupan broj podataka N_1 ,
 a ΣR_2 - suma rankova u grupi čiji je ukupan broj podataka N_2 .

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

REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanje distribucije hidrohemijskih podataka je jedan od osnovnih koraka koji se preduzima na početku statističke analize. Osnovna (deskriptivna) statistička analiza svih hidrohemijskih parametara: pH, Ca, Mg, Na, K, HCO₃, Cl, i TDS, ukupne α i β aktivnosti i koncentracija ⁴⁰K i ²²⁶Ra za ispitivani skup podzemnih voda prikazana je u Tabeli 2. Analiza je obuhvatila mere centralne tendencije (srednju vrednost, minimum i maksimum) i standardnu devijaciju kao meru disperzije. Standardna devijacija je klasična mera disperzije podataka, a velike vrednosti ovog parametara ukazuju da je uzorak udaljen od srednje vrednosti, odnosno da srednja vrednost nije model koji odgovara celom uzorku.

Od ukupnog broja parametara, osnovni joni i TDS se odlikuju velikim vrednostima standardnih devijacija i varijansi, dok su kod parametara pH vrednosti, α, β aktivnosti, ⁴⁰K i ²²⁶Ra vrednosti standardne devijacije oko nule što ukazuje na to da je u nizu prisutan manji broj ekstremnih vrednosti. Kako bi se ustanovila raspodela ovih podataka primjenjeni su Kolmogorov-Smirnov i Šapiro-Vilkov test (*Shapiro-Wilk*) koji porede rezultate iz uzorka sa normalno raspoređenim setom podataka (Field 2005). Statistika koja se koristi je: $D_n = \sup |F_n(x) - G(x)|$, gde je $G(x)$ funkcija normalne raspodele, a $F(x)$ je funkcija raspodele koja se testira. Prag značajnosti α za celu statističku analizu iznosi $p=0.05$. Kako je p-vrednost testa manja od praga značajnosti α za sve parametre, zaključuje se da podaci ne odgovaraju normalnoj raspodeli (Tabela 3).

Iz tabele 2 se vidi da je pH vrednost podzemnih voda u intervalu 5.83-9.6. Od ukupnog broja, 43 pojave sa pH vrednošću nižom od 6.8 (i sadržajem gasa CO₂ >250 mg/L) su izdvojene kao slabo kisele, dok su ostale vode srstane u grupu neutralnih i baznih voda. U analiziranim podzemnim vodama TDS varira u širokom opsegu: 59 - 6682 mg/L, što uslovjava velike varijacije u jonskom sastavu. Na osnovu glavnog preovlađujućeg jona 26 pojava je izdvojeno kao Ca-HCO₃, 7 pojava kao Mg-HCO₃ i 67 pojava je pripadalo Na-HCO₃ tipu voda. Srednja vrednost ukupne α-aktivnosti iznosi 0.062 Bq/L, dok je za β-aktivnost srednja vrednost 0.62 Bq/L. Ukupnoj β-aktivnosti najviše doprinosi radionuklid ⁴⁰K sa srednjom vrednošću od 0.46 Bq/L. Koncentracije radionuklida ²²⁶Ra su u intervalu od 0.00008 do 2.56 Bq/L. Za potrebe dalje statističke analize radioaktivnost podzemnih voda će biti analizirana prema grupama voda, i to Na-HCO₃ podzemne vode u odnosu na Ca,Mg-HCO₃ podzemne vode. Da bi se ustanovilo kako osnovni parametri hemijskog sastava podzemnih voda (pH vrednost i tipovi voda) utiču na radioaktivne osobine podzemnih voda primjenjeni su korelaciona analiza i Man-Vitni test.

Tabela 1. Značenje vrednosti koeficijenta Spirmanove korelacije

Table 1. Interpretation of Spearman's correlation coefficient

r _s	Značenje
0.0 – 0.19	veoma slaba korelacija
0.2 – 0.39	slaba korelacija
0.4 – 0.59	srednja korelacija
0.6 – 0.79	snažna korelacija
0.8 – 1.0	veoma snažna korelacija

Tabela 2. Rezultati deskriptivne statističke analize za parametre hemijskog sastava podzemnih voda i radioaktivnosti

Table 2. Results of descriptive statistical analysis for the parameters of the chemical composition of groundwater and radioactivity

	Sr.vredn.	Min	Max	Std.dev
pH	7.280	5.83	9.6	0.75
mg/L				
Ca	81.101	0.001	731.5	99.7
Mg	23.015	0.006	174.3	24.92
Na	383.311	0.23	1750	458.7
K	17.458	0.005	88.9	23.046
HCO ₃	1207.96	38.20	4739.7	1170.7
SO ₄	62.478	0.35	970	146.6
Cl	69.411	0.9	517.6	89.7
TDS	1773.161	58.96	6682	1684.7
Bq/L				
α	0.062	0.00067	1.33	0.161
β	0.632	0.01800	5.43	0.853
⁴⁰ K	0.463	0.00001	1.98	0.586
²²⁶ Ra	0.099	0.00008	2.56	0.292

Tabela 3. Rezultati testova normalnosti za analizirane parametre
Table 3. Results for test of normality

	Kolmogorov-Smirnov		Šapiro-Vilk	
	Statistika	Sig.	Statist.	Sig.
²²⁶ Ra	.368	.000	.342	.000
α	.351	.000	.370	.000
β	.239	.000	.694	.000
⁴⁰ K	.253	.000	.737	.000
pH	.093	.036	.948	.001
Ca	.209	.000	.637	.000
Mg	.178	.000	.746	.000
Na	.210	.000	.789	.000
K	.251	.000	.732	.000
HCO ₃	.211	.000	.828	.000
SO ₄	.335	.000	.384	.000
Cl	.234	.000	.721	.000
TDS	.182	.000	.827	.000

Na osnovu korelace analize, uočava se da najveći broj statistički značajnih korelacija postižu ukupna β aktivnost i ⁴⁰K, na osnovu čega se zaključuje da oba parametra mogu da zavise od pH vrednosti i osnovnog sastava podzemnih voda. Ukupna α aktivnost i koncentracija ²²⁶Ra nisu pokazale značajne statističke veze sa tipovima podzemnih voda. Negativne vrednosti koeficijenta korelacije su detektovane između ispitivanih varijabli i pH vrednosti, što ukazuje na inverznu koreacionu vezu ispitivanih parametara. Značajne vrednosti koreacionog koeficijenta r_s , pri nivou značajnosti $p < 0.05$ su označene (*) u Tabeli 4.

Tabela 4. Spearmanova koreaciona analiza
 ispitivanih hidrohemimskih parametara
Table 4. Spearman correlation analysis of
 hydrochemical parameters

	Tip vode	²²⁶ Ra	α	β	⁴⁰ K
pH	-0.14	-0.45*	-0.38*	-0.65*	-0.64*
Tip vode		-0.08	0.19	0.47*	0.44*
²²⁶ Ra			0.40*	0.33*	0.27*
α				0.55*	0.38*
β					0.76*

Tabela 5. Testiranje značajnosti razlika parametara radioaktivnosti u odnosu na tipove voda ($p < 0.05$)

Table 5. Mann-Whitney test statistics: parameters of radioactivity in relation to water types ($p < 0.05$)

	Suma	Suma	U	Z	p
α	1416.0	3634.0	821.0	-2.186*	0.028*
β	1052.0	3998.0	457.0	-4.835*	0.000*
⁴⁰ K	1101.0	3948.5	506.5	-4.475*	0.000*
²²⁶ Ra	1808.5	3241.5	1030.5	0.662	0.507
	5	5	5		

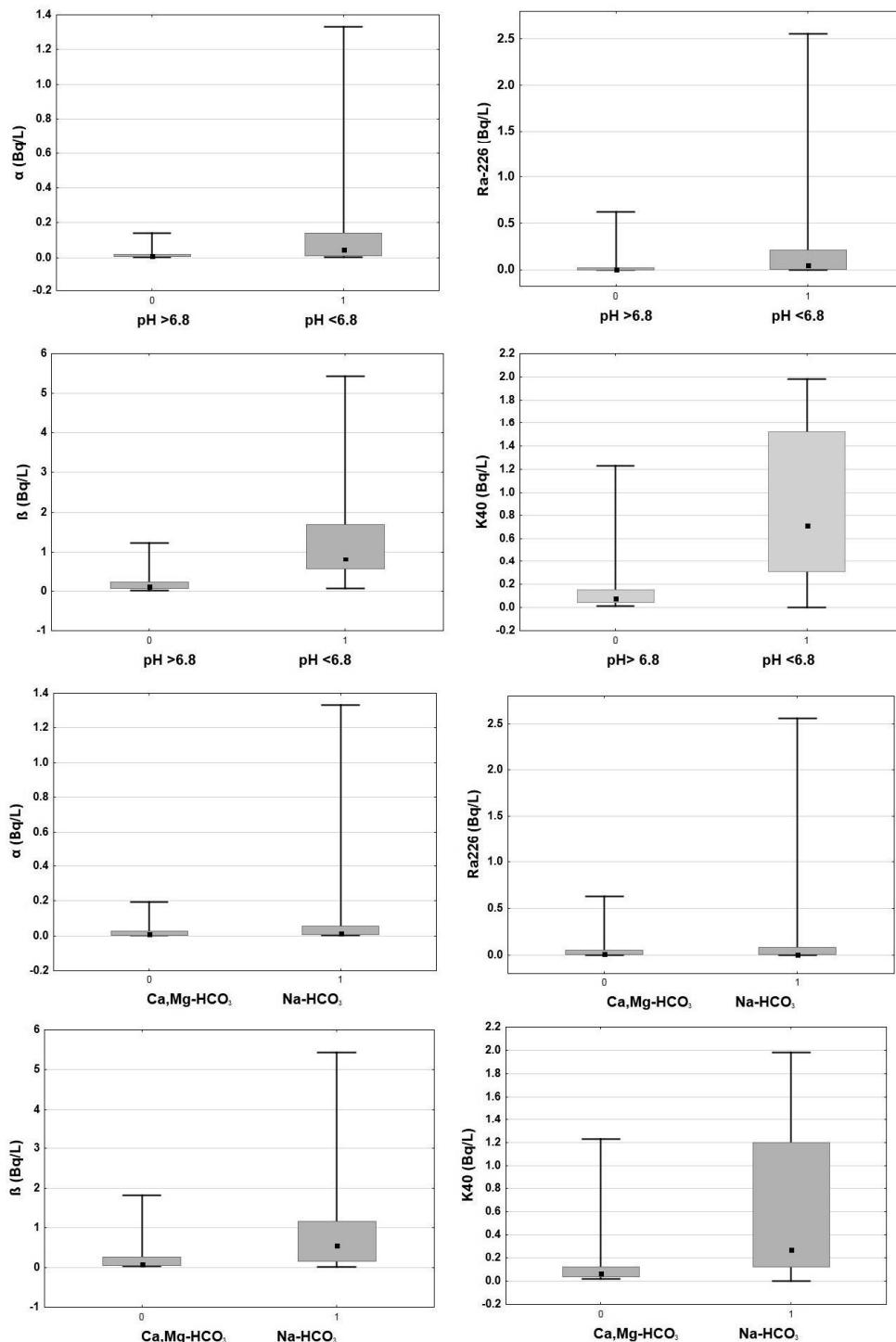
Rezultati Man-Vitni testa ukazuju na postojanje značajnih statističkih razlika u odnosu na tipove voda, kod ukupne α ($p = 0.028$) i β ($p = 0.000$) aktivnosti i koncentracije ⁴⁰K u podzemnim vodama ($p = 0.000$). Sadržaj ²²⁶Ra u vodi nije pokazao značajne statističke razlike prema tipovima podzemnih vodama ($p > 0.05$) (Tabela 5). Dok su svi parametri radioaktivnosti pokazali značajne statističke razlike u odnosu na pH vrednost ($p < 0.05$) (Tabela 6).

Tabela 6. Testiranje značajnosti razlika parametara radioaktivnosti u odnosu na pH vrednost podzemnih voda ($p < 0.05$)

Table 6. Mann-Whitney test statistics: parameters of radioactivity in relation to pH values ($p < 0.05$)

	Suma	Suma	U	Z	p
α	1052.0	3998.0	457.0	-4.835*	0.000*
β	1101.0	3948.5	506.5	-4.475*	0.000*
⁴⁰ K	1808.5	3241.5	1030.5	0.662	0.507
²²⁶ Ra	1416.0	3634.0	821.0	-2.186	0.028*

Box-plot (kutijasti) dijagrami se najčešće koriste za prikazivanje stepena asimetričnosti podataka i za određivanje ekstremnih vrednosti. Dijagram se sastoji od pravougaonika koji prikazuje podatke od prvog do gornjeg kvartila. Oznaka u pravougaoniku označava medijanu niza, donje i gornje horizontalne linije se nazivaju *whisker* („brkovi“). Konstruisani box-plot dijagrami ukazuju na razlike među izdvojenim grupama podzemnih voda, pri čemu se posebno ističu jasne razlike u grupama kada se radi o ukupnoj β aktivnosti i koncentraciji ⁴⁰K (Slika X).



Slika 1. Box-plot dijagrami ukupne α i β -aktivnosti i koncentracija ^{226}Ra i ^{40}K u odnosu na pH vrednost i tipove podzemnih voda
Figure 1. Box-plot diagrams of α and β -activity and concentrations of ^{226}Ra and ^{40}K in relation to the pH value and the groundwater types

U izdvojenom Na-HCO₃ tipovu podzemnih voda su registrovane statistički značajno povišene vrednosti ukupne α , β -aktivnosti i ^{40}K . Kada je u pitanju radionuklid ^{226}Ra nisu potvrđene značajne statističke razlike prema tipovima podzemnih voda, dok su u slabo kiselim vodama svi ispitivani parametri radioaktivnosti pokazali statistički značajno više vrednosti u odnosu na neutralne i bazne vode.

ZAKLJUČAK

Rezultati korelace analize radioaktivnosti i tipova voda su pokazali značajne statističke zavisnosti kada su u pitanju ^{40}K i β -aktivnost, a postupak utvrđivanja značajnosti razlika ispitivanih grupa je potvrdio značajno povišene vrednosti oba parametra u Na-HCO₃ tipu podzemnih voda. Osnovni hemijski proces koji uslovjava ovaj tip podzemnih voda je hidrolitičko razlaganje alumosilikata, i uglavnom je vezan za vode koje imaju poreklo iz magmatskih stena. U pogledu pH indeksa podzemnih voda, koreaciona analiza je dala statistički značajne korelace veze između svih parametara radioaktivnosti podzemnih voda i pH vrednosti, i to kao inverzne korelace veze. Iz navedenog se zaključuje da se u vodama sa nižom pH vrednošću nalaze povišene aktivnosti koncentracija ^{40}K i ^{226}Ra , a samim tim i ukupne α i β aktivnosti. Ovakvim rezultatima se implicira nastavak istraživanja radioaktivnosti podzemnih voda upravo u rejonima rasprostranjenja kiselih podzemnih voda, na što impliciraju i rezultati Man-Vitni testa kojim su potvrđene značajne statističke razlike radioaktivnih osobina kiselih u odnosu na neutralne i bazne vode. Ukupna α aktivnost i koncentracija ^{226}Ra nisu pokazale značajne statističke korelacije sa tipovima podzemnih voda, a takođe nisu potvrđene značajne statističke razlike između različitih tipova voda kada je u pitanju radionuklid ^{226}Ra . Ovakvi rezultati su u najvećoj meri posledica izuzetno migracionih osobina U, prvog člana radioaktivnog niza, emitera α -aktivnosti, što predstavlja svojevrstan izazov u nastavku istraživanja. Metodologija sprovedenog istraživanja mogla bi uspešno da se primenjuje u rešavanju različitih konkretnih problema u životnoj sredini, bilo da se radi o kvalitetu podzemnih voda ili o primeni hidrogeologije u različitim multidisciplinarnim istraživanjima.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru Projekta III 43004.

LITERATURA

- ĆUK M., PAPIĆ P., STOJKOVIĆ J., 2013: *Natural radioactivity of groundwater in Serbia*, Annales géologiques de la Péninsule Balkanique, 74, 63-70.
- ĆUK M., TODOROVIĆ M., PAPIĆ P., KOVACHEVIĆ J., NIKIĆ Z., 2015: *Hydrogeochemistry of Uranium in the Groundwaters of Serbia, in Uranium - Past and Future Challenges* (Merkel B.J., Arab A. eds). Springer International Publishing Switzerland, 769-776.
- FIELD A., 2005: *Discovering statistics using SPSS, second edition*. SAGE publications Ltd, London.
- HELSEL D.R., HIRSCH R.M., 2002: *Statistical Methods in Water Resources, Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation*, USGS.
- ISO 10703. Water Quality – Determination of the activity concentration of radionuclides by high resolution gamma-ray spectrometry, 1997 (ISO TC 147/WG4).
- ISO 9696. Water Quality – Measurement of Gross Alpha Activity in Non-saline Water-thick Source Method, 1992 (ISO/TC 147).
- ISO 9697. Water Quality – Measurement of Gross Beta Activity in Non-saline Water, 1992 (ISO/TC 147).
- LEHMAN A., 2005: *Jmp For Basic Univariate And Multivariate Statistics: A Step-by-step Guide*, Cary, NC: SAS Press.
- LOVE S.K., 1951: *Natural Radioactivity of Water*, Ind. Eng. Chem, 43 (7), 1541–1544.
- MANN H.B., WHITNEY D.R., 1947: On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other, Ann. Math. Statist, 18 (1), 50-60.
- MARINKOVIĆ G., 2007: *Hidrogeohemijske karakteristike ležišta urana Šumadije*, Magistarski rad, Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Beograd.
- MATTHESS G., 1982: *The properties of groundwater*, John Wiley & Sons, New York.
- MERKLE M., 2010: *Verovatnočna i statistika za inženjere i student tehnike*, Akadembska misao, Beograd.
- NAJAH A., EL-SHAFIE A., KARIM O.A., EL-SHAFIE A.H., 2012: *An augmented wavelet denoising technique with neuro-fuzzy inference system for water quality prediction*, International Journal of Innovative Computing, Information and Control 8(10B), 7055- 7082.
- PAPIĆ P., ĆUK M., STOJKOVIĆ J., TODOROVIĆ M., MILOSAVLJEVIĆ J., 2008–2011: *Report of the study: Radioactivity of Groundwater in the Republic of Serbia*, Ministry of Natural resources, Mining and Spatial Planning, Belgrade (in Serbian).
- SPEARMAN C., 1904: *The proof and measurement of association between two things*, American Journal of Psychology, 15, 72–101.
- TODOROVIĆ M., ŠTRBAČKI J., ĆUK M., ANDRIJAŠEVIĆ J., ŠIŠOVIĆ J., PAPIĆ P., 2015: *Mineral and Thermal Waters of Serbia: Multivariate Statistical Approach to Hydrochemical Characterization*. In: *Mineral and Thermal Waters of Southeastern Europe* (P. Papić, ed), Springer International Publishing, 81-95.
- TURHAN S., 2013: *Determination of natural radioactivity by gross alpha and beta measurements in ground water samples*, Water research, 47, 3103–3108.
- VESTERBACKA P., 2007: *Natural radioactivity in drinking water in Finland*, Boreal Environmental research, 12, 11–16.
- ZAR J. H., 1998: *Biostatistical Analysis*, Prentice Hall International, INC. New Jersey.