

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Marija M. Janković

**PRIMENA INDEKSA SIMETRIJE ZA
PRAĆENJE VREMENSKE PROMENE
KONCENTRACIJE TRITIJUMA U
VODAMA IZ ŽIVOTNE SREDINE**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Marija M. Janković

**SYMMETRICAL INDEX APPLICATION
FOR MONITORING TEMPORAL
CHANGES OF TRITIUM
CONCENTRATION IN THE WATERS OF
ENVIRONMENTAL**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013.

Mentori:

dr Ljubiša Ignjatović, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Dragana Todorović, viši naučni saradnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Članovi komisije:

dr Šćepan Miljanić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Nada Miljević, naučni savetnik
Institut za vodoprivredu "Jaroslav Černi", Beograd

Datum odbrane:

Ova disertacija urađena je u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine u Institutu za nuklearne nauke "Vinča".

Ovom prilikom bih želela da najiskrenije zahvalim svom mentoru, dr Dragani Todorović, na pomoći, poverenju i strpljenju tokom izrade ove disertacije.

Za sve korisne sugestije i pomoći u pisanju teze želim da se zahvalim mom mentoru prof. dr Ljubiši Ignjatoviću .

Prof. dr Šćepanu Miljaniću veliko hvala na pomoći tokom pisanja teze.

Dr Nadi Miljević puno hvala na stručnoj pomoći tokom pisanja teze kao i tokom svih prethodnih godina dok su trajali eksperimenti vezani za tezu.

Veliku zahvalnost dugujem mr Vojislavi Šipki koja me je uvela u problematiku vezanu za ovu disertaciju i nesebično mi prenosila svoje znanje.

Mojim koleginicama Jeleni Arsić i Radici Grujić se zahvaljujem na ogromnoj pomoći u eksperimentalnom radu.

Hvala i svim mojim dragim kolegama iz Zaštite na kolegijalnosti i drugarskoj atmosferi.

Mojoj porodici, mojim roditeljima, ocu Miodragu i majci Gordani kao i sestri Ireni, beskonačno hvala za podršku bez koje ne bih uspela sve što sam postigla u životu.

I na kraju, najveće hvala mom suprugu dr Bojanu Jankoviću, na svemu što je učinio za mene, za ogromnu stručnu pomoć tokom pisanja teze i nesebičnu podršku i ljubav.

Za pružanje bezuslovne ljubavi koju ne mogu opisati rečima dugujem najveću zahvalnost mojoj ćerki Jovani.

Marija Janković

Jovani i Bojanu

Naslov doktorske disertacije:

**PRIMENA INDEKSA SIMETRIJE ZA PRAĆENJE VREMENSKE PROMENE
KONCENTRACIJE TRITIJUMA U VODAMA IZ ŽIVOTNE SREDINE**

Rezime

Tritijum (^3H), radioaktivni izotop vodonika, koji je dospao u prirodu 60-tih godina veštačkim putem iz nuklearnih eksplozija i nuklearne industrije, povećao je prirodni sadržaj ovog radionuklida u atmosferi i u vodama iz životne sredine. Opasnost od zagađenja voda i potreba da se kontroliše stepen tog zagađenja bio je i danas je sve više jedan od najvećih razloga proučavanja količine i načina dolaženja ^3H u vode.

Padavine predstavljaju glavni put za eliminaciju tritijuma iz atmosfere, bilo da je stvoren prirodnim ili veštačkim putem. Putem padavina, tritijum dospeva u površinske vode. U Beogradu se, u Institutu za nuklearne nauke Vinča, od 1976. god. vrši ispitivanje sadržaja tritijuma u sakupljenim uzorcima padavina i površinskih voda. Zbog postojanja teškovodnih istraživačkih reaktora u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" kao potencijalnih emitera tritijuma, potrebno je pratiti distribuciju tritijuma u padavinama u samom Institutu, a takođe i na drugim referentnim meteorološkim stanicama (Zeleno Brdo i Usek). Usled moguće kontaminacije reka Save i Dunava tritijumom zbog niza nuklearnih elektrana na uzvodnim obalama ovih reka, važno je ispitivati njegov sadržaj, naročito zbog toga što se Beograd snabdeva vodom za piće iz Save i Dunava. Ispitivanje sadržaja tritijuma u potoku Mlaka, koji izvire u krugu Instituta Vinča je značajno, jer se potok uliva u Dunav (u Vinči), preko reke Bolečice. Potok protiče pored istraživačkog reaktora u Institutu Vinča, tako da može doći do kontaminacije Dunava.

U svim uzorcima voda koji su analizirani u ovoj doktorskoj disertaciji, praćena je vremenska promena koncentracije tritijuma u dugom vremenskom intervalu od 1985 – 2009. godine. S obzirom na činjenicu da se srednja koncentracija tritijuma u padavinama i u površinskim vodama na severnoj hemisferi kreće se od $0,6 \text{ Bq l}^{-1}$ do $1,19 \text{ Bq l}^{-1}$, svi uzorci su elektrolitički obogaćeni u cilju povećanja koncentracije i kao takvi su mereni na tečnom scintilacionom detektoru LKB Wallac 1219 RackBeta.

Određeni su parametri koji definišu sam proces elektrolize, separacioni faktor, parametar obogaćenja i faktor obogaćenja. Izračunati su mesečni i kvartalni sezonski indeksi koji ukazuju na pojavu maksimalnih i minimalnih vrednosti koncentracije tritijuma u godišnjim dobima.

Poznavanjem količine padavina i vrednosti koncentracija tritijuma na ispitivanim meteorološkim stanicama, može se predvideti depozicija tritijuma na zemljinu površinu. S obzirom na činjenicu da se uzorci voda u kojima se ispituje sadržaj tritijuma uzorkovani na različitim lokacijama, određivanjem linearnih koeficijenata korelacije (r), pokazana je direktna linearna povezanost, odnosno da su trendovi promene vrednosti koncentracije tritijuma sa vremenom isti.

Indeks simetrije kao matematički parametar je primenjen prvi put u ovom radu da utvrdi veličine koncentracije tritijuma u padavinama i površinskim vodama na različitim lokacijama. Dokazano je da je indeks simetrije dobar parametar koji može da opiše promene u vrednosti koncentracije tritijuma tokom vremena i da ne uzima u obzir fizičke parametre koji utiču na ove promene. Dobijeni rezultati za koncentraciju tritijuma u Savi i Dunavi upotrebljeni su za procenu faktora radijacionog rizika tj. za računanje godišnje efektivne doze usled unosa tritijuma ingestijom.

Ključne reči: tritijum, elektroliza, padavine, površinske vode, indeks simetrije

Naučna oblast: Fizička hemija

.

Uža naučna oblast: Fizička hemija životne sredine

TITLE

SYMMETRICAL INDEX APPLICATION FOR MONITORING TEMPORAL CHANGES OF TRITIUM CONCENTRATION IN THE WATERS OF ENVIRONMENTAL

Abstract:

Tritium (^3H), a radioactive isotope of hydrogen, which reached in the nature in the sixties, by nuclear explosions and nuclear industries, increased the natural abundance of this radionuclide in the atmosphere and in the water from the environment. The reason for studying the tritium content in natural waters is a risk of water pollution by this radionuclide.

Precipitation is the main route for the elimination of tritium from the atmosphere, whether it is natural origin or made artificially. Tritium enters in the surface water by precipitation. Environmental monitoring of tritium began, in a systematic way, in 1976 in the Institute of Nuclear Sciences "Vinča" in Belgrade, with sampling and measurements of precipitation and surface waters. Because of the existence of the heavy research reactors in the Institute as potential emitters of tritium, it is necessary to monitor the distribution of tritium in precipitation in the Institute, as well as at the other reference meteorological stations (Zeleno Brdo and Usek). Due to possible contamination of the Sava and Danube rivers by tritium because of a number of nuclear power plants on the banks of the river upstream, it is important to examine its contents, particularly since Belgrade is supplied with drinking water from the Sava and Danube. Investigation of tritium in the creek Mlaka, which starts within the Institute Vinča is significant to detect any unsuspected change in local discharge, because it flows along the heavy reactor boundary in the Institute into the Danube River (Vinča), across the river Bolečice.

In all samples of natural water that have been analyzed in this PhD thesis, distribution of tritium concentration was followed for the long-term time period (1985 – 2009). Given the fact that the concentration of tritium in natural water is low ($0,6 \text{ Bq l}^{-1}$ - $1,19 \text{ Bq l}^{-1}$), all samples were electrolytically enriched in order to increase the

concentration and, as such, were measured by liquid scintillation detector LKB Wallac 1219 RackBeta. The parameters that define the process of electrolysis, the separation factor, enrichment parameter and enrichment factor were determined. The seasonal variations of ^3H could also be analyzed by seasonal indices. Monthly and quarterly seasonal indices were calculated and they indicate the occurrence of the maximum and minimum values of tritium concentration in the season.

Based on the amount of precipitation and the concentration of tritium at the examined meteorological stations, one can predict the tritium deposition to the earth's surface. Since the water samples were taken at different locations, determining linear correlation coefficients (r), a direct linear relationship was shown, i.e. the trends change in tritium concentration with time were the same.

Symmetrical index as a mathematical parameter is applied the first time in this paper to identify the value of tritium concentrations in precipitation and surface waters at different locations. It has been shown that the symmetrical index is a good parameter which could describe the changes in the value of tritium concentrations over time and it does not take into account the physical parameters which influence on these changes. The obtained results for the concentration of tritium in the Danube and Sava rivers were used to assess the health risk and to calculate the annual effective dose due to tritium intake by ingestion.

Keywords: tritium, electrolysis, precipitation, surface waters, symmetrical index

Scientific Field: Physical Chemistry

Field of Academic Expertise: Environmental Physical Chemistry

SADRŽAJ

UVOD	1
CILJ	2
POGLAVLJE 1	3
OSOBI NE TRITIJUMA I NJEGOVIH JEDINJENJA	3
1.1. Fizičko-hemijske osobine tritijuma	3
1.2. Osobine jedinjenja tritijuma	4
1.3. Nuklearne reakcije u kojima se stvara tritijum	5
1.4. Prirodni izvori i raspodela ^3H na Zemlji	6
1.5. Veštački izvori tritijuma	8
1.5.1. Poreklo tritijuma u Institutu za nuklearne nauke Vinča	9
1.6. Tritijum u padavinama i površinskim vodama	10
POGLAVLJE 2	12
PRIMENJENE METODE	12
2.1. Separacioni faktor, faktor obogaćenja i parametar obogaćenja	12
2.2. Sezonski indeksi	17
2.3. Depozicija tritijuma na Zemljinu površinu	18
2.4. Primena teorije korelacije u obradi rezultata merenja	18
2.5. Indeks simetrije diferencijalnih koncentracionih krivih	19
2.6. Procena efektivne doze	22
POGLAVLJE 3	25
EKSPERIMENTALNI DEO	25
3.1. Mesta uzorkovanja	25
3.2. Elektroliza	27
3.3. Normalizacija krajnje zapremine uzorka	31
3.4. Gubitak tritijuma pri elektrolizi	33
3.5. Tečni scintilacioni brojači	34
3.5.1. Scintilacioni procesi	37

3.5.2. Efekat gašenja	37
3.5.3. Karakteristike tečnih scintilacionih detektora	37
3.6. Izračunavanje koncentracije tritijuma u uzorcima voda	40
POGLAVLJE 4	41
REZULTATI I DISKUSIJA	41
4.1. Faktor obogaćenja i parameter obogaćenja	41
4.2. Tritijum u padavinama u Beogradu	42
4.2.1. Sezonski indeksi	50
4.2.2. Depozicija tritijuma	53
4.2.3. Indeks simetrije	59
4.3. Tritijum u površinskim vodama u Beogradu	64
4.3.1. Sezonski indeksi	72
4.3.2. Indeks simetrije	73
4.3.3. Procena efektivne doze	78
ZAKLJUČAK	80
PRILOG A	83
LITERATURA	87
BIOGRAFIJA	
BIBLIOGRAFIJA	

UVOD

Tritijum (^3H) je radioaktivni izotop vodonika sa vremenom poluraspada od 12,32 god. [1] i sa maksimalnom energijom beta zračenja od 18 keV (srednja vrednost energije je 5,7 keV). Vodonik je najrasprostranjeniji element u Svemiru, 90,79 %, dok je na Zemlji zastupljen sa 0,88 % [2]. Njegov izotop protijum (^1H) zastupljen je sa 99,985 %, deuterijum (^2H) sa 0,015 %, dok je tritijum zastupljen sa samo 10^{-16} % (i u Svemiru i na Zemlji).

Tritijum nastaje u prirodi prevashodno interakcijom sa kosmičkim zracima, dok je veća količina tritijuma prisutna u atmosferi i u celom hidrološkom ciklusu antropogenog porekla, nastalog iz nuklearnih eksplozija od 1945 -1963. Koncentracija ovako nastalog tritijuma se stalno smanjuje, međutim i dalje predstavlja glavni izvor kontaminacije životne sredine ovim radioizotopom.

Jednom emitovan u atmosferu, tritijum prelazi u tritiranu vodenu paru čije se osobine umnogome ne razlikuju od atmosfere vodene pare i postaje deo hidrološkog ciklusa. Tritijum se iz atmosfere uklanja primarno procesima precipitacije, mada blizu mesta emisije deo tritirane vodene pare može da difunduje do tla i vegetacije gde se delimično apsorbuje. Kada se jednom deponuje u zemljište, tritijum se može infiltrirati u podzemne vode, postati deo površinskih voda ili dospeti nazad u atmosferu transpiracijom i isparavanjem.

Dugi niz godina nakon kontaminacije prouzrokovane nuklearnim probama, tritijum u prirodnim vodama mogao je da se meri niskofonskim tečnim scintilacionim detektorima bez prethodnog obogaćenja. Danas se koncentracija tritijuma smanjila sa 1000 - 2000 TU (TU – tritijumska jedinica, $1 \text{ TU} = 1 \text{ atom tritijuma po } 10^{18} \text{ atoma vodonika} = 0,11919 \pm 0,00021 \text{ Bq l}^{-1} \text{ vode}$) [3], koliko je bila 1962. god. do manje od 20 TU. Srednja koncentracija tritijuma u padavinama i u površinskim vodama na severnoj hemisferi kreće se od 5 TU ($0,6 \text{ Bq l}^{-1}$) do 10 TU ($1,19 \text{ Bq l}^{-1}$) [4]. Sa takvim današnjim nivoima koncentracija, pouzdana merenja tritijuma bez prethodnog obogaćivanja uzoraka, su teška čak i kada se merenja vrše na niskofonskim detektorima.

Monitoring tritijuma započet je na sistematski način u Laboratoriji za fiziku (današnji naziv Laboratorija za nuklearnu i plazma fiziku), a zatim nastavljen u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, u Institutu za nuklearne

nauke Vinča, 1976. god., uzorkovanjem i merenjem tritijuma u padavinama i površinskim vodama. Prema Službenom Glasniku RS 25/11 [5], tritijum spada u IV grupu radionuklida, tj. u grupu radionuklida niske radiotoksičnosti. Materijal koji sadrži tritijum smatra se radioaktivnim materijalom ako je specifična aktivnost veća od $7,7 \times 10^7 \text{ Bq kg}^{-1}$. Tritirana voda može zameniti vodu u živim ćelijama (oko 70 % mekog tkiva u ljudskom telu je voda). Kada se jednom nađe u živim ćelijama, tritijum može zameniti vodonik u organskim molekulima u telu. Stoga i pored niske radiotoksičnosti i njegove tendencije da se brzo izbaci iz organizma poput vode, njegovi efekti na zdravlje su izraženi jer prati metabolizam vodonika.

CILJ

U Srbiji je na osnovu pravilnika o monitoringu radioaktivnosti [6], obavezna redovna kontrola tritijuma u uzorcima padavina i površinskih voda. Cilj disertacije je da se na osnovu merenja koncentracije tritijuma u vodama iz životne sredine u dužem vremenskom periodu ustanovi zakonitost raspodele tritijuma i proceni nivo kontaminacije. Merenjem distribucije tritijuma u padavinama i površinskim vodama u Beogradu ustanovljeno je da je nivo tritijuma u okolini Instituta Vinča povišen. U cilju dobijanja fizički realnog parametra, koji bi pokazao postojanje povećane koncentracije tritijuma, na određenoj lokaciji gde je vršeno uzorkovanje voda u kojima je meren sadržaj tritijuma, uveden je matematički parametar, *indeks simetrije*, koji je po prvi put primenjen na razmatranje promene koncentracija radionuklida sa vremenom.

POGLAVLJE 1

OSOBINE TRITIJUMA I NJEGOVIH JEDINJENJA

1.1. Fizičko-hemijske osobine tritijuma

Element vodonik u prirodi se javlja u vidu tri izotopa (slika 1.1.): protijum, ^1H , 99,985 %, deuterijum, ^2H (ili D), 0,015 % i tritijum ^3H (ili T), 10^{-16} %. Izotopi protijum i deuterijum su stabilni, a tritijum je radioaktivan. Međutim postoje i dokazi o postojanju još dva, teža, izotopa vodonika, ^4H i ^5H [7] koji su veoma nestabilni: ^4H brzo prelazi u ^3H , emisijom neutrona, dok je ^5H betaradioaktivan sa vremenom poluraspada od 10^{-1} s i maksimalnom energijom većom od 15 MeV-a. S obzirom na stabilnost, tritijum se danas smatra jedinim radioaktivnim izotopom vodonika koji se nalazi u prirodi. U tabeli 1.1. date su mase izotopa vodonika [8], dok su u tabeli 1.2. date neke osnovne fizičko-hemijske karakteristike tritijuma [7,8].



Slika 1.1. Izotopi vodonika

Tabela 1.1. Mase izotopa vodonika

Izotop vodonika	Atomska težina [g]
Protijum	$1,008142 \pm 0,000003$
Deuterijum	$2,014735 \pm 0,000006$
Tritijum	$3,016997 \pm 0,000011$

Tabela 1.2. Pregled fizičko-hemijskih osobina tritijuma

Tip raspada	β^- (100 %)
Vreme poluraspada [god.]*	12,32
Konstanta raspada [god. ⁻¹]	$5,6 \times 10^{-2}$
Energija zračenja [keV]	maksimalna 18 srednja 5,7
Maksimalni domet u vazduhu [mm]	5,7
u vodi [μm]	6
u tkivu [μm]	6,5
Kritična temperatura [K]	40,6
Temperatura trojne tačke [K]	20,5
Tačka ključanja [K]	24,9

1.2. Osobine jedinjenja tritijuma

Pod normalnim uslovima element vodonik postoji kao dvoatomni molekul. Zbog prirodne smeše izotopa, postoje molekuli H₂, D₂, T₂, HD, HT i DT. Tritijum, kao izotop, u molekulu vodonika, prati sve hemijske reakcije vodonika i nalazi se u svim jedinjenjima u kojima je zastupljen i vodonik. Ipak, relativno velika razlika u masama između izotopa ¹H i ³H čini izotopske efekte značajnim. Tritijum se u prirodi nalazi u sastavu vode, metana, organskih jedinjenja biljnog i životinjskog porekla. S obzirom na rasprostranjenost vode u prirodi i na njen značaj u metabolizmu živoga sveta, najznačajnije jedinjenje tritijuma je voda, tj. molekul HTO. Tritirana vodena para, HTO, formira se vrlo brzo po pojavi tritijuma u atmosferi. Ona nastaje izotopskom izmenom :



Konstanta ravnoteže za ovu reakciju je $K = 6$ na $T = 25$ °C. Termodinamičke karakteristike molekula vode različitog izotopskog sastava date su u tabeli 1.3. [8].

*Eksperimentalno određene vrednosti vremena poluraspada tritijuma publikovane su u časopisima u periodu od 1936. do 2000. god. i iznosile su od 0,41 do 31 godine [1].

Tabela 1.3. Termodinamičke karakteristike molekula vode različitog izotopskog sastava

	HTO	H₂O	D₂O	T₂O
Tačka ključanja [°C]	100,76	100,00	101,42	101,51
Temperatura trojne tačke [°C]	2,25	0,01	3,82	4,49
Pritisak trojne tačke [Pa]	630,5	609,1	667,7	647,7
Toplota isparavanja na tački ključanja [kJ mol ⁻¹]	41,5	40,7	41,4	42,3
Entropija na 298,16 K [J K ⁻¹]	74,9	70,13	79,13	79,55

1.3. Nuklearne reakcije u kojima se stvara tritijum

Oliphant, Harteck i Rutherford [9] su prvi detektovali tritium koji je nastao u nuklearnoj reakciji deuterijuma sa deuteronom:



Chadwick i Goldhaber [10] su dobili tritijum neutronske ozračivanjem ⁶Li na osnovu reakcije:



koja je veoma značajna za dobijanje ³H u termonuklearne svrhe.

Isti autori su našli da se i neutronske ozračivanjem ¹⁰B i ¹¹B proizvodi ³H [10]:



Cornog i Libby [11] su proučavali nastajanje tritijuma u atmosferi pod dejstvom visokoenergetskih neutrona iz kosmičkog zračenja na jezgra azota:





O'Neal i Golhaber [12] su pronašli da se tritijum proizvodi bombardovanjem berilijuma deutronima:



Takođe, tritijum se može dobiti interakcijom deuterona sa bakrom, srebrom, antimonom i drugim elementima [13]. U nuklearnim posrojenjima tritijum nastaje neutronske ozračivanjem deuterijuma [14]:



kao i fisijom nuklearnog goriva [15].

1.4. Prirodni izvori i raspodela ^3H na Zemlji

Atmosfera se sastoji najvećim delom od azota, 78 %, kiseonika, 20,9 %, argona 0,934 % i ugljendioksida 0,033 %. Zavisno od temperature podeljena je na troposferu, stratosferu, mezosferu, termosferu i egzosferu i na međuslojeve tropopauzu, stratopauzu, mezopauzu i termopauzu. Troposfera je najniži i najgušći sloj atmosfere, a proteže se od površine Zemlje do tropopauze. U troposferi je značajna karakteristika stalan pad temperature s porastom visine, u proseku 0,65 °C na 100 m visine. Temperature su na gornjoj granici troposfere vrlo niske (iznad polova -40 °C, a iznad ekvatora -80 °C). Visina troposfere varira od 7 do 10 km iznad polova, preko 11-14 km iznad umerenih geografskih širina do 18-20 km iznad ekvatora (dakle, visina raste od polova prema ekvatoru). Tropopauza je relativno tanak međusloj između troposfere i stratosfere. Stratosfera je sloj koji se vertikalno proteže od tropopauze do visina od 50 do 55 km. Donji deo stratosfere (do približno 30-35 km visine) naziva se još i hladna stratosfera. U njoj je temperatura niska i neznatno se menja s porastom visine (ovaj sloj je izoterman). Gornji sloj stratosfere je topla stratosfera [16].

U gornjim slojevima atmosfere - stratosferi dolazi do reakcije brzih neutrona, protona i deuterona iz kosmičkog zračenja sa molekulima u vazduhu, prvenstveno azota.

Na taj način nastaju kosmogeni radionuklidi, među kojima i tritijum (po jednačini 1.6). Procenjene vrednosti brzine nastajanja tritijuma dejstvom kosmičkih zraka kreću se od 0.1 – 1,3 atoma $^3\text{H cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ [17]. U maloj količini (oko 10^{-6} atoma $^3\text{H cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) tritijum se stvara i sporim neutronske reakcijama sa ^6Li [18]. Takođe, procenjuje se i da na Zemlju stiže 0.4 atoma $^3\text{H cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ nastalih erupcijama na Suncu. Ravnotežna količina ^3H u atmosferi dobijena na ovaj način procenjuje se na oko 2.65 kg, ili oko 9.6×10^{17} Bq [19].

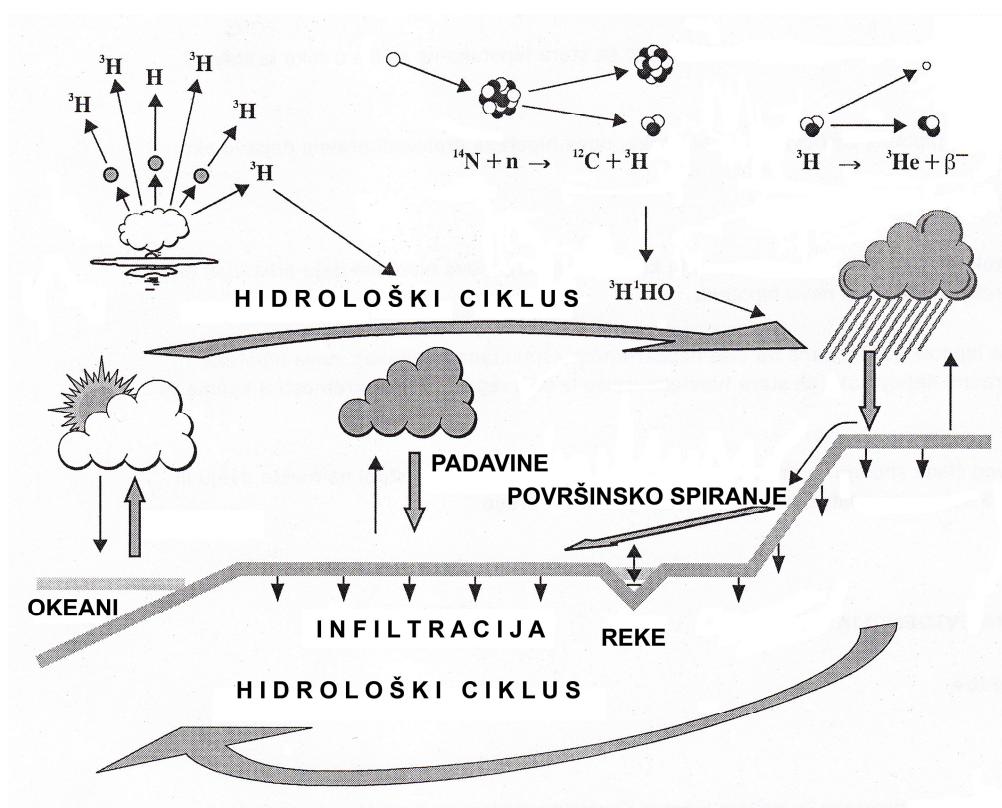
Tritijum se na Zemlji i u atmosferi nalazi u raznim hemijskim oblicima (voda, molekularni vodonik, metan i dr.). 0.2 % tritijuma se nalazi u gasnom obliku kao vodonik, 0.1 % kao vodena para, a preko 99 % kao HTO od čega je oko 90 % u hidrosferi, prvenstveno u morima (tabela 1.4). Nivo tritijuma prisutan u atmosferi je 10^3 do 10^4 puta veći od njegove koncentracije u padavinama, iako je količina gasnog vodonika u atmosferi 10^4 puta manja od prosečne količine vodene pare [17].

Prirodni tritijum koji nastaje u stratosferi, dospeva na površinu Zemlje. Tritijum nastao termonuklearnim eksplozijama u atmosferi, dospeo je, kao i većina radioaktivnog materijala, u stratosferu i odatle se raspodeljuje kao prirodni sa HTO kao najverovatnijim hemijskim oblikom. Srednje vreme zadržavanja tritijuma u stratosferi procenjuje se na jednu do pet godina [20]. Iz stratosfere tritijum ulazi u troposferu uglavnom na srednjim geografskim širinama sa maksimumom u proleće. Vreme boravka tritijuma u troposferi procenjuje se na 21 – 40 dana. U nižim slojevima troposfere tritijum se meša sa vodenom parom, a odatle sa padavinama dospeva na površinu Zemlje.

Taloženje tritijuma iznad kontinenata i okeana je različito. Prvo, godišnje padavine iznad okeana su veće, i drugo vodena para iz vazduha se direktno izmenjuje sa morskom vodom. Sa površine zemlje tritijum odlazi na više načina: isparavanjem koje je veliko u letnjim mesecima, infiltracijom vode u tle, što je sporije. 37 % od ukupnih godišnjih padavina gubi se oticanjem i podzemnim tokovima, a 63 % evapotranspiracijom vlage u atmosferu. Na slici 1.2. prikazana je raspodela tritijuma u hidrološkom ciklusu.

Tabela 1.4. Raspodela ^3H u prirodi [20]

Raspodela ^3H		%
Hidrosfera		~ 90
	Vodena para	0,1
Troposfera	Molekul vodonika	0,02 – 0.2
	Metan	< 0,04
Stratosfera	Voda	~ 10
	Molekul vodonika	0,004 – 0,007



Slika 1.2. Raspodela tritijuma u hidrološkom ciklusu [20]

1.5. Veštački izvori tritijuma

Količine tritijuma koje dospevaju u atmosferu kao proizvod ljudske delatnosti potiču od: energetskih nuklearnih reaktora, proizvodnje nuklearnog oružja, atmosferskih i podzemnih nuklearnih eksplozija, postrojenja za proizvodnju teške vode i tritijuma, postrojenja za separaciju tritijuma.

Prva nuklearna eksplozija izvršena je 16. jula 1945. god. u Novom Meksiku. Narednih godina nastavlja se vršenje proba sa nuklearnim eksplozijama tako da je od 1945. do 1980. god. u severnoj hemisferi izvršeno 352 eksplozije od ukupno 809. Kao posledica nuklearnih proba u atmosferu su dospeli različiti radionuklidi, među kojima je i tritijum [21]. Ukupna količina tritijuma ubačena na ovakav način u atmosferu do 1963. god. bila je 185 – 240 puta veća od prirodno nastalog tritijuma, tj. procenjuje se da je ta količina bila 1.7×10^{20} Bq [20]. Tritijum koji nastaje u nuklearnim eksplozijama se skoro potpuno konvertuje u tritiranu vodu (HTO) po jednačini:



koja se zatim meša sa vodom iz životne sredine.

Nuklearna postrojenja koja emituju tritijum u životnu sredinu su nuklearne elektrane, postrojenja za proizvodnju nuklearnog goriva i postrojenja za proizvodnju tritijuma. Emisija iz lakovodnih nuklearnih reaktora je neuporedivo manja nego iz postrojenja za preradu nuklearnog goriva. U teškovodnim reaktorima neutronska aktivacija deuterijuma je glavni izvor tritijuma. Tritijum oslobođen iz nuklearnog reaktora najčešće se javlja u formi vodoničnog gasa, vode ili ugljovodonika. Gasovite forme se emituju u atmosferu iz dimnjaka, a tečne forme kroz vodovodne cevi u reke i mora.

1.5.1. Poreklo tritijuma u Institutu za nuklearne nauke Vinča

U Institutu za nuklearne nauke "Vinča", u Beogradu, nalaze se dva istraživačka reaktora, RA i RB, koji predstavljaju glavni izvor tritijuma u okruženju. Istraživački reaktor RA je teškovodni reaktor, koji je radio od 1959. do 1986. god., sa nominalnom snagom od 6,5 MW. Srednji fluks neutrona iznosio je $2,9 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, a reaktor je proizvodio energiju od 19098 MWh godišnje [22]. Kao gorivo korišćen je nisko obogaćeni metalni uranijum (obogaćen sa 2 % ^{235}U). Teška voda (5,3 tone) korišćena je i kao moderator i kao tečnost za hlađenje i imala je koncentraciju tritijuma od oko 0,2 TBq l⁻¹. Sekundarni rashladni sistem koristio je vodu iz Dunava posredstvom izmenjivača toplote. U aprilu 1986. god. reaktor RA je stavljen van pogona, a od 1987.

god. vršena je redovna kontrola goriva od strane Međunarodne Agencije za Atomsku Energiju (MAAE), IAEA (International Atomic Energy Agency). Za vreme intervencija, koje podrazumevaju otvaranje poklopca reaktora, postoji mogućnost da dođe do ispuštanja tritijuma u obliku vodene pare u okolinu zbog rada sistema za ventilaciju u hali reaktora [23-25]. Teška voda je drenirana i odložena u rezervoare 1987. god.

Istraživački reaktor RB je termički nuklearni reaktor sa teškom vodom kao moderatorom i uranijumskim gorivom različitog obogaćenja. On radi od 1958. god. i daje ukupnu fisionu energiju od oko 16 kWh [26], uglavnom u istraživačke svrhe, mada poslednjih nekoliko godina nije u funkciji.

1.6. Tritijum u padavinama i površinskim vodama

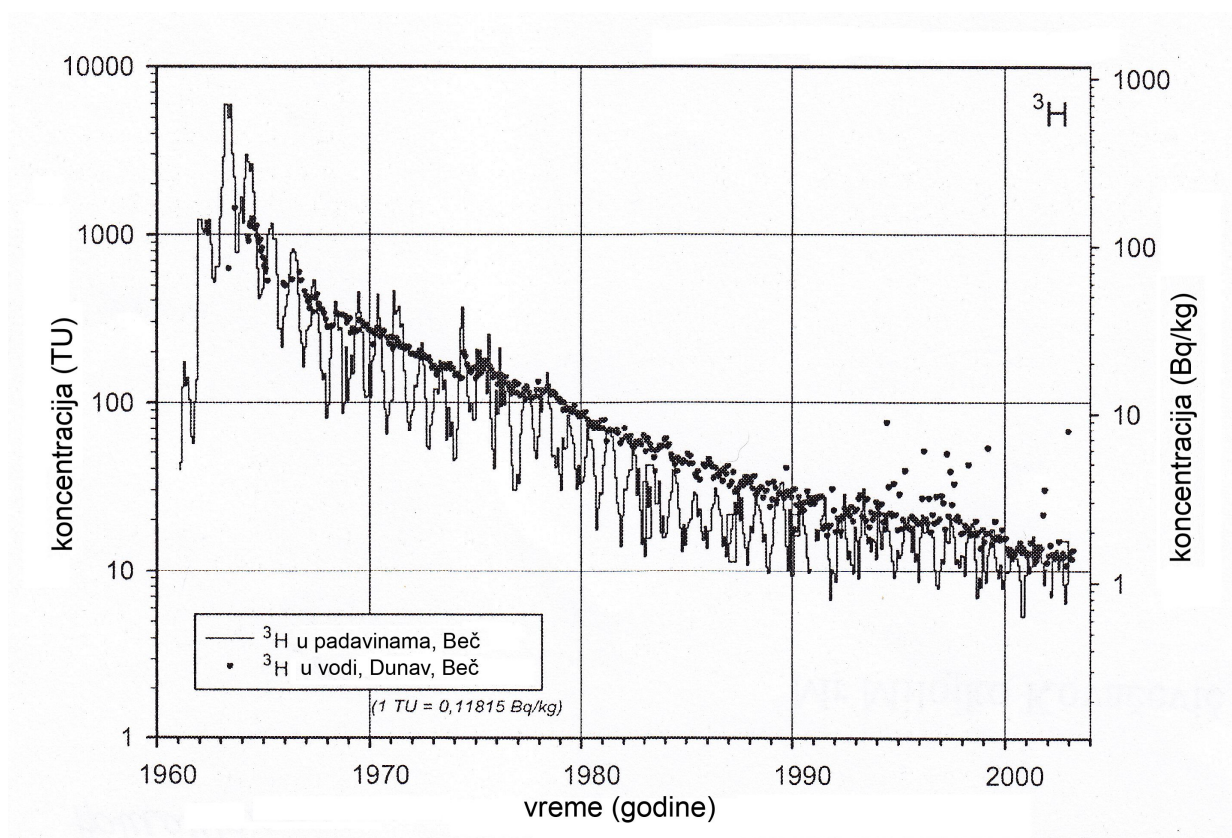
Nakon što se formiraju u stratosferi, atomi tritijuma imaju veliku kinetičku energiju. Na pritisku koji je niži od atmosferskog, reaguju sa kiseonikom stvarajući stabilan radikal HO_2 [8]. Ovaj radikal potom reaguje sa ozonom, O_3 , prateći fotohemijску reakciju dekompozicije TO_2 do HTO. Kada se na ovakav način tritijum jednom ugradi u molekul vode, onda pada na površinu Zemlje putem kiše ili snega ulazeći tako u prirodan hidrološki ciklus.

Koncentracije tritijuma u padavinama u toku godine variraju sezonski pokazujući maksimum u kasno proleće i leto, a minimum u zimu. Ovakav sezonski efekat ukazuje na to da je tritijum stratosferskog porekla [27].

Na slici 1.3. prikazane su vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama i Dunavu, za Beč, Austrija, za period 1961 – 2003. god [28]. Usled intenzivnih nuklearnih eksplozija 1963 – 1964. god. vrednosti koncentracije tritijuma su bile veće što se i uočava na Slici 1.3. Sa slike se može videti da koncentracija opada, nakon 1964. god., i u padavinama i u Dunavu. Takođe se može videti da nije bilo znatnog povećanja sadržaja tritijuma nakon nuklearnog akcidenta na reaktoru u Černobilju 1986.god. Nešto veće vrednosti koncentracije zapažaju se u Dunavu nakon 1989. god. posle otvaranja nove nuklearne elektrane u Češkoj.

Sadržaj tritijuma znatno varira i u zavisnosti od geografskog položaja mesta. Najniže vrednosti nalaze se u primorskim mestima i na okeanskim stanicama, jer se okean

ponaša kao veliki apsorber HTO. Niske vrednosti sreću se u ekvatorskim oblastima i na južnoj hemisferi i to kao posledica nekoliko faktora. Prvo, najveće količine ^3H zbog stratosferskih cirkulacija dospevaju u severnu hemisferu. Veći odnos okeanske površine u južnoj hemisferi i visok pritisak pare u ekvatorskim oblastima razblažuju ^3H . Koncentracija ^3H u južnoj hemisferi je oko 1/10 iznosa u severnoj [29].



Slika 1.3. Koncentracija ^3H u padavinama i Dunavu u Beču, Austrija [28]

POGLAVLJE 2

PRIMENJENE METODE

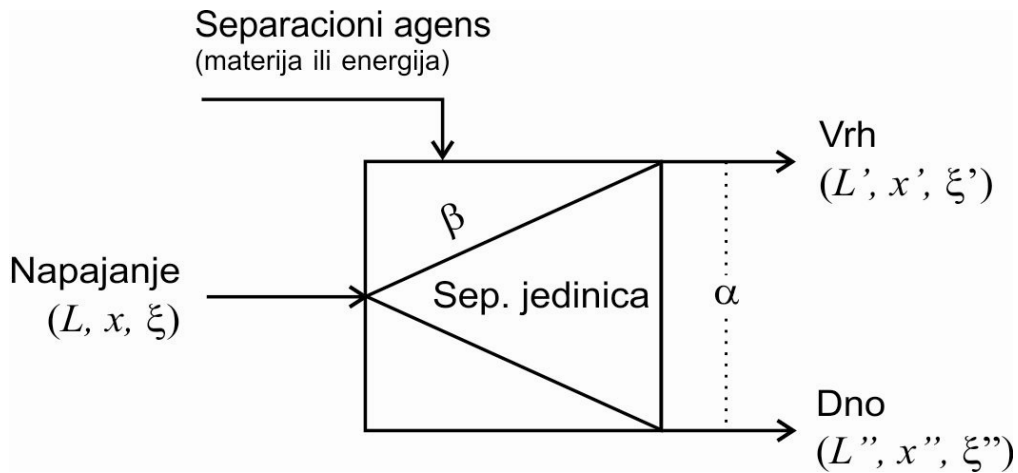
Postoji više metoda za određivanje radioaktivnosti uzoraka iz životne sredine (voda, vazduh, zemljište, rastinje, hrana itd.). U svetu, danas se koriste integralne i selektivne metode. Integralnim metodama određuje se ukupna alfa i beta aktivnost u uzorcima, ali se ne može odrediti doprinos pojedinačnih radionuklida ukupnoj aktivnosti. Da bi se odredio sadržaj pojedinačnih radionuklida koriste se specifična merenja, spektrometrija alfa i gama emitera, radiohemijaska određivanja kao i određivanje beta emitera (tritijum). Ukoliko se sadržaj pojedinačnih radionuklida određuje specifičnim merenjima, uzorak zahteva posebnu pripremu (mineralizacija, uparavanje, radiohemijske metode separacije) zavisno od prirode radionuklida čija se koncentracija određuje.

U ovoj disertaciji za određivanje koncentracije tritijuma u vodama iz životne sredine, uzorci su prvo elektrolitički obogaćeni, a potom mereni na tečnom scintilacionom detektoru. Postoje određeni parametri koji definišu sam proces elektrolize, a koji će biti opisani u ovom poglavlju. Takođe, u ovom poglavlju su opisane metode kao što su određivanje sezonskih indeksa, zatim depozicija tritijuma na Zemljinu površinu, određivanje linearnih koeficijenata korelacije, indeksa simetrije i procena efektivne doze.

2.1. Separacioni faktor, faktor obogaćenja i parametar obogaćenja

Danas su potrebe za čistim izotopima ili obogaćenim prirodnim smešama velike u skoro svim oblastima (nuklearna energetika, medicina, hemija itd.). Izotopi se iz smeša izdvajaju metodama separacije koje se baziraju na izotopskim efektima, tj. razlikama u fizičkim ili hemijskim svojstvima. S tim u vezi može se napraviti i gruba podela metoda separacije na fizičke, gde se razdvajanje ostvaruje primenom fizičkih polja (elektromagnetni, difuzioni i sl. operatori), i hemijske, koje se baziraju na hemijskim transformacijama materijala koji se procesira (hemijaska izmena, elektroliza, destilacija itd.) [2].

Pod separacionom jedinicom podrazumeva se element separacionog uređaja u kojem se ostvaruje sam akt separacije. Na primer, jedna elektrolitička ćelija predstavlja separacionu jedinicu. Na slici 2.1 dat je shematski prikaz separacione jedinice.



Slika 2.1. Shematski prikaz separacione jedinice: L – brzina protoka, x – atomske (molske) frakcije izotopa, ξ – odnosi obilnosti [2].

Oznake α i β na slici 2.1. predstavljaju separacione faktore. Separacioni faktor je parametar koji karakteriše efikasnost postupka razdvajanja izotopa u jednostepenom procesu i definiše se kao količnik odnosa obilnosti izotopa u toku na vrhu i u toku na dnu jedinice, tj:

$$\alpha = \frac{x'}{1-x'} \div \frac{x''}{1-x''} \quad (2.1)$$

On ne zavisi od izotopskog sastava za većinu procesa razdvajanja i najvažnija je karakteristika posmatrane metode.

Vršni separacioni faktor se definiše analogno kao odnos vrha i napajanja. Podesan je za izražavanje efikasnosti višestepenog razdvajanja:

$$\beta = \frac{x'}{1-x'} \div \frac{x}{1-x} \quad (2.2)$$

Osnova obogaćivanja tritijuma u uzorcima vode elektrolizom leži u izotopskom efektu: procesu frakcionisanja izotopa vodonika. Kod elektrolize vode sadržaj deuterijuma odnosno tritijuma izdvojenog na katodi znatno je manji od sadržaja u void, te se na taj način, ako je elektroliza kontinualna, voda progresivno obogaćuje. U jednom momentu i sadržaj deuterijuma odnosno tritijuma u izdvojenom vodoniku će prevazići koncentraciju u void na početku elektrolize. [2] Svako razmatranje procesa izotopske razmene, bez obzira na koji način se frakcionacija vrši, počinje od zakona o dejstvu masa za proces ravnotežne razmene izotopa vodonika i može se predstaviti opštim relacijama [30]:



za deuterijum i tritijum redom. Odnos promene koncentracije ova dva izotopa u toku izotopskog frakcionisanja definiše se kao međusobni odnos koncentracija tih izotopa pre i posle frakcionisanja, pa se separacioni faktor definisan jednačinom (2.1) može prepisati u obliku:

$$\alpha_{2H} = \frac{[{}^2\text{HX}/{}^1\text{HX}]}{[{}^2\text{HY}/{}^1\text{HY}]} \quad \text{za deuterijum} \quad (2.5)$$

$$\alpha_{3H} = \frac{[{}^3\text{HX}/{}^1\text{HX}]}{[{}^3\text{HY}/{}^1\text{HY}]} \quad \text{za tritijum} \quad (2.6)$$

Veličina separacionih faktora određena je masom izotopa koji su u pitanju, temperaturom na kojoj se proces odvija kao i samog načina na koji se proces izotopske frakcionacije vrši. Nemoguće je teorijski predvideti vrednost za separacione faktore. Njihove vrednosti se menjaju u toku samog procesa, ali im je međusobni odnos konstantan, za bilo koji način odvijanja procesa izotopske frakcionacije. Osnovna relacija za proces izotopske frakcionacije je definisana jednačinom:

$$\frac{dN_{1H}}{N_{1H}} = \alpha_{2H} \frac{dN_{2H}}{N_{2H}} = \alpha_{3H} \frac{dN_{3H}}{N_{3H}} \quad (2.7)$$

gde su N_{1H} , N_{2H} i N_{3H} brojevi molekula protijuma, deuterijuma i tritijuma, u uzorku od V ml vode. Integraljenjem jednačine (2.7) za početne uslove koncentracije molekula $N_{1H}^0, N_{2H}^0, N_{3H}^0$ u početnoj zapremini, V_i , dobija se:

$$\log \frac{N_{1H}}{N_{1H}^0} = \alpha_{2H} \log \frac{N_{2H}}{N_{2H}^0} = \alpha_{3H} \log \frac{N_{3H}}{N_{3H}^0} \quad (2.8)$$

U uzorcima vode gde su koncentracije deuterijuma i tritijuma niske, tj. za uzorke gde je $N_{1H} \gg N_{2H} \gg N_{3H}$, odnos krajnje zapremine, V_f i početne zapremine, V_i , možemo pisati:

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{N_{1H}}{N_{1H}^0} \quad (2.9)$$

Zamenom jednačine (2.9) u jednačinu (2.8) dobijamo:

$$\log \frac{V_f}{V_i} = \alpha_{2H} \log \frac{N_{2H}}{N_{2H}^0} = \alpha_{3H} \log \frac{N_{3H}}{N_{3H}^0} \quad (2.10)$$

odnosno:

$$\frac{V_f}{V_i} = \left(\frac{N_{2H}}{N_{2H}^0} \right)^{\alpha_{2H}} = \left(\frac{N_{3H}}{N_{3H}^0} \right)^{\alpha_{3H}} \quad (2.11)$$

Ako sa N_{BE} označimo početnu koncentraciju tritijuma pre elektrolitičkog obogaćenja (BE - before enrichment), sa N_{SW} označimo koncentraciju tritijuma posle elektrolitičkog obogaćenja (SW – spike water), sa N_{DW} označimo mrtvu vodu (DW – dead water)– fon, tada dobijamo jednačinu koja predstavlja *faktor obogaćenja tritijuma za datu ćeliju*, Z_{IS} [31-33]:

$$Z_{IS} = \frac{N_{SW} - N_{DW}}{N_{BE} - N_{DW}} = \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\frac{\alpha_{3H} - 1}{\alpha_{3H}}} \quad (2.12)$$

Transformacijom jednačine (2.12) dobijamo jednačinu preko koje se može izračunati separacioni faktor α_{3H} :

$$\alpha_{3H} = \frac{\ln \frac{V_i}{V_f}}{\ln \frac{V_i}{V_f} - \ln \frac{N_{SW} - N_{DW}}{N_{BE} - N_{DW}}} \quad (2.13)$$

Separacioni faktor je važan parameter za procenu efikasnosti procesa obogaćivanja tritijuma. Zavisi od eksperimentalnih uslova, materijala elektrode, prirode elektrolita, jačine struje i temperature. Kao što je već napomenuto, nemoguće je teorijski predvideti vrednost za separacione faktore, tako da su mnogi autori nastojali da eksperimentalnim putem utvrde vrednosti. Bigeleisen [34] je dao vrednost $\log \alpha_{3H} / \log \alpha_{2H} = 1,4$, dok su Ostlund and Werner [35] predložili 1.369 za $\log \alpha_{3H} / \log \alpha_{2H}$.

Parametar obogaćenja, P , definisan je jednačinom (2.14) [36]:

$$P = \frac{F (V_i - V_f) \ln Z_{IS}}{Q \ln \frac{V_i}{V_f}} \quad (2.14)$$

gde F proizilazi iz Faradejeve konstante ($2,975 \text{ Ah g}^{-1}$) broj amperčasova neophodan za elektrolizu 1 g vode, Q – broj amper časova za datu elektrolizu (Ah), V_i , V_f i Z_{IS} imaju isto značenje kao i u prethodnim jednačinama. U odsustvu isparenja faktor $F(V_i-V_f)/Q$, je jednak jedinici. Međutim, zbog određenih isparavanja tokom elektrolize, ovaj faktor je manji od jedinice.

Faktor obogaćenja tritijuma, Z_I , definisan je jednačinom (2.15):

$$Z_I = \exp\left(\frac{PQ}{(V_i - V_f)F} \ln \frac{V_i}{V_f}\right) \quad (2.15)$$

Određivanje merne nesigurnosti za faktor obogaćenja tritijuma dato je u prilogu A.

2.2. Sezonski indeksi

Sezonske varijacije su dinamičke pojave koje su karakteristične po tome što se u određenim vremenskim razdobljima ponavljaju u isto doba i u istom pravcu. Dolaze do izražaja ako se pojava posmatra mesečno ili kvartalno. Da bi se ocenio stepen sezonskih varijacija uvodi se pojam sezonski indeks. Mesečni sezonski indeks predstavlja odnos srednje mesečne vrednosti koncentracije i ukupne srednje vrednosti koncentracije za ceo ispitivani period. Kvartalni sezonski indeks predstavlja odnos srednje mesečne vrednosti koncentracije za odgovarajuće godišnje doba i ukupne srednje vrednosti koncentracije za ceo ispitivani period [37].

Primenom sezonskih indeksa na vrednost koncentracije tritijuma u godišnjim dobima, može se uočiti pojava maksimalnih i minimalnih vrednosti koncentracije tritijuma.

2.3 Depozicija tritijuma na Zemljinu površinu

Kako je već opisano u poglavlju 1.4., prirodni tritijum primarno nastaje u stratosferi, dok je tritijum, nastao u termonuklearnim eksplozijama, dospeo u stratosferu kao i većina drugih radioizotopa čije je poreklo veštačko, i odatle se raspodeljuje kao i prirodni, sa HTO kao najverovatnijim hemijskim oblikom. Vreme boravka tritijuma u nižim slojevima troposfere procenjuje se na 21 – 40 dana [20]. Tu se meša sa vodenom parom, a onda putem padavina dospeva na površinu Zemlje.

Na osnovu količine padavina (1 m^{-2}) koje se beleže na meteorološkim stanicama i izmerenih vrednosti koncentracija tritijuma u njima (Bq l^{-1}) može se izračunati depozicija tritijuma na posmatranoj lokaciji (Bq m^{-2}).

2.4. Primena teorije korelacije u obradi rezultata merenja

Da bi se opisale funkcionalne veze između koncentracija pojedinih radionuklida kao i veze sa meteorološkim parametrima može se koristiti teorija korelacije.

Posmatrajmo dve slučajne promenljive x i y koje mogu biti u nekoj funkcionalnoj vezi. Niz podataka o koncentraciji radionuklida na jednoj lokaciji predstavlja jednu slučajnu promenljivu x , dok drugu slučajnu promenljivu, y , čini niz vrednosti koncentracija istog radionuklida na drugoj lokaciji. Između ove dve veličine može da se uspostavi linearna ili nelinearna veza, a takođe ona može biti pozitivna ili negativna. Korelacija između dveju slučajnih veličina može se opisati linearnim koeficijentom korelacije. Pri određivanju ovog koeficijenta polazi se od toga da se linearna veza dve slučajne promenljive opisuje linearnom funkcijom:

$$y = ax + b \quad (2.16)$$

Parametri krive a i b određuju se metodom najmanjih kvadrata. Linearni koeficijent korelacije određuje se po jednačini:

$$r_{xy} = \frac{\sum_i x_i y_i - (1/n) \sum_i x_i \sum_i y_i}{\sqrt{\left[\sum_i x_i^2 - (1/n) \left(\sum_i x_i \right)^2 \right] \left[\sum_i y_i^2 - (1/n) \left(\sum_i y_i \right)^2 \right]}} \quad (2.17)$$

gde su x_i, y_i elementi odgovarajućih skupova nezavisno promenljivih, n – broj elemenata skupa. Apsolutna vrednost linearnog koeficijenta korelacije, r_{xy} , je u intervalu (0 - 1) i ima vrednost 0 ako su promenljive x i y međusobno nezavisne, a vrednost ± 1 ako su međusobno linearno zavisne. Visoka korelacija postoji ako je apsolutna vrednost koeficijenta korelacije bliska 1, dok je niska korelaciona veza između promenljivih čiji je koeficijent korelacije blizak 0. Linearni koeficijent korelacije biće pozitivan ako povećanje vrednosti promenljive x prati povećanje vrednosti promenljive y , i obrnuto [38].

2.5. Indeks simetrije diferencijalnih koncentracionih krivih

Indeks simetrije ili *indeks oblika* (u oznaci n) predstavlja jedan od najvažnijih parametara krivih izraženih preko prvog izvoda *koncentracije* (C) po *vremenu* (t). Indeks simetrije je prvi put uveden od strane Kissinger-a [39], u cilju kinetičke analize termički aktiviranih procesa, koji su praćeni eksperimentalnim snimanjem termooanalitičkih krivih, na konstantnoj temperaturi (izotermni uslovi) ili konstantnoj brzini zagrevanja (neizotermni uslovi) [40]. Prema Málek-u [41], *indeks simetrije* krive sa koncentracionim profilom (kriva koja je predstavljena kao koncentracija (sa dimenzijama ili bez dimenzija (normirana)) u funkciji vremena) se može definisati kao apsolutni odnos nagiba tangenti na prvi izvod po vremenu krive $C = f(t)$, u prevojnim (infleksionim) tačkama. U opštem obliku, n se može analitički predstaviti jednačinom (2.18) [41,42]:

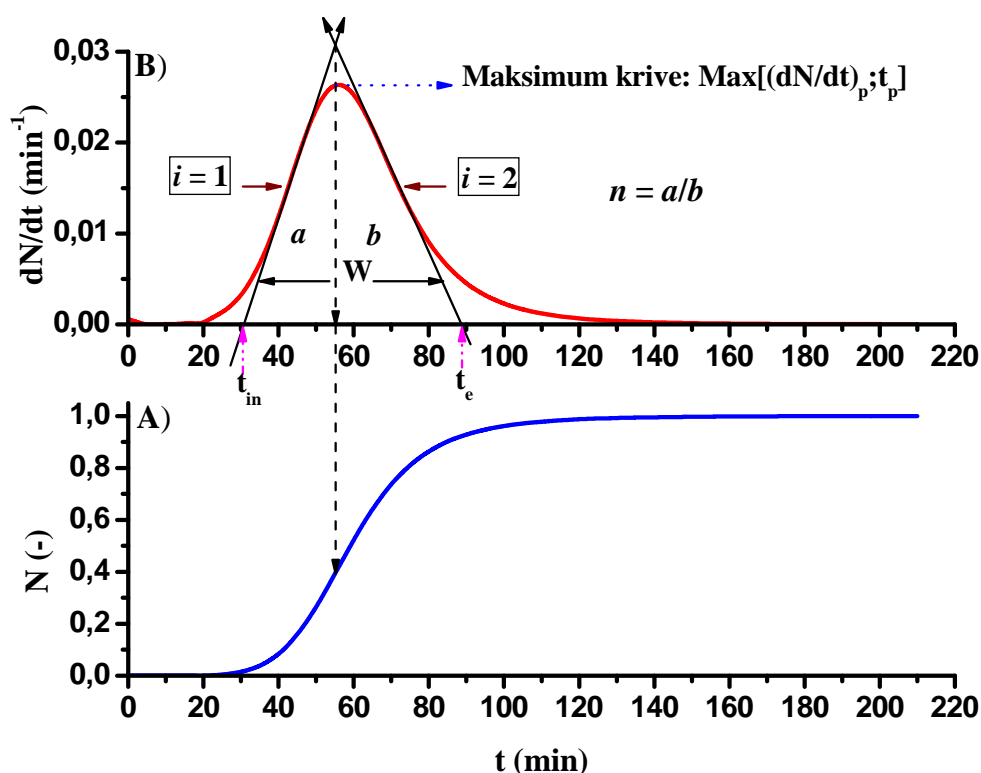
$$n = \frac{\left(\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} \right)_{i=1}}{\left(\frac{\partial^2 N}{\partial t^2} \right)_{i=2}} \quad (2.18)$$

gde N označava vrednost merene veličine (ili osobine posmatranog sistema) (u našem slučaju to je *koncentracija*), t je vreme, dok $i = 1$ i $i = 2$ predstavljaju prvu (*frontalnu*) i drugu (*terminalnu (krajnju)*) prevojnu (infleksionu) tačku, redom. n se određuje grafičkim putem, kao što je to detaljno ilustrovano na slikama 2.2. i 2.3.

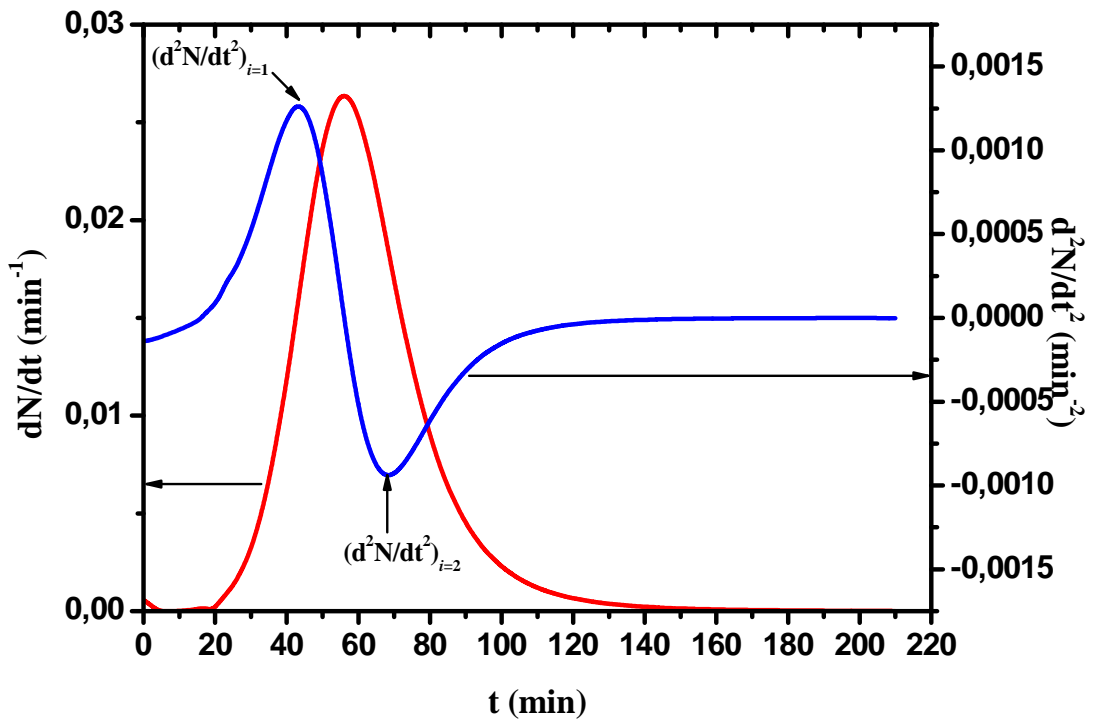
Indeks simetrije (n) se može iskoristiti za procenu veličine ili opsega promene neke merene osobine posmatranog sistema (na primer koncentracije tritijuma ^3H) sa vremenom, što se direktno dobija iz oblika $dN/dt = f(t)$ krive, na bazi jednačine (2.19) [43-45]:

$$n = 1.88 \frac{\left| \left(\frac{d^2 N}{dt^2} \right)_L \right|}{\left| \left(\frac{d^2 N}{dt^2} \right)_R \right|} \quad (2.19)$$

gde 1.88 predstavlja empirijsku konstantu, koja ima ulogu korekcionog člana na asimetriju krive $dN/dt = f(t)$, dok indeksi L i R odgovaraju levim i desnim pik vrednostima na $d^2N/dt^2 = f(t)$ krivoj ($L \equiv (i = 1)$ i $R \equiv (i = 2)$ (slika 2.3.)).



Slika 2.2. Grafičko objašnjenje određivanja indeksa simetrije (n) prema teoriji Málek-a [41]: A) Integralna kriva $N = f(t)$; B) SI se definiše kao apsolutni odnos nagiba tangenti na prvi izvod po vremenu integralne krive (dN/dt) u prevojnim (infleksionim) tačkama $i = 1$ i $i = 2$, koje se nalaze na “uzlaznom” i “silaznom” delu $dN/dt = f(t)$ krive, redom; $n = a/b$, gde a/b predstavlja odnos površine ograničene tangentom koja sadrži tačku $i = 1$ (puna strelica na levoj strani krive na slici 2.2.B)) i maksimumom krive $dN/dt = f(t)$ $\text{Max}[(dN/dt)_p; t_p]$ (isprekidana strelica na slici 2.2.B)) (a) i površine ograničene maksimumom krive $dN/dt = f(t)$ $\text{Max}[(dN/dt)_p; t_p]$ i tangentom koja sadrži tačku $i = 2$ (puna strelica na desnoj strani krive na slici 2.2.B)) (b) (t_{in} i t_e predstavljaju tačke preseka prve i druge tangente sa vremenskom osom, redom; W je širina pika).



Slika 2.3. Grafička ilustracija jednačina (2.18) i (2.19) [41,42].

Indeks simetrije je u ovoj disertaciji po prvi put primenjen u cilju praćenja variranja koncentracije tritijuma sa vremenom u uzorcima voda iz životne sredine na različitim lokacijama.

2.6. Procena efektivne doze

Jonizujuća zračenja deluju na živu materiju tako što izazivaju promene u ćelijama koje mogu biti prolazne, stalne ili takve da dovode do smrti ćelije. Štetni efekti zračenja na ljudski organizam dele se na somatske (efekti koji se pojavljuju na ozračenju osobi), genetske (koji se pojavljuju na potomstvu), stohastičke (čija verovatnoća nastanka zavisi od doze zračenja) i determinističke (čija jačina zavisi od doze zračenja) [46]. Utvrđeno je da i male doze zračenja mogu da izazovu štetne efekte kod čoveka. Zato svako nepotrebno izlaganje zračenju treba izbeći, a neophodno svesti na najmanju moguću meru (ALARA (**A**s **L**ow **A**s **R**esonably **A**chievable) princip).

Unutrašnje izlaganje zračenju pored direktnog merenja određuje se i indirektno na osnovu merenja koncentracije radionuklida ili proračunom efektivne doze. Procena doze usled unutrašnjeg izlaganja računa se preko odgovarajućih doznih faktora koji uzimaju u obzir vrstu kontaminacije (inhalacija, ingestija) i radionuklid. Pri razmatranju unutrašnjeg izlaganja stanovništva, posebno se uzima u obzir starosna grupa stanovništva. Efektivna doza je suma ekvivalentna doza u svim tkivima i organima ljudskog organizma. Za stanovništvo granica efektivne doze je 1mSv godišnje [47].

Tritijum u ljudski organizam dospeva na sledeće načine:

- a) inhalacija (bilo koje atmosfere forme),
- b) unošenje putem kože,
- c) ingestija hranom ili vodom.

Biološki rizik različitih formi tritijuma se razlikuje. Elementarni tritijum se unosi udisanjem. Više od 98,4 % udahnutog tritijuma se odmah izdahne, a veoma mali deo (oko 0,004 %) se konvertuje u tritiranu vodu i zadržava u organizmu. Unošenje apsorpcijom putem kože je zanemarljivo, pa se razmatranje izlaganja elementarnom tritijumu ograničava na razmatranje stohastičkih efekata u plućima. Doza zračenja koja je posledica kratkog zadržavanja inhaliranog elementarnog tritijuma u plućima i slabe rastvorljivosti elementarnog tritijuma u telesnim tečnostima je znatno manja (25000 puta) od doze koja je posledica inhaliranja iste količine tritijuma u obliku oksida. Oksid tritijuma bilo udahnut, ingestiran ili apsorbovan kožom brzo i potpuno se apsorbuje (99 % u roku od nekoliko sekundi), uravnoteži sa telesnom vodom i uniformno distribuira po svim mekim tkivima tela, tako da je koncentracija u znoju, pljuvački, urinu i krvi ista. Raspodela tritirane vode iz krvne plazme u ekstracelularni vodeni prostor obavi se za 10 minuta., a transfer odatle u ćelijski prostor traje nekoliko minuta. Oko 30 % vodonika iz tkiva može biti zamenjeno tritijumom iz vode, a inkorporacija se javlja kroz nekoliko sekundi do nekoliko dana [48]. Biološko vreme polueliminacije tritijuma je 12 dana.

Za proračun efektivne doze unosom tritijuma ingestijom koristi se sledeća jednačina [49]:

$$E_{ing} = \sum h(g)_{H,ing} A_{H,ing} \quad (2.20)$$

gde je E_{ing} efektivna doza ($Sv\ g^{-1}$) usled unosa 3H ingestijom, $h(g)_{3H,ing}$ ($Sv\ Bq^{-1}$) - koeficijent ukupne efektivne doze po jedinici unosa ingestijom tritijuma za određenu starosnu grupu (tabela 2.1.), $A_{3H,ing}$ - unesena aktivnost tritijuma usled ingestije i jednaka je proizvodu koncentracije tritijuma ($Bq\ l^{-1}$) i prosečnog godišnjeg unosa vode za piće po stanovniku (tabela 2.1.). u tabeli 2.2. date su referentne vrednosti za koncentraciju tritijuma u pijaćoj vodi u različitim zemljama.

Tabela 2.1. Konverzioni faktori u $Sv\ Bq^{-1}$ [50] i prosečan godišnji unos vode za piće po stanovniku za različite starosne grupe [god.] [51]

$h(g)_{3H,ing}$ [$Sv\ Bq^{-1}$]	Starosna grupa					
	0-1	1-2	2-7	7-12	12-17	> 17
	$6,4 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-11}$	$3,1 \times 10^{-11}$	$2,3 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-11}$
	Prosečni godišnji unos vode za piće [$l\ g^{-1}$]					
	250	350	350	350	550	730

Tabela 2.2. Referentne vrednosti za koncentraciju tritijuma u pijaćoj vodi

Zemlja	Granična vrednost sadržaja 3H u vodi za piće [$Bq\ l^{-1}$]	Granice efektivne doze na osnovu preporuka međunarodnih organizacija [$mSv\ g^{-1}$]	Literatura
Srbija	100	1,0	[47,51]
Švajcarska	10000	0,1	[52]
Ujedinjene Nacije	740	0,04	[53]
Zemlje Evropske Unije	100	0,1	[54]
Kanada	7000	0,1	[55]
Finska	30000	0,5	[55]
Rusija	7700	0,1	[55]
Australija	103	1	[55]

POGLAVLJE 3

EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Mesta uzorkovanja

Uzorci koji su ispitivani u ovoj doktorskoj disertaciji sakupljeni su na različitim lokacijama u Beogradu. Beograd se nalazi u severnom delu centralne Srbije, na ušću Save u Dunav, na kosi između aluvijalnih ravni. Za prosečnu nadmorsku visinu Beograda uzima se apsolutna visina Meteorološke opservatorije Vračar od 132 m [56]. Teritorijom Beograda Dunav protiče u dužini od 60 km, a Sava u dužini od 30 km. Beograd i njegovu okolinu odlikuje umereno kontinentalna klima sa srednjom godišnjom temperaturom od 11,7 °C. Najhladniji mesec je februar sa srednjom temperaturom od 0 °C, a najtopliji jul sa 22,1 °C. Prosečna godišnja količina padavina je 666,9 l m⁻². Najviše padavina ima u junu 86,6 l m⁻². Prosečna godišnja relativna vlažnost vazduha je 69,5 % [57]

U Republici Srbiji, po Pravilniku o monitoringu radioaktivnosti [6], sadržaj tritijuma se određuje u površinskim vodama i padavinama u Beogradu. U okviru monitoringa sakupljaju se podaci potrebni za interpretaciju rezultata merenja radioaktivnosti i procenu doze. Lokacije na kojima se sakupljaju uzorci za merenja treba da budu izabrane tako da se na osnovu rezultata može izvršiti procena ugroženosti životne sredine od jonizujućeg zračenja i izlaganje stanovništva jonizujućem zračenju.

Kontrola nivoa radioaktivne kontaminacije životne sredine u okolini nuklearnog objekta vrši se kontrolom emisije radioaktivnih efluenata iz nuklearnog objekta i sadržaja radionuklida u životnoj sredini u redovnim uslovima i u slučaju vanrednog događaja. Nivo radioaktivne kontaminacije životne sredine u okolini nuklearnog objekta procenjuje se na osnovu nivoa spoljašnjeg zračenja i sadržaja radionuklida u vazduhu, padavinama, površinskim vodama i sedimentu, vodi za piće, hrani.

Uzorci padavina sakupljeni su na tri lokacije u Beogradu: meteorološka stanica (MS) Zeleno Brdo (ZB) (44°47' geografska širina, 20°32' geografska dužina, nadmorska visina 243.2 m), MS Usek (USEK) (44°47', 20°32', 205 m), 2 km zapadno od Instituta Vinča, i u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" (VINS) (44°47', 20°32', 95 m). Za

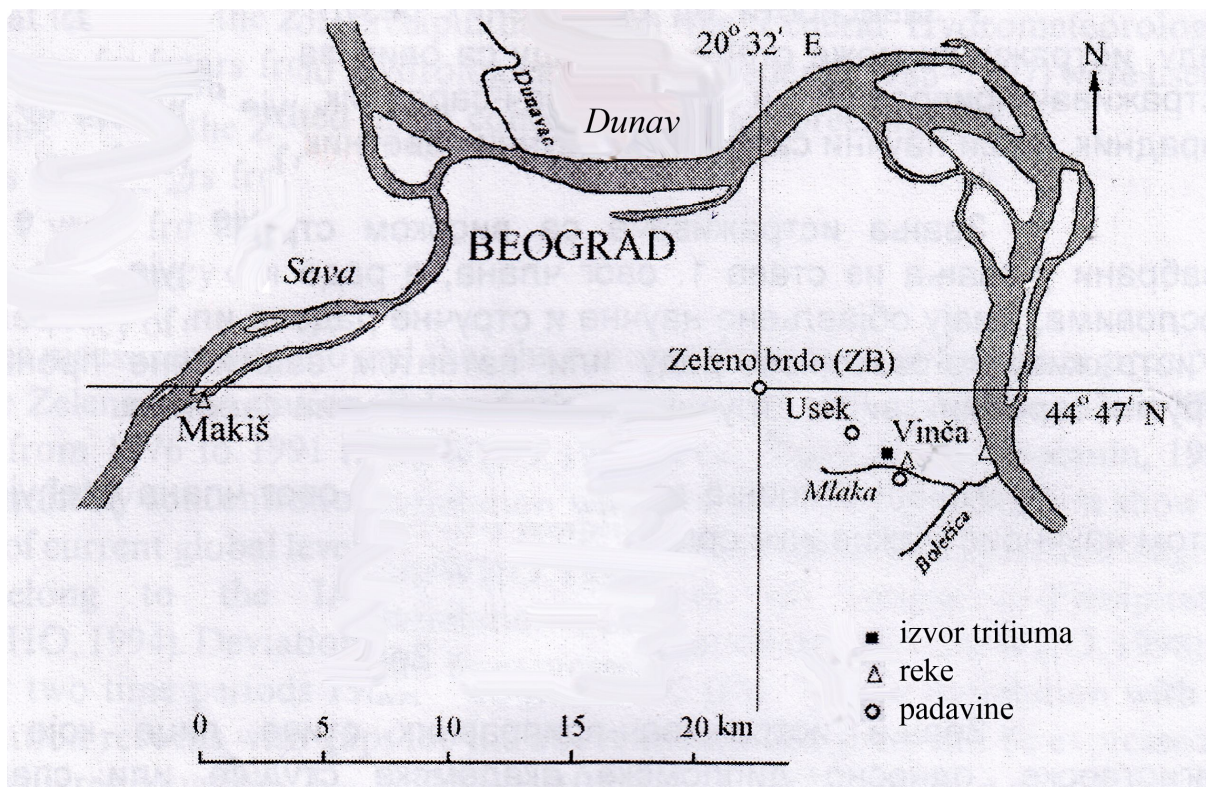
sakupljanje uzoraka koristi se kišomer površine 1 m^2 , na 1 m od tla. Koncentracija tritijuma određuje se u mesečnom kompozitnom uzorku. Mapa lokacija za padavine prikazana je na slici 3.1.

Uzorci površinskih voda Save, Dunava i potoka Mlake (slika 3.1.) su sakupljani 20-25 puta mesečno i sadržaj tritijuma je meren u zbirnom mesečnom uzorku. Mesto uzorkovanja na Savi je Makiš (6 km udaljenosti od ušća u Dunav), dok je mesto uzorkovanja na Dunavu u Vinči (1145 km udaljenosti od ušća u Crno more). S obzirom na nuklearne elektrane (Krško na Savi) i niza nuklearnih elektrana na Dunavu, potrebno je vršiti monitoring radioaktivnosti u vodama, posebno tritijuma.

Beograd se vodom za piće snabdeva uglavnom apstrakcijom podzemne vode iz 99 radijalnih bunara i preko 45 cevnih bunara, lociranih duž 50 km obale reke Save [58]. Vodovodni sistem Beograda isporučuje oko $6 - 7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vode za piće. Zavistan je od apstrakcije podzemne vode i prečišćavanja ($3,5 - 4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) vode uzete i prerađene od reke Save ($3 - 3,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) i vrlo malim delom od prerađene vode reke Dunav (manje od $0,1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) [59].

Ispitivanje sadržaja tritijuma u potoku Mlaka, koji je dugačak 5 km sa prosečnim protokom vode od samo 10 L s^{-1} , je takođe bitno jer potok izvire u krugu Instituta Vinča, protiče neposredno pored istraživačkog reaktora RA (teškovodni reaktor) i preko Bolečice se uliva u Dunav. Uzorci vode iz potoka Mlaka uzorkuju se u krugu Instituta Vinča (jedno mesto recipijent tehnoloških voda).

Kontinualno merenje tritijuma u prirodnim vodama u kritičnim regionima nije jedini razlog za monitoring. Tritijum je pogodan prirodni traser kod identifikacije mladih podzemnih voda (do 60 godina starosti).



Slika 3.1. Mapa lokacija za padavine i površinske vode u Beogradu

3.2. Elektroliza

Merenje koncentracije tritijuma u prirodnim vodama (padavine, tekuće, izvorske, pijaće, podzemne vode) spada u kategoriju merenja niskih aktivnosti. Većina postupaka za koncentrisanje je fizičkog karaktera i zasniva se na razlici masa izotopa iz kojih potiču veće razlike u fizičkim nego u hemijskim osobinama HTO i H₂O. Za koncentrisanje tritijuma iz vode moguće je koristiti sledeće postupke: elektrolizu, termičku difuziju, gasnu hromatografiju i destilaciju. Za analitičke svrhe najpogodnija metoda je elektroliza koju su prvi upotreбили Kaufman i Libby [18]. U toku ovog postupka, zbog razlike u fizičkim osobinama, dolazi do bržeg izdvajanja vodonika u odnosu na deuterijum i tritijum, te dolazi do porasta koncentracije ³H u ostatku tečnog elektrolita.

Priprema uzoraka koja je primenjena u ovoj doktorskoj disertaciji sastoji se od preliminarne destilacije, elektrolitičkog obogaćenja, druge destilacije i pripreme uzoraka za merenje na tečnom scintilacionom detektoru.

Od kompozitnog mesečnog uzorka vode, 500 ml se uzima za analizu. Uzorak se prvo destiliše kako bi se uklonile sve nečistoće i da bi se izdvojili svi eventualno prisutni katjoni i anjoni. Destilacija se vrši u balonima od 1000 ml. Zagrevanje se vrši grejnom oblogom odgovarajuće veličine. Kao hladnjak koristi se kondenzator tipa Liebig dužine 400 – 500 mm. Za elektrolizu se koristi set od 18 elektrolitičkih ćelija postavljenih u hladnjak čija se temperatura održava od -4 do +4 °C. Elektrolitičko obogaćenje tritijuma može se vršiti u tri tipa ćelija: a) u serijski vezanim ćelijama, gde se ceo uzorak dodaje na početku elektrolize, i struja kroz ćelije prolazi sve dok se ne postigne željena krajnja zapremina; ovde se koncentracija elektrolita stalno povećava; b) u periodično vezanim ćelijama, gde se proces obogaćenja nastavlja u koracima sa periodičnim dodavanjem uzoraka do postizanja unapred zadane željene krajnje zapremine uzoraka; c) u kontinualnim ćelijama, gde je gubitak vode usled elektrolize kompenzovan kontinualnim dodavanjem uorka vode iz spoljnog rezervoara [60]. Ćelija za elektrolizu (slika 3.2.) [61], zapremine 250 ml ima obe elektrode od nerđajućeg čelika i slična je po obliku i načinu rada kao i ćelija koju preporučuje IAEA. Anoda je istovremeno i kontejner uzorka, a katoda je cev smeštena unutar anode. U svaku ćeliju zajedno sa destilisanim uzorkom dodaje se 1 g Na₂O₂ (elektrolit koji formira NaOH i stvara alkalnu sredinu povoljnu za električnu provodljivost). Tokom rastvaranja Na₂O₂ reaguje sa vodom po sledećoj jednačini:

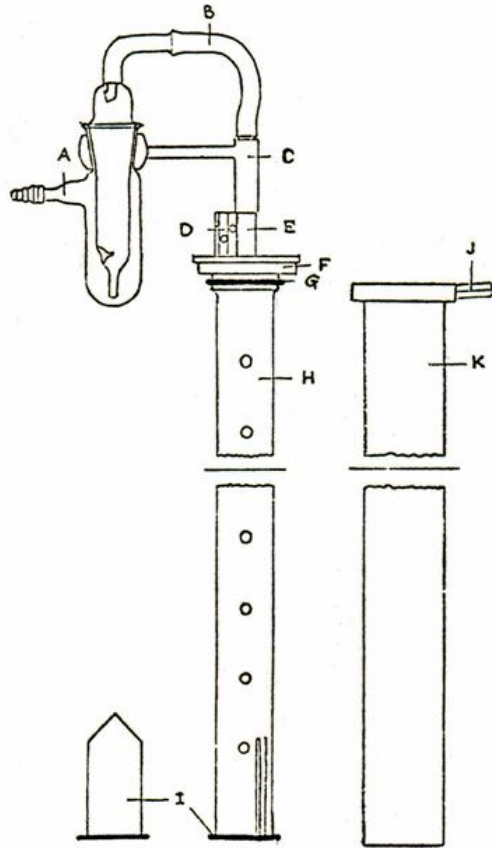


U 16 elektrolitičkih ćelija sipaju se uzorci (shematski prikaz aparature za elektrolitičko obogaćenje tritijuma u uzorcima voda dat je na slici 3.3. [61]), dok se u preostale dve ćelije sipa voda u kojoj se nalazi poznata količina tritijuma (before, BE, i služi za određivanje faktora obogaćenja date elektrolize). Sistem za hlađenje mora da obezbedi nesmetan rad cele aparature na 0 °C (da bi se sprečio gubitak molekula tritirane vode isparenjem). U tu svrhu koristi se hladnjak za duboko zamrzavanje. Ćelije su postavljene na nosače koji je izrađen od izolovanog materijala i tako postavljene u hladnjaku da je omogućeno njihovo uniformno hlađenje. Iz svake ćelije je plastičnim crevom izveden odvod gasa preko gasnih ispiralica u kojima se nalaze silikonsko ili parafinsko ulje. Ceo sistem se napaja iz izvora napajanja Sorensen DCR60-B30 sa

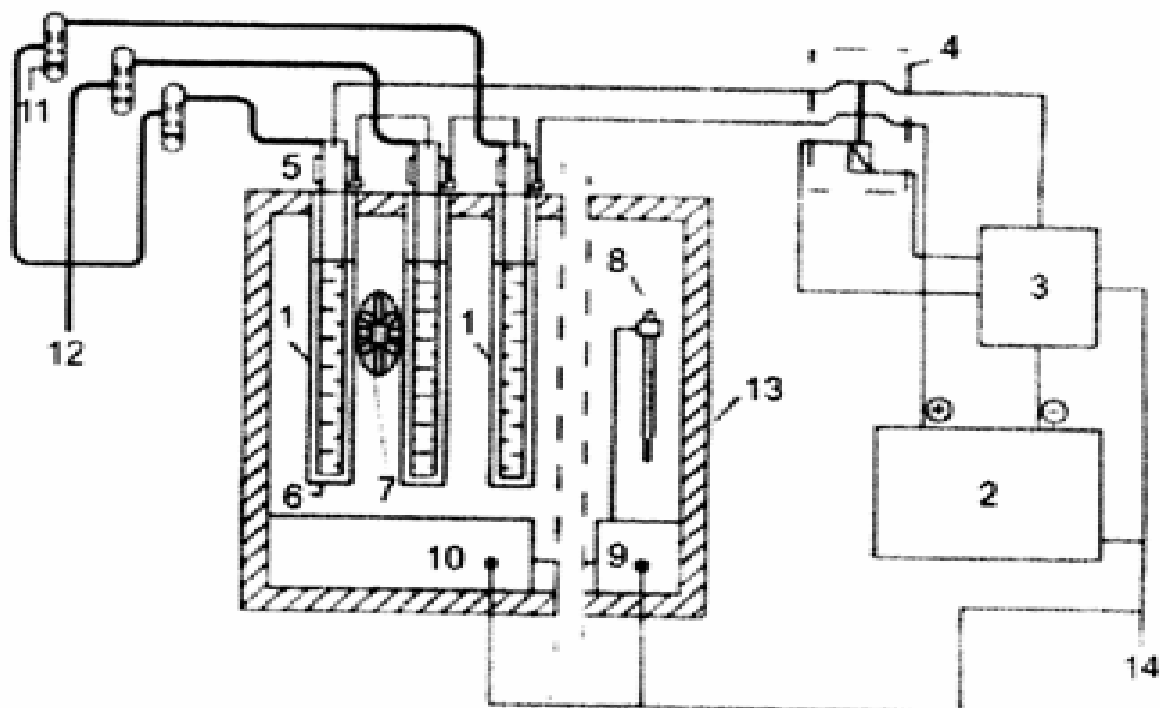
regulacijom napona od 0 – 60 V ili struje 0 – 30 A. Radni napon za set od 18 ćelija je 48 V, dok je jačina struje 5 A. Elektroliza uzoraka vrši se 5 dana sa ukupnom strujom od 600 Ah [61,62]. Za to vreme zapremina uzoraka se smanji 10 puta, tj. zaostala zapremina uzoraka u ćelijama iznosi 20 – 30 ml. Po završenoj elektrolizi potrebno je premeriti zaostalu zapreminu u svakoj ćeliji i izvršiti destilaciju, da bi se uzorak odvojio od elektrolita. Za ovu destilaciju koriste se čelični baloni zapremine 50 ml, Liebigov kondenzator i prihvatna posuda.

Priprema uzoraka sastoji se u odmeravanju 9 ml uzorka nakon druge destilacije i mešanju sa 12 ml scintilacionog koktela (Ultima Gold LLT od Perkin Elmer-a) u polietilensku mernu bočicu zapremine 25 ml. Polietilenske bočice su se pokazale kao bolje u odnosu na staklene i teflonske, koje imaju visok nivo pozadinskog zračenja u tritijumskom prozoru (prilikom merenja tritijuma na tečnom scintilacionom detektoru podešava se radni opseg kanala za merenje tritijuma) [63].

Pored uzoraka odmeravaju se u istoj količini i u istom odnosu sa scintilacionim koktelom, mrtva voda za određivanje fona, voda obeležena tritijumom i standardni rastvor tritijuma u vodi (Wallac Internal Standard $^3\text{H-W}$). Koncentracija tritijuma u uzorcima voda meri se na tečnom scintilacionom detektoru.



Slika 3.2. Čelija za elektrolizu: A – stakleni ventil; B - crevo; C – držač ventila; D, J – električni priključci; E – odvod gasa; F - PVC izolacioni poklopac; G – prsten; H - katoda; I – teflonski izolator; K - anoda [61]



Slika 3.3. Shematski prikaz aparature za elektrolitičko obogaćenje tritijuma: 1. ćelija za elektrolizu; 2. električno napajanje; 3. električni sat; 4. elektromagnetna sklopka; 5. PVC izolator na ćeliji; 6. teflonski čep; 7. ventilator; 8. termometar; 9,10. hladnjak; 11,12 gasne ispiralice sa parafinskim uljem, odvod praskavog gasa; 13. zidovi hladnjaka; 14. priključni kabl [61]

3.3. Normalizacija krajnje zapremine uzorka

Tokom elektrolize, osim moguće kontaminacije uzoraka, postoje dva izvora grešaka. To je moguća razlika u obogaćenju između ćelija i različita frakcionisanja za vreme destilacije [32]. Problem jediničnog bogaćenja u ćelijama u toku elektrolize, može se kontrolisati preko krajnje zapremine uzorka, koja je direktno posledice obogaćenja. Naime, za jednu seriju proba pod istim uslovima i za istu početnu zapreminu dobijaju se nakon elektrolize različite krajnje zapremine (razlika je od 1 do 5 ml). Da bi se eliminisao ovaj uticaj, može se primeniti normalizacija krajnje zapremine.

Za dve probe koje započinju elektrolizu sa istom početnom zapreminom, V_i , i završavaju se sa različitom krajnjom zapreminom, V_f , možemo pisati:

$$N_{f_1} = N_i \left(\frac{V_i}{V_{f_1}} \right)^{\frac{\alpha_{3H} - 1}{\alpha_{3H}}} \quad (3.2)$$

$$N_{f_2} = N_i \left(\frac{V_i}{V_{f_2}} \right)^{\frac{\alpha_{3H} - 1}{\alpha_{3H}}} \quad (3.3)$$

$$\frac{N_{f_1}}{N_{f_2}} = \left(\frac{V_{f_2}}{V_{f_1}} \right)^{\frac{\alpha_{3H} - 1}{\alpha_{3H}}} \quad (3.4)$$

gde su N_i i N_f početna odnosno krajnja koncentracija tritijuma, a α_{3H} je separacioni faktor definisan jednačinom (2.13). Ukoliko želimo da elektrolizirane uzorke dovedene do zapremine V_f normalizujemo na jednu određenu zapreminu, V_s , prema jednačini (3.4) biće:

$$N_c = N_{GSA} \left(\frac{V_f}{V_s} \right)^{\frac{\alpha_{3H} - 1}{\alpha_{3H}}} \quad (3.5)$$

gde je N_c korigovani odbroj uzorka, N_{GSA} - izmereni odbroj uzorka bez oduzetog fona, V_f – krajnja zapremina uzorka, V_s – određena zapremina na koju želimo da normalizujemo. U tabeli 3.1. prikazane su vrednosti odbroja uzoraka jedne elektrolize pre i posle normalizacije zapremine.

Da bi odredili korigovani odbroj, N_c , na osnovu jednačine (3.5), prvo moramo odrediti separacioni faktor, α_{3H} , na osnovu jednačine (2.13) Početna zapremina je uvek ista, 250 ml, dok je zapremina na koju je izvršena normalizacija ($V_s = 21,8$ ml). N_{SW} , koncentracija tritijuma posle obogaćenja računata je kao srednja vrednost odbroja ($(N_{SW1} + N_{SW2})/2$), dok je koncentracija tritijuma pre obogaćenja, N_{BE} , iznosila je 269,26

imp min⁻¹, a mrtva voda je bila $N_{DW} = 5,51$ imp min⁻¹. U ovom slučaju separacioni faktor iznosi:

$$\alpha_{3H} = \frac{\ln \frac{250}{21,8}}{\ln \frac{250}{21,8} - \ln \frac{1743,25 - 5,51}{269,26 - 5,51}} = 4,4 \quad (3.6)$$

Izračunati korigovani odbroji prikazani su u četvrtoj koloni tabele 3.1.

Tabela 3.1. Korekcija odbroja zbog nejednake zapremine uzoraka

Uzorak	Krajnja zapremina, V_f [ml]	Izmereni odbroj, N_{GSA} [imp min ⁻¹]	Korigovani odbroj, N_c [imp min ⁻¹]	Razlika odbroja, $N_{GSA} - N_c$
Zeleno Brdo, Novembar 2008	22	6,42	6,47	-0,05
Zeleno Brdo, Decembar 2008	22,2	5,86	5,94	-0,08
N_{SW1}	23	1631,79	1700,53	-68,74
Zeleno Brdo, Januar 2009	22,5	5,92	6,07	-0,15
Zeleno Brdo, Februar 2009	21	5,89	5,72	0,17
VINS, Novembar 2008	22	7,86	7,92	-0,06
VINS, Decembar 2008	20,7	9,09	8,73	0,36
VINS, Januar 2009	21,3	8,34	8,19	0,15
VINS, Februar 2009	23,8	7,33	7,84	-0,51
Potok Mlaka, Oktobar 2008	22,1	15,81	15,98	-0,17
Potok Mlaka, Novembar 2008	20,9	19,45	18,83	0,62
Potok Mlaka, Decembar 2008	21	20,15	19,58	1,57
Potok Mlaka, Januar 2009	22,4	19,64	20,05	-0,41
Potok Mlaka, Februar 2009	21	19,71	19,15	0,56
N_{SW2}	21	1854,70	1802,07	52,63

3.4. Gubitak tritijuma pri elektrolizi

U toku elektrolize određena količina tritijuma se gubi sa vodonikom koji se oslobađa. Veličina ovog gubitka je funkcija separacionog faktora, α_{3H} . Ako sa $N_i V_i$ označimo koncentraciju tritijuma pre elektrolize, a sa $N_f V_f$ označimo koncentraciju tritijuma posle elektrolize, na osnovu jednačine (3.5) možemo pisati:

$$\frac{N_f V_f}{N_i V_i} = \frac{V_f}{V_i} \left(\frac{V_i}{V_f} \right)^{\alpha_{3H}-1} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{\frac{1}{\alpha_{3H}}} \quad (3.7)$$

U tabeli 3.2. dati su podaci za zaostalu količinu tritijuma u uzorku za različite vrednosti zapremina, V_i/V_f , i za različite vrednosti separacionog faktora α_{3H} . Za $\alpha_{3H} = 5$ i pri redukciji početne zapremine 20 puta, na kraju elektrolize u uzorku ostaje 55% početne količine tritijuma, dok za $\alpha_{3H} = 15$ pri istoj redukciji ostaje 82 %. Ukoliko je $\alpha_{3H} = 1$ to ukazuje da ne postoji elektrolitičko obogaćenje uzorka i da je 95 % tritijuma izgubljeno.

Tabela 3.2. Zaostala količina tritijuma u uzorku [61].

V_i/V_f	$N_f V_f / N_i V_i$		
	$\alpha_{3H} = 5$	$\alpha_{3H} = 10$	$\alpha_{3H} = 15$
1	1,00	1,00	1,00
5	0,72	0,85	0,90
10	0,63	0,79	0,86
15	0,58	0,76	0,83
20	0,55	0,74	0,82

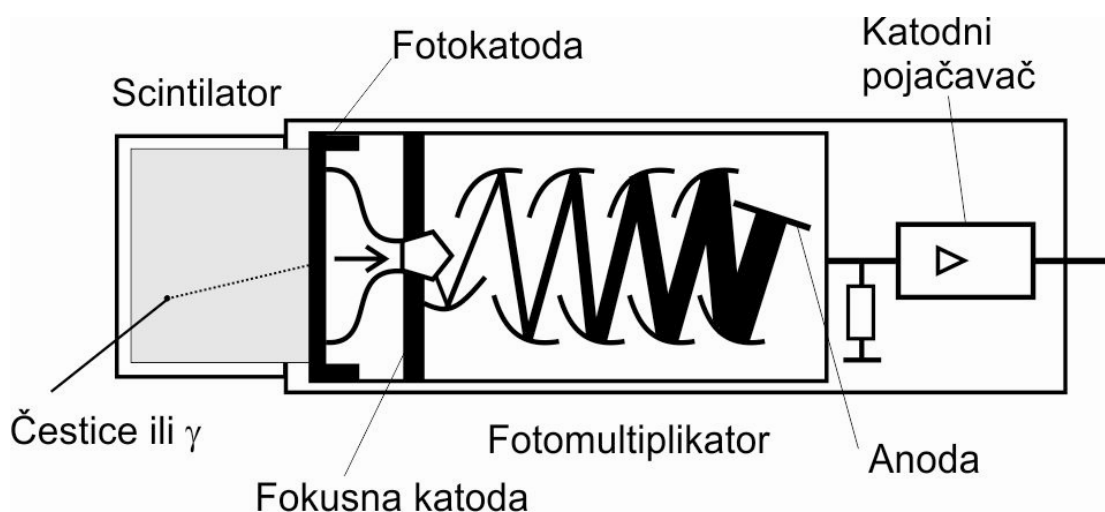
3.5. Tečni scintilacioni brojači

Za detekciju radioaktivnog zračenja, pored drugih instrumenata koriste se i scintilacioni brojači. Princip njihovog rada zasniva se na pojavi emisije svetlosti pri prolasku zračenja kroz određenu sredinu.

Scintilator kao najvažniji deo scintilacionog brojača, deo energije zračenja koju prima pretvara u svetlosni impuls. U vremenu reda 10^{-11} s po prodiranju zračenja u scintilator izvestan broj atoma bude doveden u pobuđena stanja iz kojih se vraća u osnovno uz emisiju fotona. Scintilatori se mogu svrstati u dve grupe: neorganski (NaI, CsI, KI) koji se odlikuju jakim scintilacijama, i organski (antracen i stilben), koji se kao i plastični i tečni scintilatori, odlikuju kratkim trajanjem scintilacija [64].

Zračenje iz izvora pada na scintilator koji emituje fotone. Broj fotona stvorenih u scintilatoru pri detekciji zračenja proporcionalan je energiji detektovanog zračenja. Neki od emitovanih fotona padaju na fotokatodu sa koje se emituju elektroni. Pri prolasku kroz fotomultiplikator broj elektrona se umnožava sistemom dinodi i na izlazu se dobija strujni impuls, koji se koristi za dobijanje naponskog impulsa. Naponski impulsi su po amplitudama proporcionalni energijama detektovanog zračenja.

Glavni elementi scintilacionog brojača prikazani su na slici 3.4.

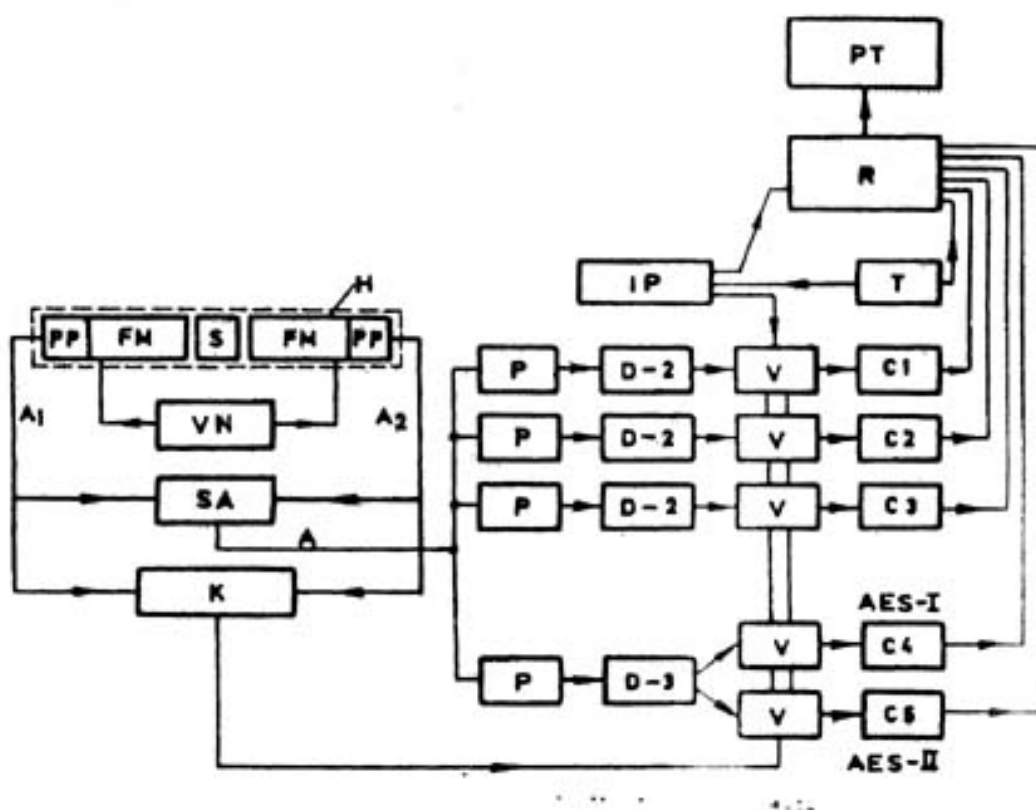


Slika 3.4. Scintilacioni brojač [65]

Tečni scintilacioni brojač je najosetljiviji instrument za detekciju alfa, beta i gama emitera. Scintilacioni brojač sastoji se od tečnog scintilatora u providnoj bočici i jednog ili dva fotomultiplikatora. Sam tečni scintilator je rastvor fluorescentnog organskog jedinjenja u organskom rastvaraču. Pre merenja uzorak se rastvara u scintilatoru što omogućava merenje zračenja u prostornom uglu 4π pri čemu efekti apsorpcije i samoapsorpcije zračenja ne postoje, jer se celokupna energija zračenja u scintilatoru pretvara u svetlosnu energiju.

Shema tečnog scintilacionog brojača prikazana je na slici 3.5. Tečni scintilator, S, između dva fotomultiplikatora, FM, sa prepojačivačima, smešteni su u hladnjak, H, koji omogućava hlađenje sistema i održavanje konstantne temperature. Impuls iz prepojačivača vodi se u brzu koincidenciju, K. Koincidentni impulsi otvaraju vrata, V,

brojačkih kanala. Pre ulaska u brojačke kanale, kojih ima tri, simultani impulsi A_1 i A_2 se sabiraju u kolu za sabiranje, SA, koje na izlazu daje impuls amplitude $A = A_1 + A_2$. Sumirani impulsi ulaze u linearni pojačivač i dalje u diskriminator sa dva promenljiva nivoa diskriminacije. Posle pajačanja i diskriminacije impulsi se vode u skaler, a zatim preko računara u pisač. Brojački kanali AES-I i AES-II namenjeni su za merenje impulsa koji potiču od spoljnjeg gama izvora pri određivanju efikasnosti detektora u zavisnosti od efekta gašenja.



Slika 3.5. Shematski prikaz tečnog scintilacionog brojača: S – bočica sa scintilatorom; H – termostat; FM – fotomultiplikatori; PP – pretpojačivači; VN – visoki naponi; SA – kolo za sabiranje impulsa; K – brza koincidencija; IP – programator za izbor programa merenja; P – pojačivači; D - 2, D - 3 – diskriminatori; V – vrata; C1 – C5 – skaleri; T – merač vremena; R – računar; PT – pisač. [64]

3.5.1. Scintilacioni procesi

Pri prolazu jonizujućeg zračenja kroz scintilator dolazi do emisije luminescentne svetlosti u impulsima – scintilacijama., pri čemu prolasku jedne čestice kroz scintilator odgovara jedan svetlosni impuls. Broj fotona u svetlosnom impulsu zavisi od energije čestice i proporcionalan je energiji koju čestica preda scintilatoru. Energija fotona odnosno talasna dužina luminescentne svetlosti zavisi od energije ekscitovanih stanja molekula rastvorka. Pošto je koncentracija molekula rastvorka u tečnom scintilatoru mala, jonizujuća čestica pri prolazu kroz scintilator gubi energiju u sudarima sa molekulima rastvarača. Pri tome dolazi do ekscitacije molekula rastvarača koji sudarima sa molekulima rastvorka prenose energiju na molekule rastvorka. Ekscitovani molekuli rastvorka pri deekscitaciji emituju luminescentnu svetlost [64] .

3.5.2. Efekat gašenja

Prisustvo radioaktivnog uzorka u scintilatoru smanjuje svetlosni prinos scintilatora. Ako se pri radu scintilator dovede u kontakt sa vazduhom dolazi do rastvaranja kiseonika koji takođe smanjuje svetlosni prinos scintilatora. Supstancije koje smanjuju svetlosni prinos scintilatora zovu se inhibitori, a efekat koji dovodi do smanjenja prinosa zove se gašenje. Mehanizmi procesa koji dovode do gašenja mogu biti različiti. U praksi se javljaju tri tipa: hemijsko, kolor i gašenje razblaženjem. Kod hemijskog gašenja molekuli inhibitora gase ekscitovana stanja molekula rastvarača pre nego što dođe do prenosa energije na molekule rastvorka. U slučaju kolor gašenja molekulima inhibitora dolazi do apsorpcije svetlosti koju emituje rastvorak. Gašenje razblaženjem javlja se kada se u scintilator dodaje sekundarni rastvarač. Njegova uloga je da poveća rastvorljivost radioaktivnog uzorka u scintilatoru [64].

3.5.3. Karakteristike tečnih scintilacionih detektora

Najvažnije karakteristike scintilacionog detektora su njegova efikasnost i osetljivost. Da bi se odredio optimalni radni opseg kanala za merenje tritijuma u kome je osetljivost brojača najveća, snimljen je spektar fona i standarda. Glavni uzrok fona su

spoljni izvori zračenja i reakcije koje mogu proizvesti svetlost u scintilatoru kao što su fosforescencija i hemiluminescencija. Do fosforescencije dolazi pri osvetljavanju scintilatora dnevnom svetlošću neposredno pre merenja. Intenzitet fosforescencije opada sa vremenom ako se uzorci pre merenja drže u mraku. Hemiluminescencija nastaje kao rezultat hemijskih reakcija u scintilatoru.

Za merenje fona korišćen je rastvor dobijen mešanjem 9 ml mrtve vode i 12 ml scintilacionog koktela Ultima Gold LLT (Perkin Elmer). Merenje je vršeno u celom tritijumskom kanalu (od 5 - 320) nekoliko puta da bi se kao krajnja vrednost za odbroj uzela srednja vrednost iz svih pojedinačnih merenja. Spektar fona prikazan je na slici 3.6. Suma srednjih odbroja u svim kanalima za fon je $N_{DW5-320} = 17,01 \text{ imp min}^{-1}$, dok je suma odbroja u kanalima od 59 do 164 $N_{DW59-164} = 6,07 \text{ imp min}^{-1}$.

Za merenje spektra standarda pripremljen je rastvor mešanjem 9 ml standarda (Wallac Internal Standard $^3\text{H-W}$) i 12 ml scintilacionog koktela Ultima Gold LLT (Perkin Elmer). Spektar standarda prikazan je na slici 3.7. Suma srednjih odbroja u svim kanalima za standard je $N_{ST5-320} = 3470,99 \text{ imp min}^{-1}$. U opsegu kanala od 59 – 164 suma odbroja je $3234,48 \text{ imp min}^{-1}$. Aktivnost standarda, A_{ST} , na dan merenja bila je $21075,21 \text{ Bq l}^{-1}$ (faktor razblaženja standarda je uzet u obzir).

Efikasnost brojača računa se na osnovu jednačine:

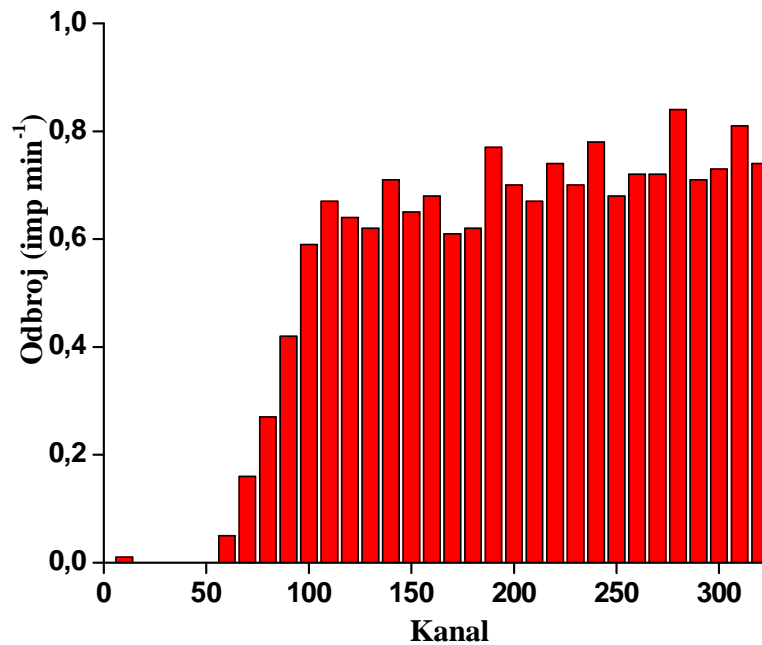
$$E = \frac{\overline{N_{ST}} - \overline{N_{DW}}}{A_{ST}} \quad (3.8.)$$

Dobijena efikasnost brojača za kanale 5 - 320 je 16,39 %, dok je za kanale 59 – 164, 15,32 %. Na osnovu ovih parametara moguće je izračunati osetljivost uređaja (*figure of merit, FOM*) na osnovu jednačine:

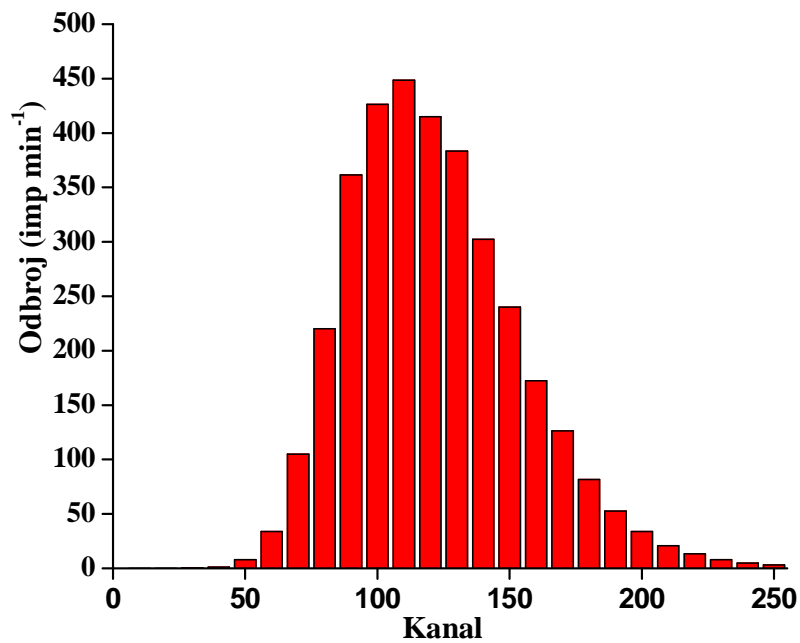
$$FOM = \frac{E^2}{N_{DW}} \quad (3.9.)$$

Za gore dobijene vrednosti za efikasnost i za fon, osetljivost brojača je 15,79 % za kanale 5 – 320 i 38,67 % za kanale 59 – 164. Kao što se iz ovih proračuna može videti, iako je efikasnost uređaja kada se merenje vrši u celom tritijumskom kanalu veća,

osetljivost brojača je znatno veća za merni opseg od 59 do 164. kanala. Sužavanjem tritijumskog kanala smanjuje se fon brojača, a donja granica osetljivosti zavisi od visine fona, pa je usled toga i osetljivost brojača veća.



Slika 3.6. Spektr fona



Slika 3.7. Spektr standarda

3.6. Izračunavanje koncentracije tritijuma u uzorcima voda

Uzorci vode mereni su na niskofonskom tečnom scintilacionom detektoru LKB-Wallac 1219 RackBeta. Prozor za merenje tritijuma podešen je između 59 i 164 kanala. Vreme merenja uzoraka je 1200 s sa 12 ponavljanja za svaki uzorak. Koncentracija tritijuma, A_T , u uzorcima voda nakon elektrolitičkog obogaćenja računa se na osnovu jednačine [33]:

$$A_T = \frac{N_{SA} A_{ST}}{N_{ST} Z_I} D \quad (3.10)$$

gde je N_{SA} odbroj uzorka nakon oduzetog fona (imp min^{-1}); N_{ST} – odbroj standarda nakon oduzetog fona (imp min^{-1}); A_{ST} – aktivnost standarda (Bq l^{-1}); Z_I faktor obogaćenja (definisani jednačinom (2.15)); D – faktor koji uzima u obzir raspad tritijuma i koji je definisan jednačinom:

$$D = \exp(-\lambda t) \quad (3.11)$$

gde je λ konstanta radioaktivnog raspada tritijuma ($1,5403 \pm 0,0027$) $\times 10^{-4} \text{ d}^{-1}$, t – vreme koje je proteklo između uzorkovanja i merenja (dani).

Određivanje merne nesigurnosti za koncentraciju tritijuma dato je u prilogu A.

Minimalna detektovana koncentracija (MDC) na nivou poverenja od 95 % računa se na osnovu jednačine [66]:

$$MDC = \frac{4,66}{\varepsilon V} \left(\frac{N_{DW}^2}{t t_{DW}} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

gde je N_{DW} odbroj fona (imp min^{-1}), t – vreme merenja uzorka (min), t_{DW} – vreme merenja fona (min), ε - efikasnost (%), V – zapremina uzorka (l). Izračunata MDC JE 0,4 Bq l^{-1} .

POGLAVLJE 4

REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Faktor obogaćenja i parameter obogaćenja

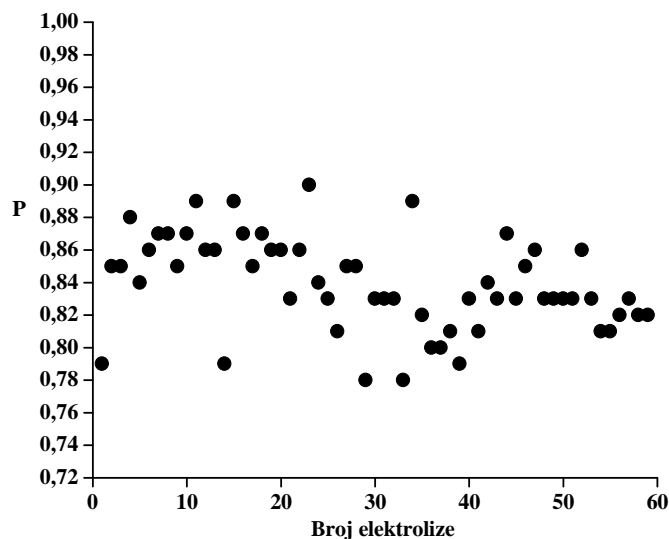
S obzirom na činjenicu da je koncentracija tritijuma u prirodnim vodama danas dosta manja nego što je bila u vreme nuklearnih proba, potrebno je vršiti koncentrisanje uzoraka putem elektrolitičkog obogaćenja da bi se koncentracija tritijuma dovela na merljiv nivo, čak iako se meri na niskofonskim brojačima. Parametri koji definišu sam proces elektrolize su, *separacioni faktor*, *parametar obogaćenja* i *faktor obogaćenja* i opisani su u poglavlju 2.1.

Iz 59 elektroliza uzoraka padavina i površinskih voda koje su urađene tokom 9 godina u periodu od 2001 – 2009. god., u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Institut Vinča, izračunata srednja vrednost separacionog faktora, α_{3H} , po jednačini (2.13), sa različitim krajnjim zapreminama uzoraka je 4,10 [61].

Faktor redukcije zapremine, V_i/V_f , bio je u opsegu od 8 do 12. Pored uzoraka u toku elektrolize vrši se u dve elektrolitičke ćelije i obogaćivanje vodenog rastvora tritijuma poznate aktivnosti (*spike water*), tako da na osnovu poznatog separacionog faktora, α_{3H} , korišćenjem jednačine (2.12) moguće je odrediti faktor obogaćenja tritijuma za ostale ćelije, Z_{IS} , koje sadrže uzorke nepoznate koncentracije tritijuma. Srednja vrednost Z_{IS} za 59 elektroliza je 9.

Srednja vrednost parametra obogaćenja, P , izračunatog po jednačini (2.14) je $0,840 \pm 0,006$ [61], što se dobro slaže sa rezultatima za parameter obogaćenja koji su dobijeni u Jožef Stefan Institutu u Ljubljani, gde srednja vrednost za P iznosi $0,896 \pm 0,021$ [67], zatim sa rezultatima dobijenim u Institutu Ruđer Bošković u Hrvatskoj, $P = 0,949 \pm 0,003$ [67], kao i u laboratoriji IAEA u Beču $P = 0,964 \pm 0,006$ [33]. Slika 4.1. predstavlja izračunate vrednosti parametra obogaćenja u funkciji broja elektroliza. Na osnovu jednačine (2.15) izračunata je srednja vrednost faktora obogaćenja tritijuma, Z_I , za 59 elektroliza, koja iznosi $5,84 \pm 0,05$ (sa minimalnom vrednošću od 4,19 i maksimalnom od 8,88). Dobijene vrednosti slažu se sa vrednostima od 9,1 (faktor redukcije zapremine 10) odnosno 15,76, publikovanih od strane Theodorsson-a [68] i

Saito-a [69], redom. Vrednost za faktor obogaćenja, koji je dobijen u laboratoriji IAEA iznosi 17,02 [33].



Slika 4.1. Parametar obogaćenja u funkciji broja elektroliza

4.2. Tritijum u padavinama u Beogradu

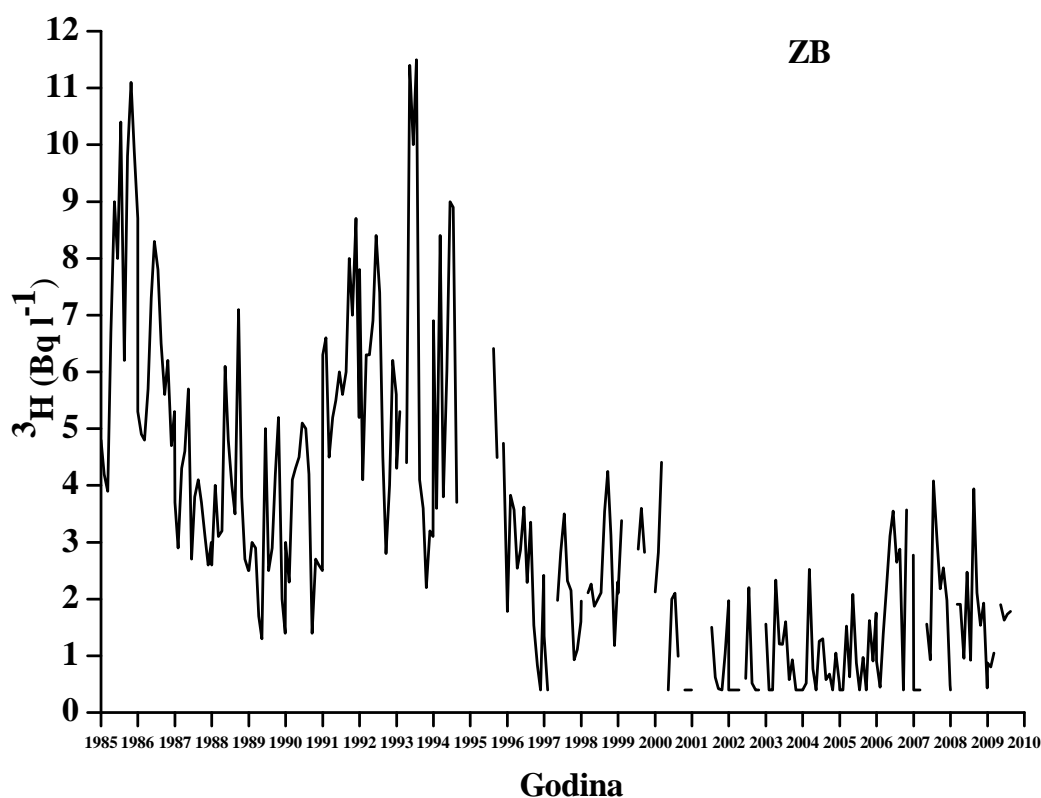
Padavine predstavljaju glavni put za eliminaciju tritijuma iz atmosfere, bilo da je stvoren prirodnim ili veštačkim putem. U Beogradu je zbog postojanja istraživačkih reaktora u Institutu za nuklearne nauke "Vinča", kao potencijalnih emitera tritijuma, potrebno pratiti distribuciju tritijuma u padavinama. Uzorci padavina sakupljeni su na tri lokacije u Beogradu: meteorološka stanica (MS) Zeleno Brdo (ZB) (44°47' geografska širina, 20°32' geografska dužina, nadmorska visina 243.2 m), MS Usek (USEK) (44°47', 20°32', 205 m), 2 km od Instituta Vinča, i u Institutu za Nuklearne Nauke "Vinča" (VINS) (44°47', 20°32', 95 m).

Prva merenja tritijuma u padavinama (padavine su sakupljane na ZB), započeta su 1976. god. u Institutu Vinča, u Laboratoriji za fiziku (današnji naziv Laboratorija za nuklearnu i plazma fiziku), a potom nastavljena u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine.

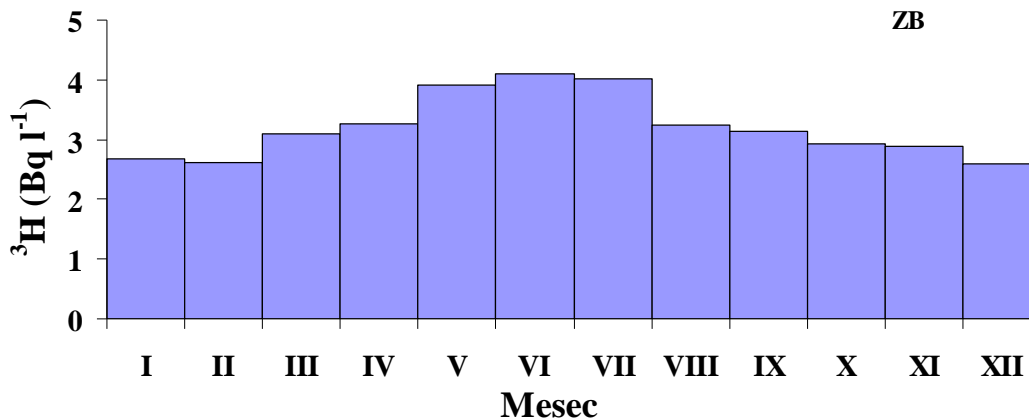
U ovom radu prikazane su promene vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na ZB za period od 1985 – avgust 2009. god. (slika 4.2). Sadržaj tritijuma kreće se od $0,40 \pm 0,08$ (januar 2007) do $11,5 \pm 0,8 \text{ Bq l}^{-1}$ (jul 1993) [70]. U nekim

mесесима nije bilo podataka zbog nedostatka padavina. Srednje mesečne koncentracije za ZB prikazane su na slici 4.3. i kreću se od 2,6 Bq l⁻¹ (decembar) do 4,1 Bq l⁻¹ (jun). Uočljiv je široki maksimum u toku letnjih meseci sa tendencijom opadanja u drugim godišnjim dobima. Ovakve promene ukazuju na normalne sezonske varijacije sa izraženim letnjim maksimumom u junu, koji najčešće počinje od maja meseca, i sa izraženim minimumom u zimskim mesecima. Ovo odgovara efektu intenzivnog mešanja u tropopauzi za vreme proleća. Promene vrednosti koncentracije koje se dešavaju na ovakav način su karakteristične za distribuciju tritijuma u Severnoj hemisferi [8].

Vrednosti koncentracije ³H u padavinama na ZB dobijeni za period 1976 – 1984. god. bile su u opsegu od 1,1 do 18,2 Bq l⁻¹ [71-75].



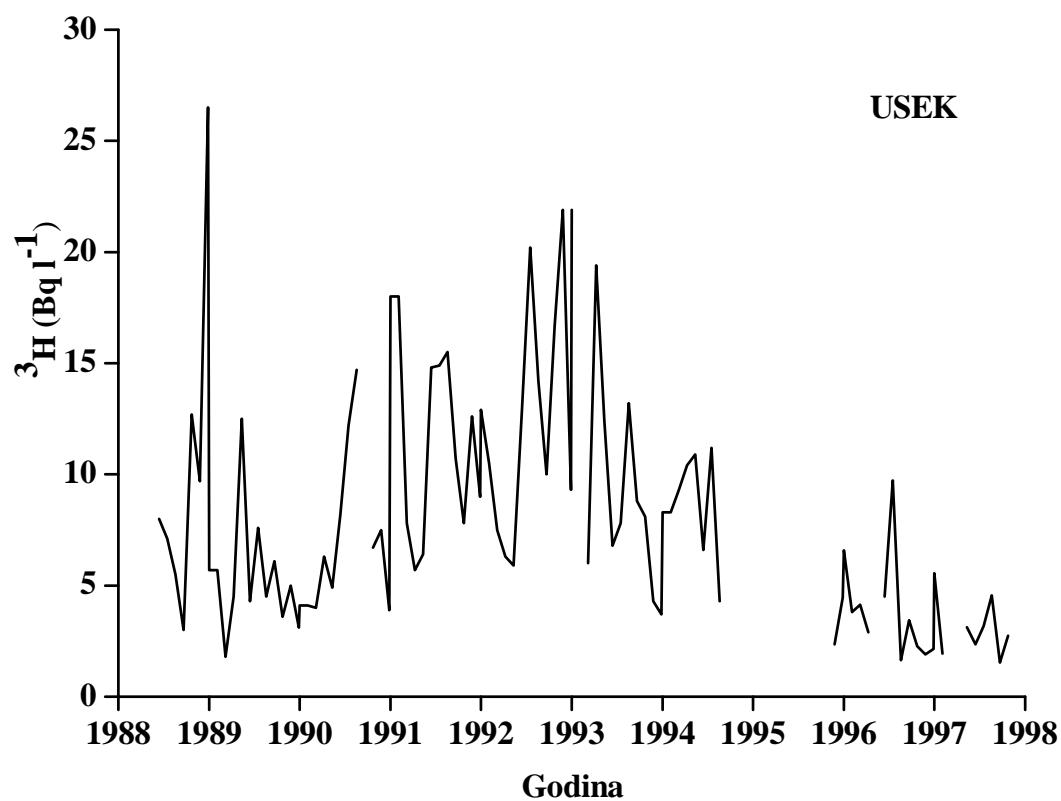
Slika 4.2. Vrednosti koncentracije ³H u mesečnim padavinama na ZB za period 1985 – avgust 2009



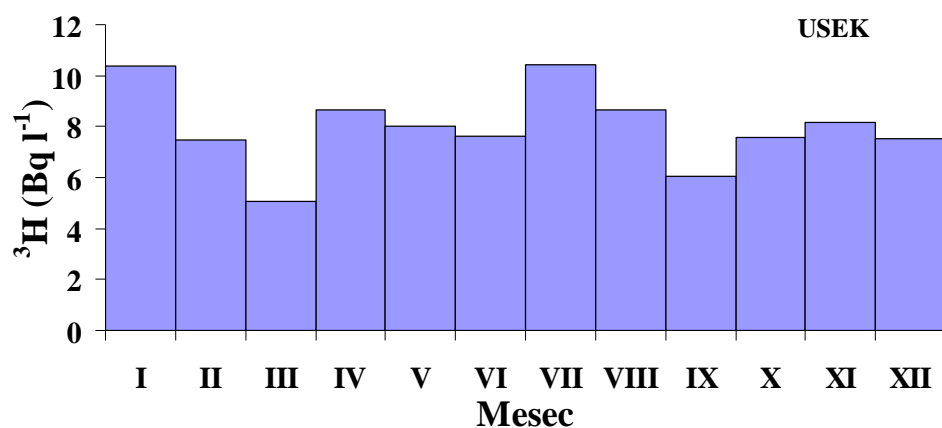
Slika 4.3. Srednje mesečne vrednosti koncentracije ^3H u padavinama na ZB za period 1985 – avgust 2009

Početakom 1988. god. u Laboratoriji za fiziku i Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, urađena su prva merenja sadržaja tritijuma u padavinama na stanici USEK. Srednja godišnja vrednost za period 1988 – 1994. god. bila je $8,8 \text{ Bq l}^{-1}$ [76].

Na slici 4.4. prikazane su vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na USEK – u za period od 1988 – 1998. god. Merenja na ovoj meteorološkoj stanici su ukinuta nakon 1998. god. Sadržaj tritijuma je u intervalu od $1,5 \pm 0,2$ (septembar 1997) do $26,5 \pm 1,9 \text{ Bq l}^{-1}$ (decembar 1988) [70]. Srednje mesečne vrednosti koncentracije za USEK prikazane su na slici 4.5. i kreću se od 5,1 (mart) do $10,4 \text{ Bq l}^{-1}$ (jul). Za razliku od ZB gde postoji izražen maksimum u leto, kod USEK-a pored maksimuma u leto postoje još jedan maksimum u zimu, što ukazuje na to da tritijum u padavinama nije samo stratosferskog porekla (prirodni tritijum), već da postoji i uticaj proizvedenog tritijuma (posledica rada istraživačkih reaktora u Institutu Vinča). Takođe, treba napomenuti da se MS USEK nalazi na samo 2 km udaljenosti od Instituta.



Slika 4.4. Vrednosti koncentracije ^3H u mesečnim padavinama na USEK-u za period 1988 – 1998



Slika 4.5. Srednje mesečne vrednosti koncentracije ^3H u padavinama na USEK-u za period 1988 – 1998

Sadržaj tritijuma u padavinama u VINS-u počeo je da se meri 1988. god. u Laboratoriji za fiziku, a potom se merio u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine. Vrednosti za period 1988 – 1994. god. bile su od 14,0 do 59,4 Bq l⁻¹ [76].

Rezultati merenja koncentracije tritijuma u padavinama u VINS – u za period od 1988 – avgust 2009. god. prikazani su na slici 4.6. Sadržaj tritijuma kreće se od $3,4 \pm 0,7$ (februar 2009) do $74,6 \pm 3,7$ Bq l⁻¹ (april 1993) [70]. Dobijene vrednosti za VINS ukazuju na povećanu koncentraciju tritijuma u odnosu na vrednosti dobijene za ZB, a veće su i od vrednosti dobijene na USEK-u, što znači da postoji uticaj lokalne kontaminacije zbog teškovodnih reaktora RA i RB u Institutu Vinča.

Tokom redovnih kontrola goriva od strane IAEA od 1987. god. prilikom otvaranja poklopca reaktora dolazi do ispuštanja tritijuma u obliku HTO, prvo u halu reaktora gde su izmerene koncentracije tritijuma u martu, aprilu i maju 2006. god bile od $1,56 \times 10^2$ do $4,05 \times 10^2$ Bq m⁻². Putem ventilacije određena količina HTO se svakodnevno izbacuje u atmosferu. [23,24]. Međutim, na osnovu izmerenih vrednosti koncentracije tritijuma u mesečnim padavinama za mesece mart, april i maj 2006. god. ne može se uočiti porast vrednosti koncentracije u odnosu na one mesece kada nije otvaran poklopac reaktora. Ovo se i očekuje, s obzirom da se vrednosti koncentracije mere u zbirnom mesečnom uzorku i teško se može uočiti dnevna promena vrednosti koncentracije.

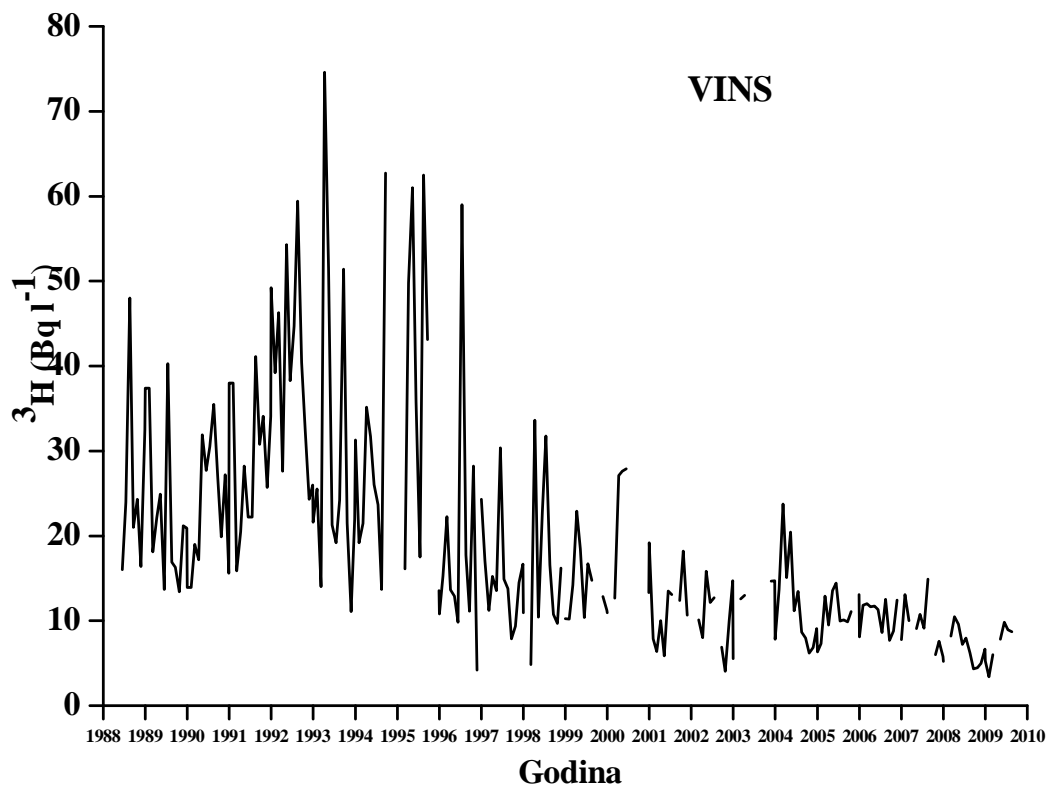
Srednje mesečne vrednosti koncentracije za period 1988 – 2009. god. za uzorke sakupljene u VINS-u prikazane su na slici 4.7. i kreću se od 15,1 (mart) do 23,6 Bq l⁻¹ (avgust). Promena srednjih mesečnih vrednosti koncentracije slična je kao i na USEK-u, tj. ne postoji samo jedan izražen maksimum u leto, već još jedan u proleće.

Ako se uporede promene vrednosti koncentracije tritijuma na svim mernim stanicama (slika 4.2., 4.4. i 4.6.), može se primetiti da koncentracije opadaju sa udaljenošću od izvora tritijuma (reaktori u Vinči), tako da su najveće vrednosti dobijene u padavinama sakupljenim u VINS-u, zatim u padavinama sakupljenim na USEK-u i najmanje vrednosti su dobijene za ZB. Rezultati dobijeni za ZB pokazuju tendenciju aktuelnih globalnih nivoa koji su dobijeni i za druge gradove u Evropi (Zagreb, Beč i Budimpešta) i tipični su za ovu geografsku širina [77].

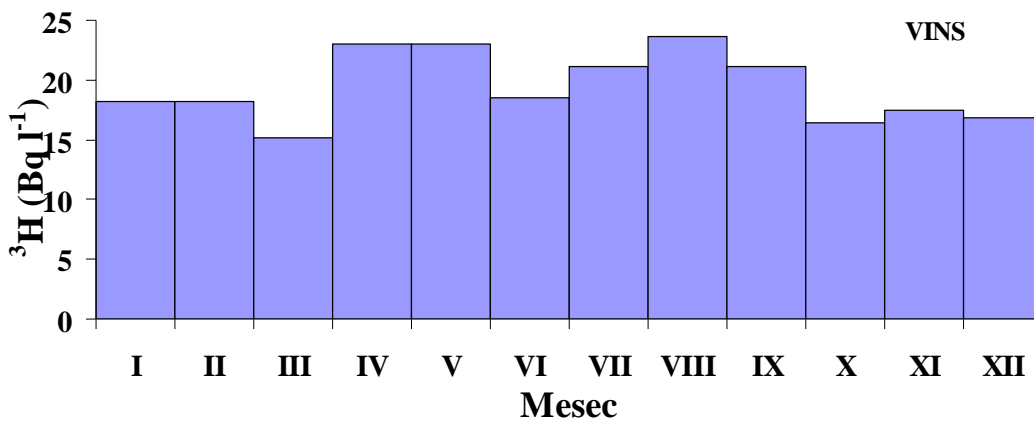
Na slici 4.8. su poređenja radi predstavljene vrednosti koncentracije tritijuma u Zagrebu i Ljubljani [78], za period od 1976. do 2003. god., gde se vidi da su vrednosti istog reda veličine kao i naše vrednosti dobijene na ZB kao referentnoj meteorološkoj stanici (period poređenja je od 1985. god.).

Na osnovu jednačine (2.17) određen je linearni koeficijent korelacije, r , između vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na svim meteorološkim stanicama. Dobijena vrednost linearnog koeficijenta korelacije iznosi $r = 0,38$ između stanica ZB i USEK, $r = 0,55$ između stanica ZB i VINS, kao i $r = 0,51$ između stanica USEK i VINS. Na osnovu dobijenih vrednosti za r vidi se da nema direktne linearne korelacije između različitih meteoroloških stanica.

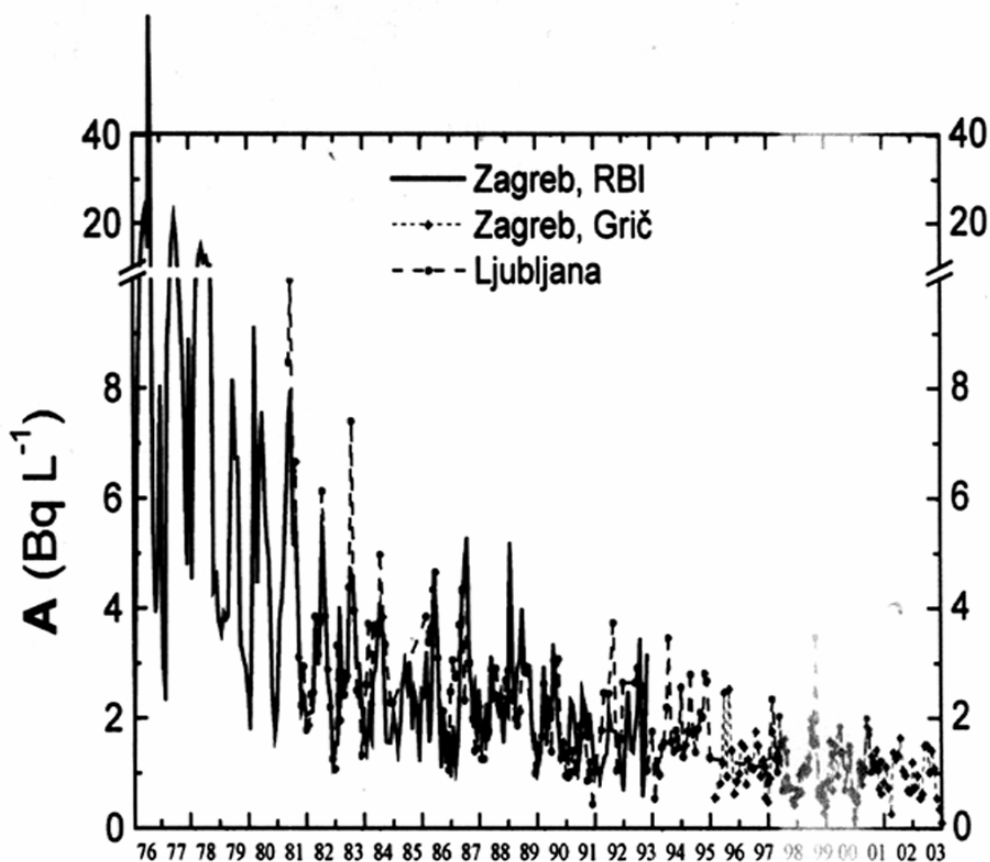
S obzirom da u ovom radu postoje podaci za koncentraciju tritijuma u padavinama na ZB i za 1986. god. (što nije slučaj sa USEK-om i VINS-om, gde rezultati postoje od 1988. god), kada se desio akcident na četvrtom bloku nuklearne elektrane u Černobilju 26. aprila 1986. god. i kada je došlo do kontaminacije nižeg sloja troposfere, možemo da primetimo na osnovu slike 4.2. da nije došlo do značajnog povećanja koncentracije tritijuma u padavinama tokom 1986. god. Međutim, u prvoj dekadi maja meseca 1986. god. merena je koncentracija tritijuma u dnevnim uzorcima padavina, i vrednosti su bile do 27 Bq l^{-1} [73]. Na slici 4.2. su prikazane koncentracije za zbirne mesečne uzorke, tako da se ovaj porast ne primećuje. Takođe u nekim Evropskim gradovima u Austriji, Nemačkoj, Poljskoj, Švajcarskoj, Irskoj, ali i u Japanu i Rusiji je pokazano da nije bilo uticaja akcidenta u Černobilju na povećanje koncentracije tritijuma u padavinama [28,79,80].



Slika 4.6. Vrednosti koncentracije ^3H u mesečnim padavinama u VINS-u za period 1988 – avgust 2009



Slika 4.7. Srednje mesečne vrednosti koncentracije ^3H u padavinama u VINS-u za period 1988 – avgust 2009



Slika 4.8. Koncentracije ^3H u padavinama u Zagrebu i Ljubljani [78],

Radi poređenja sa rezultatima za vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na ZB prikazanim u ovoj doktorskoj disertaciji, u tabeli 4.1. prikazane su vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama u svetu. Iz tabele 4.1 se vidi da su koncentracije dobijene u različitim zemljama sveta nešto niže u odnosu na vrednosti dobijene za ZB (referentna meteorološka stanica). Treba napomenuti da su u tabeli 4.1. date vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama gde nema direktnog uticaja nuklearnih elektrana. Podatke koji su dobijeni u ovom radu za uzorke koji su sakupljeni na USEK – u i u VINS - u ne možemo porediti sa podacima iz tabele 4.1., jer je na ovim lokacijama (USEK i VINS) evidentan uticaj teškovodnih reaktora koji se nalaze u Institutu Vinča.

Tabela 4.1. Koncentracije ^3H u padavinama u svetu

Zemlja	Period ispitivanja	^3H [Bq l ⁻¹]	Literatura
Španija	2005, 2006	< 0,6	[81]
Argentina	2004	0,08 – 2,09	[82]
Hrvatska	1987 – 1996	~ 2	[83]
Hrvatska	1996 – 2004	~ 1	[84]
Slovenija	1987 – 1996	~ 2	[85]
Slovenija	1996 – 2004	~ 1	[84]
Japan	1987 – 1991	0,06 – 3,39	[86]
Rusija	1995 – 1997	3,2 – 4,5	[80]
Kipar	1998 – 2002	0,42	[87]
Južna Koreja	2007 – 2009	0,88	[88]
Poljska	1994 – 1996	1,9 – 2,2	[89]
Grčka	2004 – 2006	0,9	[90]
Portugalija	2003 – 2005	0,8 – 7,9	[91]
Rumunija	2006 - 2008	1,26 – 1,32	[92]
Austrija	1997 - 2002	1,19	
Nemačka	1994	2,4	[93]
Češka	1994	1,6	
Švajcarska	2003, 2004	1,19 – 1,79	[94]

4.2.1. Sezonski indeksi

Jedan od parametara za analizu sezonskih varijacija je određivanje sezonskih indeksa. Mesečni i kvartalni sezonski indeksi za koncentraciju tritijuma u padavinama na tri lokacije ZB, USEK i VINS, određeni na način opisan u poglavlju 2.2., prikazani su u tabeli 4.2.

Na ZB gde je koncentracija tritijuma u padavinama najniža u poređenju sa drugim ispitivanim lokacijama, dobijene vrednosti sezonskih indeksa ukazuju na maksimalne vrednosti u letnjim mesecima. Vrednosti mesečnih sezonskih indeksa za ZB kreću se od 0,80 za decembar do 1,27 za jun. Najveće vrednosti su dobijene u rano proleće i leto (mesečni sezonski indeksi veći od jedinice), što je posledica stratosferskog porekla ovog radionuklida [84,89]. Poznato je da je stratosfera glavni rezervoar

tritijuma kako prirodnog tako i proizvedenog koji nastaje kao posledica nuklearnih proba. Iz stratosfere tritijum ulazi u troposferu uglavnom na srednjim geografskim širinama sa maksimumom u proleće. U nižim slojevima troposfere tritijum se meša sa vodenom parom, a odatle sa padavinama dospeva na površinu Zemlje. Najveće vrednosti kvartalnih sezonskih indeksa, većih od jedinice, dobijene su za period proleće (1,06) i leto (1,17), što odgovara maksimalnim vrednostima koncentracije tritijuma dobijenim u ovom periodu. Dobijene sezonske varijacije karakteristične su za severnu hemisferu. Slične sezonske varijacije koncentracije tritijuma u padavinama dobijene su u Grčkoj [90].

Za uzorke padavina sakupljene u VINS-u izračunati mesečni sezonski indeksi kreću se od 0,78 za mart do 1,22 za avgust, što u potpunosti odgovara minimalnim odnosno maksimalnim srednjim mesečnim vrednostima koncentracije tritijuma, koji su dobijeni za mart i avgust (slika 4.7). Kao i za ZB, za uzorke iz VINS-a mesečni sezonski indeksi veći od jedinice su dobijeni za period rano proleće – leto. Izračunati kvartalni sezonski indeksi za VINS su najveći za proleće i leto (1,05 odnosno 1,09)

Za USEK mesečni sezonski indeksi kreću se od 0,63 za mart do 1,29 za jul, što odgovara minimalnoj vrednosti srednje mesečne koncentracije tritijuma u martu (slika 4.5) i maksimalnoj vrednosti srednje mesečne koncentracije tritijuma u julu (slika 4.5). Generalno su najveće vrednosti mesečnih sezonskih indeksa dobijene za leto. Međutim, pojavljuje se još jedan maksimum u januaru (mesečni sezonski indeks je 1,29), što uzrokuje i veću vrednost kvartalnog sezonskog indeksa za zimu (1,05), pored vrednosti koja je veća od jedinice za letnje mesece (1,10) [70]. Dobijena veća vrednost mesečnog sezonskog indeksa za januar, slaže se sa većom vrednošću srednje mesečne koncentracije tritijuma za januar, u odnosu na ostale zimske mesece, što je prikazano na slici 4.5.

Poređenja radi u tabeli 4.2 prikazane su i vrednosti mesečnih i kvartalnih sezonskih indeksa, izračunatih na osnovu vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama sakupljenim u Beču na meteorološkoj stanici HOHE WARTE u Austriji (48° 14' 55", 16° 21' 24", 203 m) kao jednoj od referentnih meteoroloških stanica. Obradeni su rezultati za period od 1985. do 2009. godine. Podaci za koncentraciju tritijuma u padavinama u Beču za dati period preuzeti su iz reference [77].

Tabela 4.2. Sezonski indeksi koncentracije ^3H u padavinama u Beogradu (ZB 1985 - 2009, USEK 1988 - 1997, VINS 1988 – 2009) i u Beču (HOHE WARTE 1985 - 2009)

Mesec	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
ZB	0,80	0,83	0,81	0,96	1,02	1,21	1,27	1,25	1,07	0,97	0,91	0,90
USEK	0,93	1,29	0,92	0,63	1,07	0,99	0,94	1,29	1,07	0,75	0,94	1,01
VINS	0,87	0,93	0,94	0,78	1,18	1,18	0,95	1,08	1,22	1,08	0,84	0,90
BEČ	0,70	0,71	0,84	0,91	1,07	1,19	1,31	1,37	1,23	1,02	0,78	0,73
Kvartalno	Zima			Proleće			Leto			Jesen		
ZB	0,81			1,06			1,17			0,93		
USEK	1,05			0,90			1,10			0,90		
VINS	0,91			1,05			1,09			0,94		
BEČ	0,75			1,06			1,30			0,84		

Mesečni i kvartalni sezonski indeksi za koncentraciju tritijuma u padavinama sakupljenim u Beču izračunati su na osnovu srednjih mesečnih koncentracija tritijuma koje su se kretale u opsegu od $1,20 \text{ Bq l}^{-1}$ (januar) do $2,33 \text{ Bq l}^{-1}$ (jul). Srednje mesečne vrednosti koncentracije tritijuma dobijene za Beč malo su niže od vrednosti srednjih mesečnih koncentracija tritijuma u padavinama na ZB, koje su se kretale od $2,6 \text{ Bq l}^{-1}$ (decembar) do $4,1 \text{ Bq l}^{-1}$ (jun). Dobijene vrednosti odnose se na period od 1985. do 2009. god.

Mesečni sezonski indeksi za Beč kreću se od 0,70 za decembar do 1,37 za jul, što se poklapa sa vrednostima mesečnih sezonskih indeksa za ZB (minimalna vrednost je 0,80 za decembar, dok je maksimalna vrednost 1,27 za jun). Kao i na ZB, i u Beču su najveće vrednosti za mesečni sezonski indeks dobijene za rano proleće i leto (od 1,02 do 1,37). Kvartalni sezonski indeks veći od jedinice dobijen je za proleće i leto za stanicu u Beču i iznosi 1,06 odnosno 1,30, redom, što se skoro u potpunosti poklapa sa kvartalnim sezonskim indeksima dobijenim za ZB, 1,06 za proleće i 1,17 za leto.

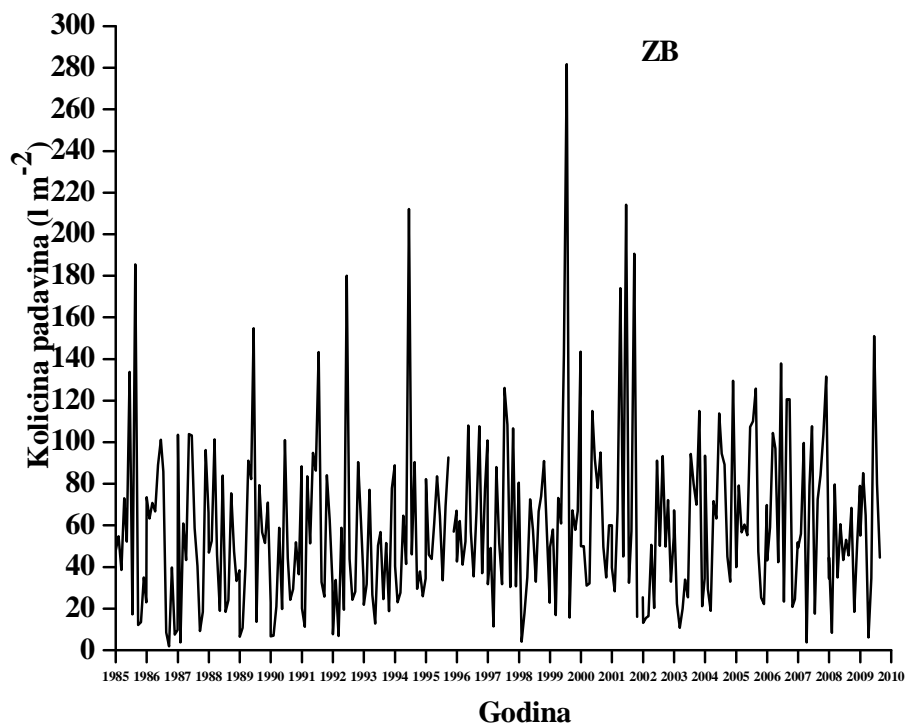
Dobijene sezonske varijacije tritijuma u padavinama, sa maksimumom u proleće - leto i minimumom u zimu na meteorološkim stanicama HOHE WARTE u Beču i ZB u Beogradu, nedvosmisleno ukazuju da je tritijum u padavinama na ovim lokacijama stratosferskog porekla. [84,89].

4.2.2. Depozicija tritijuma

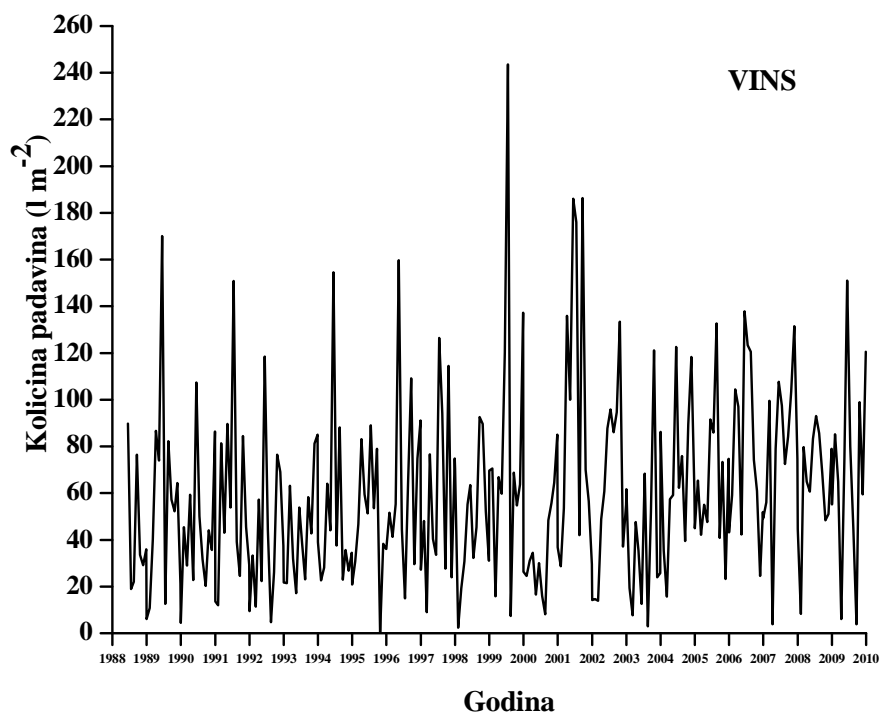
Da bi odredili depoziciju tritijuma, potrebni su podaci o količinama padavina na meteorološkim stanicama. Za ZB podaci su uzeti iz meteoroloških godišnjaka sa sajta Republičkog Hidrometeorološkog Zavoda Srbije (RHMZ) [56], dok su podaci za količine padavina u VINS-u dostupni u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Institut Vinča. Količine padavina na ZB za period 1985 – 2010 prikazane su na slici 4.9., dok su količine padavina u VINS-u za period 1988 – 2010 prikazane na slici 4.10.

Količina padavina na ZB kretala se u opsegu od $1,8 \text{ l m}^{-2}$ (septembar 1986) do $281,7 \text{ l m}^{-2}$ (jul 1999). Najkišnji mesec je jun sa količinom padavina između $25,4 \text{ l m}^{-2}$ (2003) i $214,2 \text{ l m}^{-2}$ (2001). Na MS VINS količina padavina je bila između $2,3$ (avgust 1993) i $243,6 \text{ l m}^{-2}$ (jul 1999). Najkišnji mesec je isto kao i na ZB jun, sa količinama padavina između $12,5 \text{ l m}^{-2}$ (2003) i 186 l m^{-2} (2001).

Na osnovu količine padavina i vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na moguće je izračunati depoziciju tritijuma na površinu zemlje. Količina tritijuma deponovana na površinu zemlje (u Bq m^{-2}) za ZB i za VINS prikazana je u tabelama 4.3. i 4.4. redom, i kreće se u opsegu od 4 Bq m^{-2} (mart 2003) do 1910 Bq m^{-2} (jun 1994) na ZB i u opsegu od 63 Bq m^{-2} (januar 1990) do 4535 Bq m^{-2} (jun 1992) u VINS-u [70]. Zbog većih vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama u VINS-u u odnosu na ZB, za VINS su dobijene veće vrednosti deponovanog tritijuma. Takođe, možemo primetiti da količina deponovanog tritijuma raste u prvoj polovini godine, od januara do letnjih meseci, a potom opada u drugoj polovini godine. Letnje kiše uzrokuju najveću depoziciju tritijuma, zbog velike količine padavina i već postojećeg maksimuma u koncentraciji tritijuma u letnjim mesecima (slika 4.3. i 4.7.).



Slika 4.9. Količina padavina na ZB za period 1985 - 2010



Slika 4.10. Količina padavina u VINS-u za period 1988 – 2010

Tabela 4.3. Količina tritijuma deponovana na površinu zemlje [Bq m⁻²] izračunata na osnovu količine padavina i koncentracije tritijuma u padavinama na ZB

Godina	Meseci												Godišnja suma
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1985	230	230	150	490	470	1070	180	1150	120	150	347	200	4787
1986	390	310	340	380	650	840	670	55	10	246	35	52	3978
1987	383	11	262	199	592	279	223	166	34	57	250	198	2654
1988	122	210	314	147	115	403	74	84	536	180	90	96	2371
1989	16	32	117	155	107	774	34	230	238	268	142	32	2145
1990	20	16	86	253	89	515	222	102	41	140	95	221	1800
1991	127	74	377	267	522	518	803	197	206	589	545	165	4390
1992	59	139	43	370	134	1512	324	109	79	362	383	195	3709
1993	94	169		117	146	504	654	100	185	41	249	276	2535
1994	279	83	233	245	249	1910	410	335					3744
1995								444	416		270	142	1272
1996	75	238	147	133	309	207	81	223	166	31	31	244	1885
1997	43	20			102	89	441	251	65	99	34	129	1273
1998	142		38	79	136	115	69	236	315	284	67	52	1533
1999	104	196					811	57	190				1358
2000	106	141	137		46	184	164	94		44	24	29	934
2001							69	36	80	36		50	231
2002	5	6	7	20		55	110	49	20	29			301
2003	55	9	4	47	41	30	151	46	65	46	8	14	566
2004	37	15	48	55	25	143	123	52	30	13	136	26	703
2005	16	32	86	38	115	93	44	122	19	41	20	122	748
2006	39	27	145	211	132	489	62	347	48	75		144	1719
2007	20	22	40		123	100	71	220	183	264	260	17	1320
2008	18		152	67	58	107	49	180	144	28	98	34	935
2009	48	68	68		66	246	138	79					713
Srednja mesečna vrednost	108	98	140	182	201	463	248	199	145	141	163	116	

Tabela 4.4. Količina tritijuma deponovana na površinu zemlje [Bq m⁻²] izračunata na osnovu količine padavina i koncentracije tritijuma u padavinama u VINS-u

Godina	Meseci												Godišnja suma
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1988						1435	456	1056	1607	816	477	1167	7014
1989	228	404	728	1914	1840	2330	504	1391	932	699	1363	441	12774
1990	63	631	551	1020	727	2972	1531	1125	548	878	968	1346	12360
1991	517	456	1294	882	2527	1194	3350	1611	755	2878	1172	999	17635
1992	467	1305	528	1579	1216	4535	1980	279	1058	2483	1677	972	18079
1993	471	548	885	2380	886	1146	745	557	2997	920	901	1870	14306
1994	1224	433	603	2254	1398	4024	888	1208	1436		1978		15446
1995	825		752	4138	3623	1837	1562	3348	3407			490	22669
1996	389	788	919	754	2063	437	879	1146	1218	835	312		9740
1997	661	818	101	1167	547	1016	1885	1295	219	1069	347	1250	10375
1998	772		93	1032	575	1447	1023	753	995	868	846		8404
1999	713	721	224	1532	1104	1251	4073	109			820	1539	12086
2000	288		394	932	456	837				950		933	5543
2001	705	226	342	1359	585	2511	2106		2305	1275	603		12217
2002	158		141	390	963	1067	1220		651	538	371	809	6408
2003	342		97	617			988		406		353	378	3181
2004	675	483	373	867	1209	1368	838	657	315	554	810	539	8688
2005	285	477	543	523	646	1320	856	1342	403	811		978	8184
2006	349	699	1253	1128	497	1560	1064	1512	571	535	304		9472
2007	384	733	996		719	1157	892	1081		622	995	431	8010
2008	232		654	679	582	602	740	534	297	216	253	527	5316
2009	290	288	389		584	1481	714	387					4133
Srednja mesečna vrednost	483	601	565	1324	1137	1692	1357	1077	1118	1029	808	929	

U tabeli 4.5 prikazan je odnos po mesecima između količine deponovanog tritijuma za VINS i količine deponovanog tritijuma dobijene za ZB kao referentne meteorološke stanice. Iz tabele 4.5 se može videti da je vrednost za količinu deponovanog tritijuma na površinu zemlje u VINS-u veća u svim mesecima u odnosu na deponovani tritijum izračunat za ZB, za period od 1988. do 2009. god. Taj odnos se kreće od 1,1 (jul 1993) do 48,4 (maj 2004). Količina deponovanog tritijuma zavisi od koncentracije tritijuma u padavinama, a samim tim što su vrednosti za koncentraciju tritijuma u padavinama sakupljenim u VINS-u veće u odnosu na ZB, i za očekivati je da deponovani tritijum na površinu zemlje ima veću vrednost za VINS nego za ZB.

Tabela 4.5. Odnos količine tritijuma deponovanog na površinu zemlje u VINS-u i na ZB

Godina	Meseci											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1988						3,6	6,2	12,6	3,0	4,5	5,3	12,2
1989	14,3	12,6	6,2	12,4	17,2	3,0	14,8	6,1	3,9	2,6	9,6	13,8
1990	3,2	39,4	6,4	4,0	8,2	5,8	6,9	11,0	13,4	6,3	10,2	6,1
1991	4,1	6,2	3,4	3,3	4,8	2,3	4,2	8,2	3,7	4,9	2,2	6,1
1992	7,9	9,4	12,3	4,3	9,1	3,0	6,1	2,6	13,4	6,9	4,4	5,0
1993	5,0	3,2		20,3	6,1	2,3	1,1	5,6	16,2	22,4	3,6	6,8
1994	4,4	5,2	2,6	9,2	5,6	2,1	2,2	3,6				
1995								7,5	8,2			3,5
1996	5,2	3,3	6,3	5,7	6,8	2,1	10,9	5,1	7,3	26,9	10,1	
1997	15,4	40,9			5,4	11,4	4,3	5,2	3,4	10,8	10,2	9,7
1998	5,4		2,4	13,1	4,2	12,6	14,8	3,2	3,2	3,1	12,6	
1999	6,9	3,7					5,0	1,9				
2000	2,7		2,9		9,9	4,6				21,6		32,2
2001							30,5		28,8	35,4		
2002	31,6		20,1	19,5		19,4	11,1		32,6	18,6		
2003	6,2		24,3	13,1			6,5		6,2		44,1	27
2004	18,2	32,2	7,8	15,8	48,4	9,6	6,8	12,6	10,5	42,6	6,0	20,7
2005	17,8	14,9	6,3	13,8	5,6	14,2	19,5	11,0	21,2	19,8		8,0
2006	8,9	25,9	8,6	5,3	3,8	3,2	17,2	4,4	11,9	7,1		
2007	19,2	33,3	24,9		5,8	11,6	12,6	4,9		2,4	3,8	25,4
2008	12,9		4,3	10,1	10,0	5,6	15,1	3,0	2,1	7,7	2,6	15,5
2009	6,0	4,2	5,7		8,8	6,0	5,2	4,9				

Izračunati linearni koeficijent korelacije između vrednosti koncentracije ^3H u padavinama i količine padavina na ZB je $r = -0,07$, dok je između koncentracije ^3H i količine padavina u VINS-u $r = -0,35$. Ovo ukazuje da nema korelacije između količine padavina i vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama. Možemo zaključiti da koncentracija ^3H u padavinama na obe lokacije ne zavisi od količine padavina, već od porekla i karakteristika vazdušnih masa u kojima se padavine formiraju.

Ako se posmatra linearna korelacija između količine deponovanog tritijuma na površinu zemlje za lokacije ZB i VINS, dobija se da je vrednost linearnog koeficijenta korelacije $r = 0,75$. Kada linearni koeficijent ima veću vrednost ($r > 0,60$), može se izvršiti testiranje značajnosti sračunatog linearnog koeficijenta korelacije. Granica sigurnosti linearnog koeficijenta korelacije računa se kao:

$$I_\gamma = \bar{r} \pm t_\gamma(k)\sigma_r \quad (4.1)$$

gde je $t_\gamma(k)$ vrednost promenljive *Studentove t* raspodele za verovatnoću γ i broj stepeni slobode k ($k = n - 1$), σ_r je srednja greška izabrane veličine r ($\sigma_r = 1/\sqrt{n-3}$).

U praksi se dobijeni koeficijent linearne korelacije testira, tj. uvode se dve provere: da li se koeficijent linearne korelacije značajno razlikuje od nule, i da li se značajno razlikuje od neke zadate vrednosti ρ . U prvom slučaju koristi se *Studentov t* test, i koeficijent t se računa kao:

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (4.2)$$

U našem slučaju za $r = 0,75$ i za $n = 260$ dobijamo $t = 18,21$. Na osnovu praga značajnosti $\alpha = 0,05 = 5\%$ i broja stepeni slobode $n - 2$, kriterijum za prihvatanje nulte hipoteze je $|t| \geq T_{\alpha, n-2}$, gde je $T_{\alpha, n-2}$ slučajna promenljiva koja se pokorava *Studentovom* zakonu raspodele [38]. Dakle možemo zaključiti da je u našem slučaju $|t = 18,21| \geq T_{5\%, 258}(1,685)$ [38] i da se dobijeni linearni koeficijent korelacije značajno razlikuje od nule.

U drugom slučaju, kada se testira da li se dobijeni linearni koeficijent korelacije razlikuje od neke unapred zadate vrednosti, pomoću *Fišerove transformacije*, računaju se nove slučajne promenljive:

$$z_r = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+r}{1-r} \right) \quad (4.3)$$

$$z_\rho = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\rho}{1-\rho} \right) \quad (4.4)$$

čija je standardna devijacija $\sigma_{z_\rho} = 1/\sqrt{n-3}$. Na osnovu ovih promenljivih formira se nova promenljiva, u :

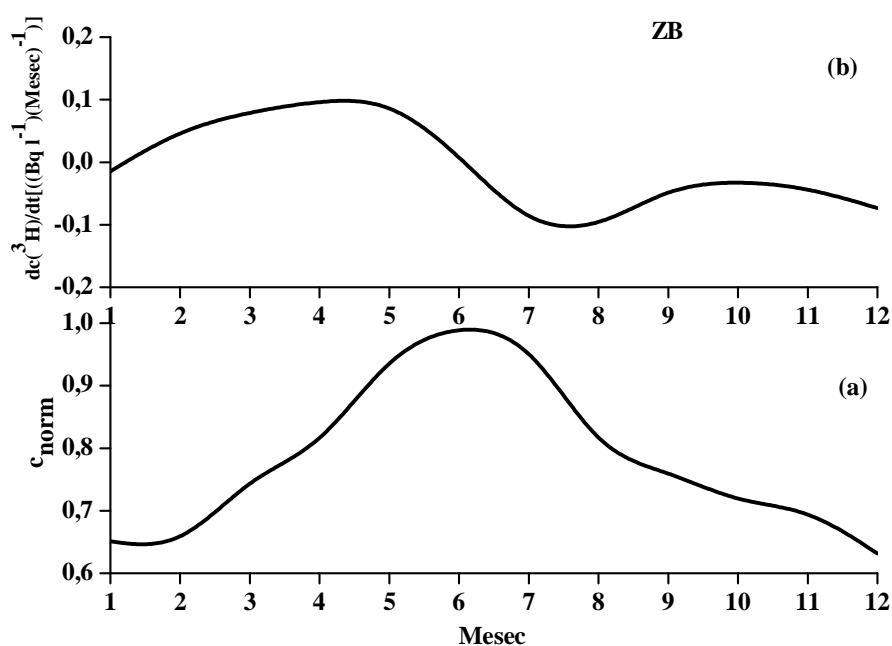
$$u = \frac{z_r - z_\rho}{\sigma_{z_\rho}} \quad (4.5)$$

koja sledi normalan zakon raspodele. Ako je ispunjen uslov da je $r \cong \rho$ prihvata se nulta hipoteza na pragu značajnosti $\alpha = 5\%$, ako je $|u| < 1,96$ [95]. U našem slučaju, za $r = 0,75$, dobijamo da je $z_r = 0,39$. Ako stavimo da je $\rho = 0,8$ dobijamo da je $z_\rho = 0,44$, dok je $\sigma_{z_\rho} = 0,06$. Na kraju za u dobijamo da je $-0,83$. Dakle $|u| < 1,96$ i prihvata se nulta hipoteza da se r statistički beznačajno razlikuje od $0,8$.

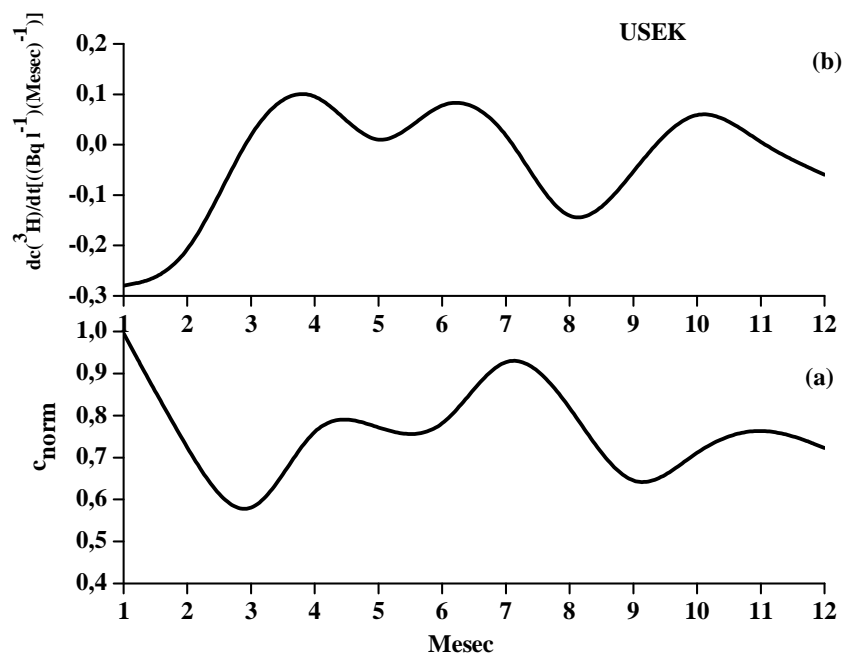
4.2.3. Indeks simetrije

Na slikama 4.11.a, 4.12.a i 4.13.a prikazane su krive normiranih vrednosti koncentracija (normirane su srednje mesečne vrednosti koncentracija tritijuma u padavinama u odnosu na maksimalnu vrednost srednje mesečne koncentracije koja za ZB iznosi $4,1 \text{ Bq l}^{-1}$, za USEK $10,4 \text{ Bq l}^{-1}$ i za VINS $23,6 \text{ Bq l}^{-1}$). Slike 4.11.b, 4.12.b i 4.13.b predstavljaju prve izvode normiranih koncentracija u funkciji vremena. Maksimumi na datim slikama pod b), odgovaraju prevojnim (infleksionim) tačkama na krivama normiranih koncentracija u funkciji vremena, što je u saglasnosti sa teorijskom postavkom prikazanom u poglavlju 2.5. Kao što se može videti sa datih slika, sve krive

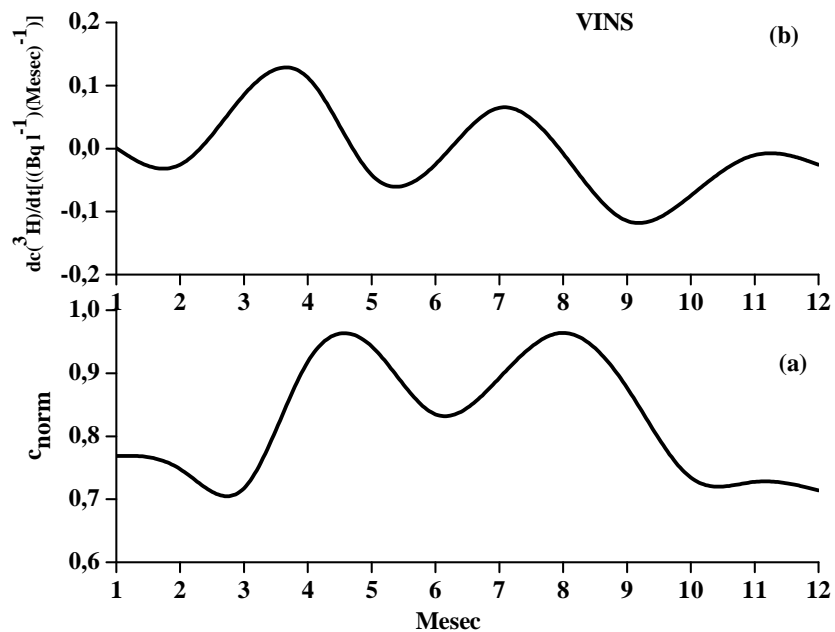
se karakterišu svojim svojstvenim oblicima, tako da za posmatrane lokacije krive se po obliku međusobno razlikuju. Na slici 4.14 su predstavljene sve tri krive prvog izvoda normiranih koncentracija za lokacije ZB, USEK i VINS, radi preglednijeg poređenja promena vrednosti prvih izvoda sa vremenom. Tok promene prvog izvoda na stanici USEK prati tok promene prvog izvoda na stanici VINS.



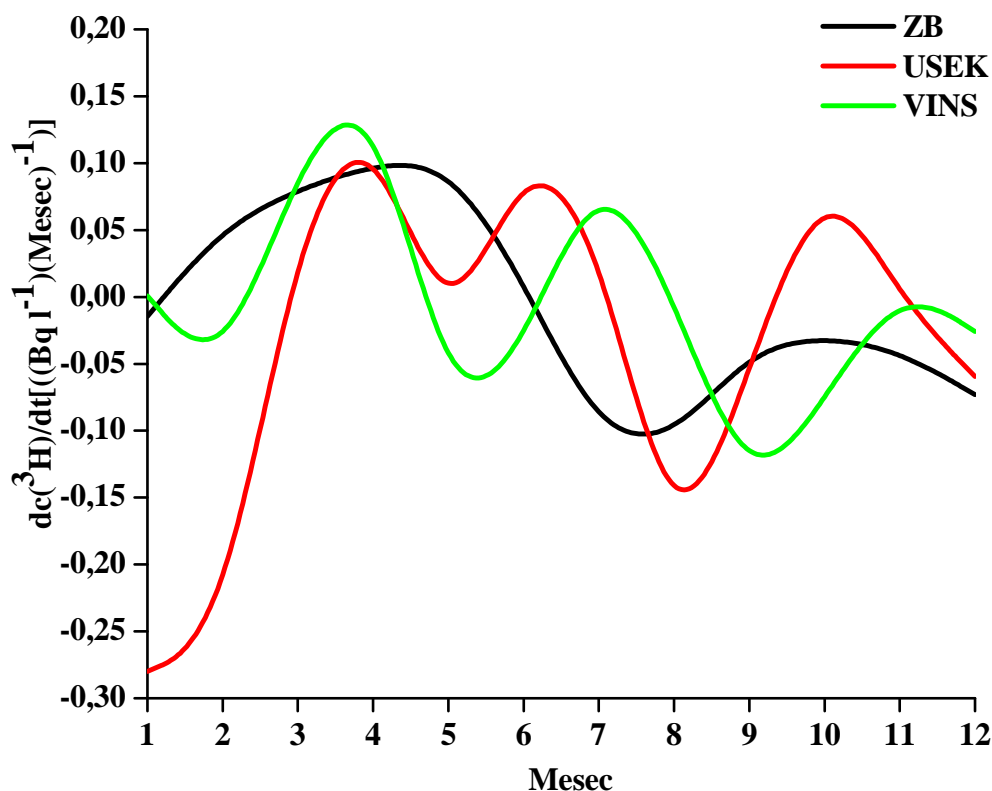
Slika 4.11. a) Vrednosti normiranih srednjih mesečnih vrednosti koncentracije tritijuma
i b) prvi izvod krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za ZB



Slika 4.12. a) Vrednosti normiranih srednjih mesečnih vrednosti koncentracije tritijuma
i b) prvi izvod krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za USEK



Slika 4.13. a) Vrednosti normiranih srednjih mesečnih vrednosti koncentracije tritijuma
i b) prvi izvod krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za VINS



Slika 4.14. Prvi izvod ($dc(^3H)/dt$) krivih normiranih vrednosti koncentracije tritijuma u funkciji vremena za lokacije ZB, USEK i VINS

Na slici 4.15. prikazani su drugi izvodi. krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena na različitim lokacijama. Minimum na krivoj drugog izvoda za ZB odgovara maksimalnoj vrednosti srednje mesečne vrednosti koncentracije tritijuma u junu (slika 4.3.). Minimumi na krivama drugog izvoda za USEK i VINS odgovaraju maksimalnim vrednostima srednjih mesečnih koncentracija tritijuma, dok maksimumi na krivama drugog izvoda odgovaraju minimalnim vrednostima srednjih mesečnih koncentracija prikazanih na slikama 4.5. i 4.7.

Indeks simetrije izračunat na osnovu jednačine (2.19) za sve tri lokacije predstavljen je u drugoj koloni tabele 4.6. Njegove vrednosti variraju u zavisnosti od lokacije uzorkovanja padavina. Da bi se fizički povezao indeks simetrije sa

eksperimentalno dobijenim srednjim mesečnim vrednostima koncentracije tritijuma koristi se sledeća jednačina:

$$\langle c(^3H) \rangle = F_{3H} \cdot n \quad (4.6)$$

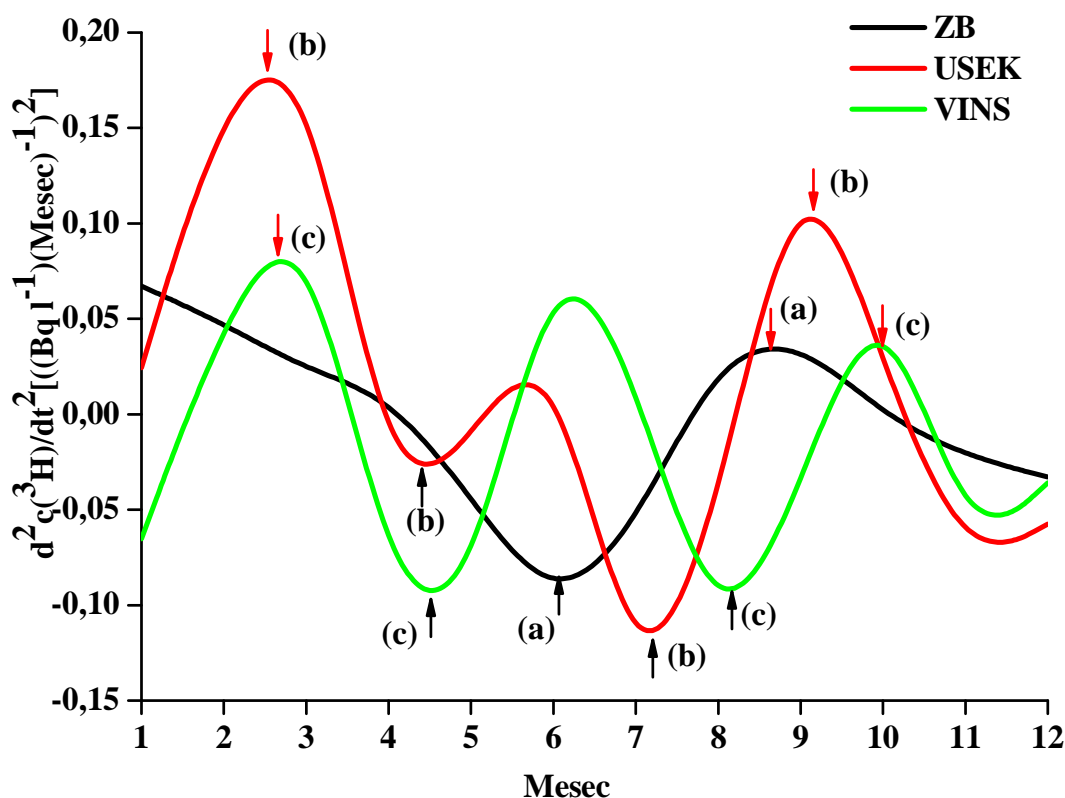
gde je $\langle c(^3H) \rangle$ srednja vrednost srednjih mesečnih vrednosti koncentracije tritijuma (Bq l^{-1}), F_{3H} – faktor proporcionalnosti, n ima isto značenje kao i ranije. Dobijene vrednosti za $\langle c(^3H) \rangle$ i F_{3H} prikazane su u trećoj i četvrtoj koloni tabele 4.6.

Tabela 4.6. Vrednosti indeksa simetrije, srednjih vrednosti srednjih mesečnih koncentracija tritijuma i izračunate vrednosti faktora proporcionalnosti

Lokacija	n	$\langle c(^3H) \rangle$ [Bq l^{-1}]	F_{3H}
ZB	4,96	3,20	0,65
USEK	9,06*	7,97	0,88
VINS	5,08*	19,39	3,82

*Kumulativne vrednosti indeksa simetrije $n_1 + n_2$ dobijene sa krivih drugog izvoda

Na osnovu izračunatih vrednosti za faktor proporcionalnosti možemo videti iz tabele 4.6. da on predstavlja merilo povećane koncentracije tritijuma na datoj lokaciji, tj. najveća vrednost od 3,82 je dobijena za VINS gde su dobijene najveće vrednosti koncentracije tritijuma u odnosu na druge ispitivane lokacije.



Slika 4.15. Drugi izvod ($d^2 c(^3H)/dt^2$) krivih normiranih vrednosti koncentracije tritijuma u funkciji vremena na različitim lokacijama. Na slici su strelicama označene pozicije pikova koji su korišćeni za računanje indeksa simetrije (a) – ZB, b) – USEK i c) – VINS). Crvenim strelicama su obeleženi maksimumi na krivama drugog izvoda dok su crnim strelicama obeleženi minimumi na krivama drugog izvoda

4.3. Tritijum u površinskim vodama u Beogradu

Usled moguće kontaminacije Save i Dunava tritijumom koji može dospeti u reke putem padavina, a i zbog niza nuklearnih elektrana na obalama ovih reka, važno je ispitivati njegov sadržaj, naročito zbog toga što se Beograd snabdeva vodom za piće iz Save i Dunava. Mesto uzorkovanja vode na Savi je Makiš i na Dunavu u Vinči. Uzorci za analizu uzimani su na mestima sa kojih se normalno kontroliše kvalitet voda. Ispitivanje sadržaja tritijuma u potoku Mlaka je takođe veoma bitno, jer se potok uliva u

Dunav (u Vinči), preko Bolečice, a sam potok protiče pored istraživačkog reaktora u Institutu Vinča, tako da može doći do kontaminacije Dunava.

Promena koncentracije tritijuma u Savi prikazana je na slici 4.16 za period od 1985. do 2009. Sadržaj tritijuma kreće se od $0,40 \pm 0,12$ (novembar 2003) do $10,7 \pm 1,3$ Bq l⁻¹ (januar 1986), i opada globalno ako se posmata ceo period od 1985. do 2009. god. U periodu od 1985. do 1991. god. prisutan je pad vrednosti koncentracije tritijuma, dok u periodu od 1991. do 1993. god. postoji porast koncentracije, i zatim ponovo sadržaj tritijuma opada do 2009. god.

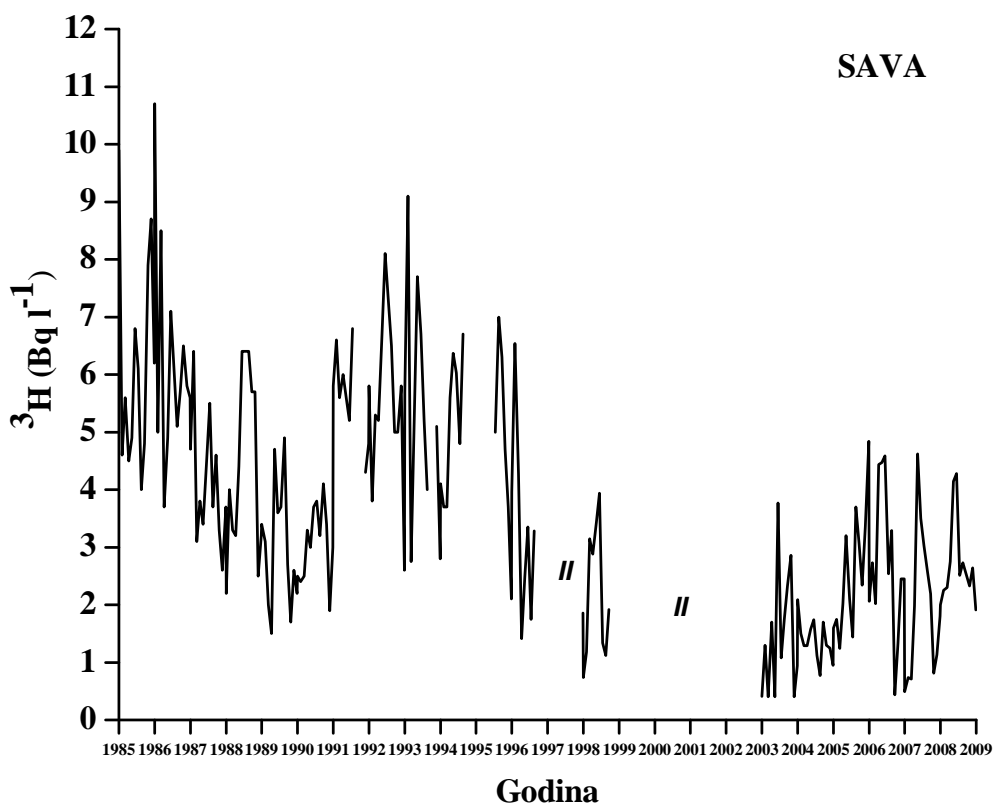
Srednje mesečne vrednosti koncentracije za Savu prikazane su na slici 4.17. i kreću se od 3,1 (decembar) do 4,7 Bq l⁻¹ (jun). Kao i kod padavina na ZB, uočljiv je širok maksimum srednjih mesečnih koncentracija za vreme letnjih meseci. Distribucija tritijuma u Savi je pod uticajem tritijumskog sadržaja u padavinama ali i hidrometeoroloških uslova (slivno područje reke, protok, itd.) [75]. Slična raspodela dobijena je za srednje mesečne koncentracije u Savi za period 1976-1983 [75]. Sadržaj tritijuma u Savi za vreme letnjeg maksimuma (maj - avgust) je oko 12 % viši u poređenju sa sadržajem u padavinama na ZB. U ostalom delu godine (izuzev januara i februara gde je sadržaj ³H u Savi veći za 30 % nego u padavinama) sadržaj u Savi je veći nego onaj u padavinama za oko 11 %. Koncentracija ³H u Savi u Beogradu za period 1976 – 1984 bila je od 1,04 – 16,69 Bq l⁻¹ [71].

Za razliku od Save, u Dunavu su dobijene veće vrednosti koncentracije tritijuma i kreću se od $0,40 \pm 0,12$ (mart 2003) do $13,2 \pm 1,6$ Bq l⁻¹ (februar 1992). Činjenica da u Dunavu ima više sadržaja tritijuma nego u Savi, ukazuje da tritijum u Dunav dospeva u znatnoj meri iz drugih izvora lociranih uzvodno. Raspodela koncentracije tritijuma u Dunavu prikazana je na slici 4.18 za period od 1986 do 2009. Počevši od 1986. god. koncentracija tritijuma opada do 1989. god. kada se zapaža porast koncentracije usled otvaranja nove nuklearne elektrane u Češkoj [28]. Od 1995. god. sadržaj tritijuma u Dunavu ponovo opada.

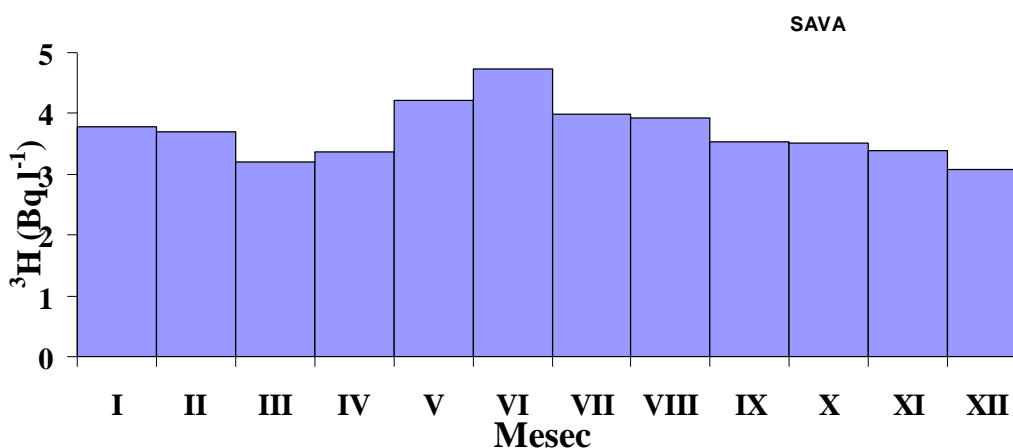
Srednje mesečne vrednosti koncentracije za Dunav prikazane su na slici 4.19. i kreću se od 3,4 (decembar) do 5,7 Bq l⁻¹ (jun). Kao i kod Save, i za Dunav se uočava maksimum srednjih mesečnih koncentracija u letnjim mesecima, tako da je tok promene vrednosti koncentracije tritijuma u Savi i Dunavu sličan. Postoji blagi porast srednjih mesečnih koncentracija u januaru, februaru i aprilu što remeti normalnu sezonsku

raspodelu. Koncentracija ^3H u Dunavu u Beogradu za period 1976 – 1984 bila je od 2.0 – 18,12 Bq l⁻¹ [71].

Akcident u Černobilju 1986. god. nije uticao na značajno povećanje koncentracije tritijuma u površinskim vodama Savi i Dunavu (slike 4.16. i 4.18.).



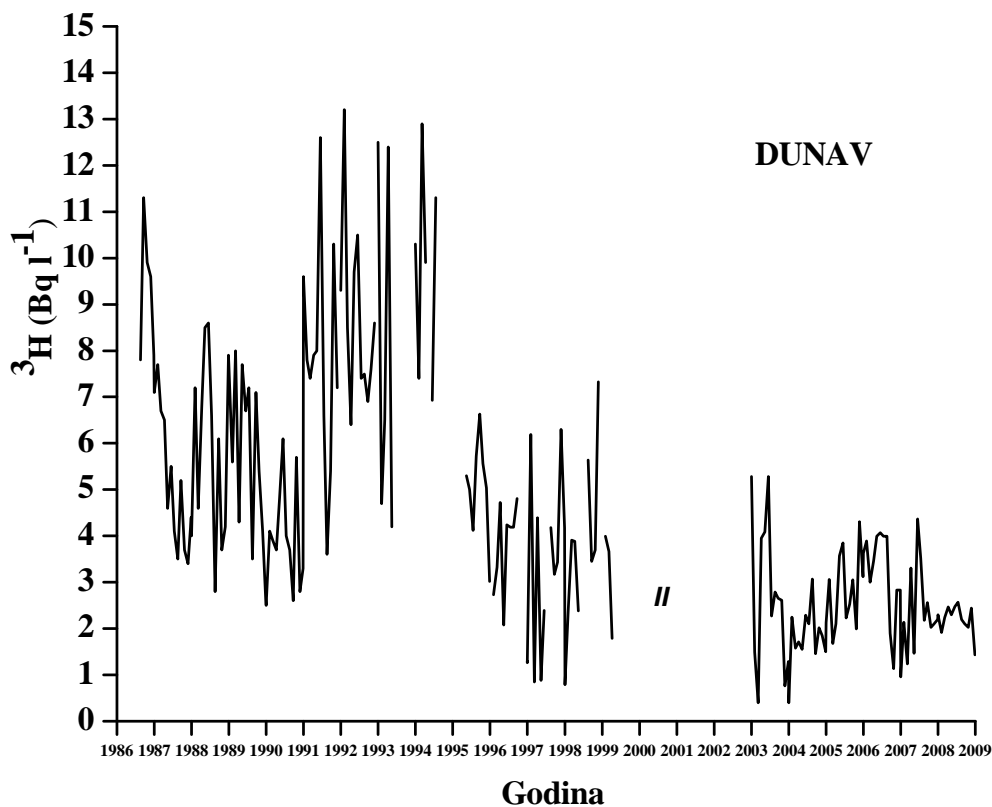
Slika 4.16. Vrednosti koncentracije ^3H u Savi za period 1985 – 2009



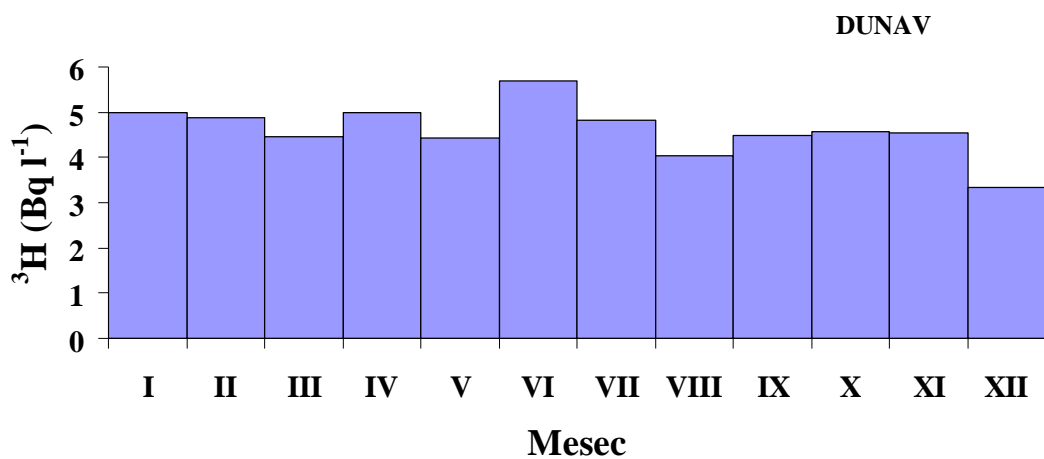
Slika 4.17. Srednje mesečne vrednosti koncentracije ^3H u Savi za period 1985 – 2009.

Sadržaj tritijuma u potoku Mlaka za period 1990 – jul 2009. prikazan je na slici 4.20. i kreće se od $8,51 \pm 1,5 \text{ Bq l}^{-1}$ (april 2009) do $133,8 \pm 22,7 \text{ Bq l}^{-1}$ (januar 1993). Dobijene vrednosti za Mlaku ukazuju na povećanu koncentraciju tritijuma u odnosu na vrednosti dobijene u površinskim vodama Savi i Dunavu, što znači da postoji uticaj lokalne kontaminacije zbog teškovodnih reaktora RA i RB u Institutu Vinča na sadržaj tritijuma u Mlaci. Međutim tokom celog perioda ispitivanja u uzorcima iz Mlake, uočava se trend opadanja sadržaja tritijuma, tako da je koncentracija nakon 2000. god, skoro četiri puta manja nego što je bila devedesetih godina, što je posledica odsustva rada reaktora RA.

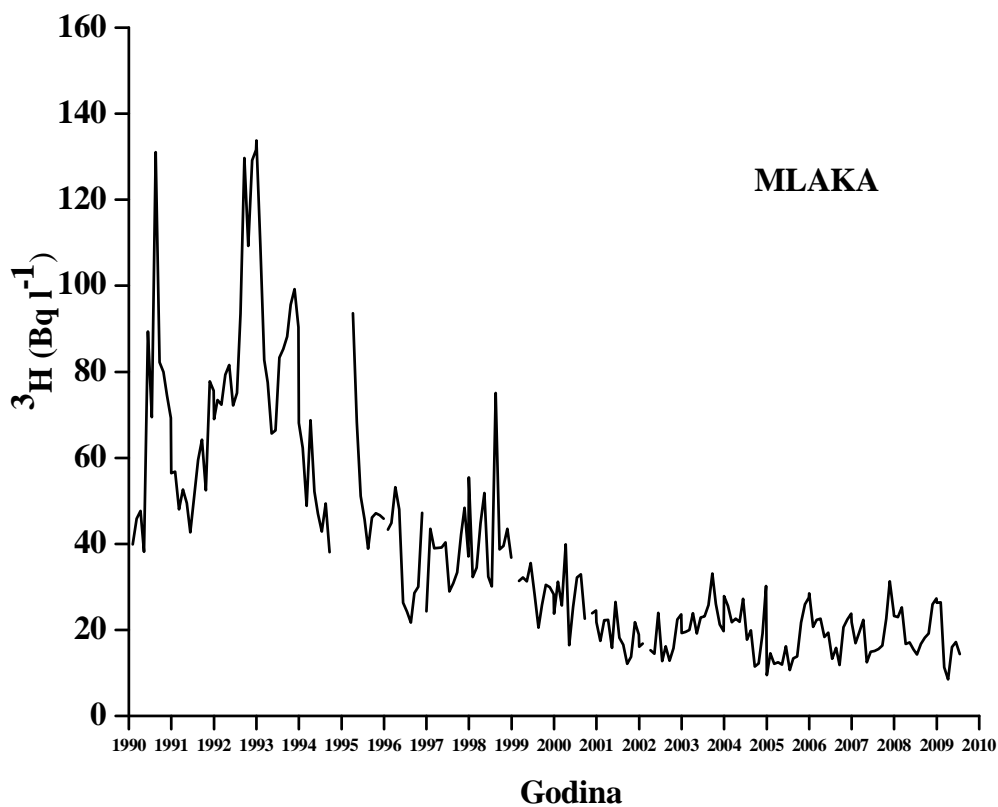
Promene srednjih mesečnih vrednosti koncentracija prikazane su na slici 4.21. i kreću se od $32,6$ (jul) do 45 Bq l^{-1} (novembar). Tok promene ovih vrednosti ne ukazuje na sezonske varijacije koje su karakteristične za stratosfersko poreklo tritijuma.



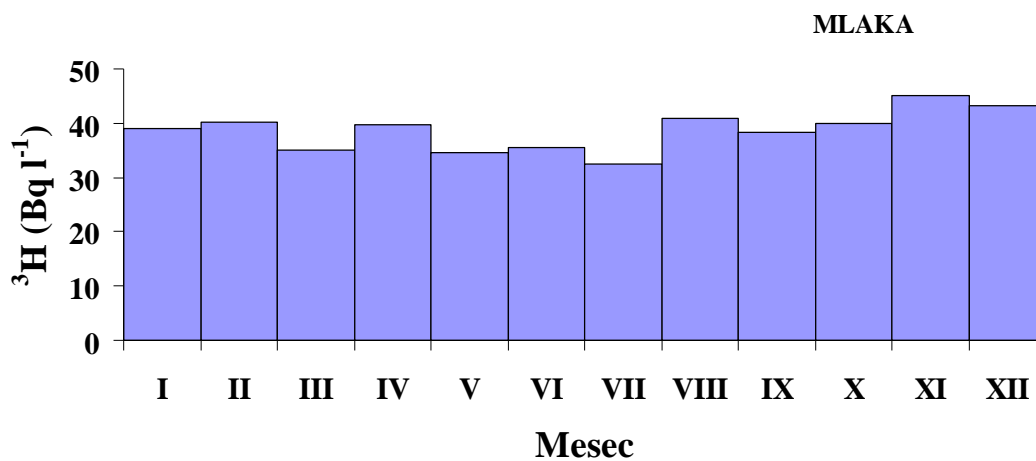
Slika 4.18. Vrednosti koncentracije ^3H u Dunavu za period 1986 – 2009



Slika 4.19. Srednje mesečne vrednosti koncentracije ^3H u Dunavu za period 1986 – 2009



Slika 4.20. Vrednosti koncentracije ^3H u potoku Mlaka za period 1990 – jul 2009



Slika 4.21. Srednje mesečne vrednosti koncentracije ^3H u Mlaci za period 1990 – jul 2009

Linearni koeficijent korelacije, r , između koncentracije tritijuma u površinskim vodama za različite lokacije pokazuje da se vrednosti koncentracije dobijene za Savu mogu korelirati sa vrednostima dobijenim za Dunav ($r = 0,64$) i Mlaku ($r = 0,65$). Linearni koeficijent korelacije za Dunav i Mlaku iznosi $r = 0,61$. Kada linearni koeficijent ima veću vrednost ($r > 0,60$), može se izvršiti testiranje značajnosti sračunatog linearnog koeficijenta korelacije.

Za dobijeni, $r = 0,64$, između Save i Dunava, a za $n = 288$, na osnovu jednačine (4.2) dobijamo da je $|t = 14,09| \geq T_{5\%,286}(1,685)$ [38] i da se dobijeni linearni koeficijent korelacije značajno razlikuje od nule. U drugom slučaju, kada se testira da li se dobijeni linearni koeficijent korelacije razlikuje od neke unapred zadate vrednosti, u ovom slučaju $\rho = 0,7$, na osnovu jednačine (4.5) dobijamo da je promenljiva u u ovom slučaju $u = -1,84$, dakle $|u| < 1,96$ i prihvata se nulta hipoteza da se r statistički beznačajno razlikuje od 0,7.

Za dobijeni linearni koeficijent korelacije, $r = 0,65$, između Save i Mlake, a za $n = 235$, dobijamo da je $|t = 13,06| \geq T_{5\%,233}(1,685)$ i da se dobijeni linearni koeficijent korelacije značajno razlikuje od nule. Za zadato $\rho = 0,7$, dobijamo da je $u = -1,40$, dakle $|u| < 1,96$ i prihvata se nulta hipoteza da se r statistički beznačajno razlikuje od 0,7.

Za dobijeni linearni koeficijent korelacije, $r = 0,61$, između Dunava i Mlake, a za $n = 235$, dobijamo da je $|t = 11,75| \geq T_{5\%,233}(1,685)$ i da se dobijeni linearni koeficijent korelacije značajno razlikuje od nule. Za zadato $\rho = 0,65$, dobijamo da je $u = -1,01$, dakle $|u| < 1,96$ i prihvata se nulta hipoteza da se r statistički beznačajno razlikuje od 0,65.

Radi poređenja podataka, u tabeli 4.7. date su vrednosti koncentracije tritijuma u površinskim vodama u svetu. Uočavaju se razlike između koncentracija tritijuma merenih u rekama u čijim okolinama se nalaze nuklearne elektrane i koncentracija tritijuma u rekama gde nema uticaja elektrana.

Tabela 4.7. Koncentracije ^3H u površinskim vodama u svetu. U nekim slučajevima nivo ^3H je povišen usled uticaja nuklearnih elektrana

Zemlja	Reka	Period ispitivanja	^3H [Bq l^{-1}]	Komentar	Literatura
Srbija	<i>Dunav</i>	2010	1,5 - 3		[96]
Rumunija	<i>Dunav</i>	2006 - 2008	1,88		[92]
Bugarska	<i>Dunav</i>	2003	1,7 – 3,0		[97]
Slovenija	<i>Sava</i>	1988, 1989	7 - 28	Uticaj nuklearne elektrane <i>Krško</i>	[98]
		1987 - 1996	1,5 - 10		[85]
Hrvatska	<i>Sava</i>	2010	0,7		[99]
Francuska	<i>Rhone</i>	1993,1994	Do 30	Uticaj nuklearne elektrane <i>Creys - Malville</i>	[100]
		2002, 2003	1,56 – 1,59	Nuklearna elektrana <i>Creys – Malville</i> zatvorena 1998	[101]
	<i>Doubs</i>	1993, 1994	80	Švajcarska industrija satova <i>(Chaux de Fonds)</i>	[100]
Belgija	<i>Meuse</i>	2007	10 - 28	Uticaj nuklearne elektrane <i>Tihange</i>	[100]
Portugalija	<i>Tejo</i>	2003 - 2005	3,5 – 20,6	Uticaj nuklearne elektrane <i>Almaraz u Španiji</i>	[91]
Španija	<i>Tagus</i>	2001	15-121	Uticaj nuklearne elektrane <i>Almaraz</i>	[97]
	<i>Ebro</i>	1990 - 1993	Do 117	Uticaj nuklearne elektrane <i>Asco</i>	[102]
Češka	<i>Vltava</i>	2001 - 2005	do 26,6	Uticaj nuklearne elektrane <i>Temelin</i>	[103]
Kipar		1998 - 2002	0,54		[87]
Poljska	<i>Vistula</i>	1994 - 1999	0,4 – 2,5		[89]

Vrednosti koncentracija tritijuma prikazanih za Dunav u Srbiji [96] u tabeli 4.7. odnose se na mesta uzorkovanja koja nisu obrađena u ovoj disertaciji, a to su Novi Sad, Apatin, Zemun, Negotin i granica Srbije, Rumunije i Bugarske. Ostale vrednosti za Dunav u Rumuniji i Bugarskoj slažu se sa našim vrednostima koncentracije tritijuma u Dunavu (mesto uzorkovanja Vinča). Sadržaj tritijuma u Savi u Beogradu je niži nego u Sloveniji i Hrvatskoj (tabela 4.7.) gde postoji uticaj nuklearne elektrane Krško. U

drugim zemljama prikazanim u tabeli 4.7. gde postoji uticaj nuklearnih elektrana, sadržaj tritijuma u rekama kreće se i do 121 Bq l^{-1} (Španija).

4.3.1. Sezonski indeksi

Mesečni i kvartalni sezonski indeksi za koncentraciju tritijuma u površinskim vodama na tri lokacije Sava, Dunav i Mlaka određeni na način opisan u poglavlju 2.2., prikazani su u tabeli 4.8.

Za Savu, gde je koncentracija tritijuma najniža u poređenju sa drugim ispitivanim lokacijama za površinske vode, sezonske varijacije tritijuma ukazuju na stratosfersko poreklo ovog radionuklida [84,89] tj. distribucija tritijuma u Savi je pod uticajem tritijumskog sadržaja u padavinama, uprkos nuklearnoj elektrani Krško lociranoj uzvodno. Najveće vrednosti mesečnih sezonskih indeksa, većih od jedinice, dobijene su za period maj – avgust i u tom periodu kreću se od 1,05 do 1,26, što odgovara maksimalnim vrednostima srednjih mesečnih koncentracija tritijuma dobijenim u ovom periodu (slika 4.17.). Međutim, u januaru i februaru su takođe dobijene više vrednosti mesečnog sezonskog indeksa (1,01 i 0,99) što odgovara nešto višim vrednostima srednjih mesečnih koncentracija u ova dva zimska meseca. Dobijeni kvartalni sezonski indeksi za Savu pokazuju maksimum u leto (1,12) i minimum u jesen (0,93).

Za uzorke vode iz Dunava, izračunati mesečni sezonski indeksi kreću se od 0,72 za decembar do 1,22 za jun. što se u potpunosti slaže sa minimalnom vrednošću srednje mesečne koncentracije tritijuma u Dunavu za decembar, koja iznosi $3,4 \text{ Bq l}^{-1}$ i maksimalnom vrednošću od $5,7 \text{ Bq l}^{-1}$ za jun. Takođe pojavljuju se i dve vrednosti mesečnog sezonskog indeksa veće od jedinice za januar i februar što remeti normalnu sezonsku varijaciju, tj. ukazuje na kontaminaciju Dunava tritijumom, usled nuklearnih elektrana koje se nalaze na Dunavu. Dobijeni kvartalni sezonski indeksi pokazuju maksimum u leto (1,04) i minimum u zimu (0,95).

Za uzorke sakupljene u potoku Mlaka najniža vrednost izračunatog mesečnog sezonskog indeksa je 0,84 za jul, što se slaže sa minimalnom vrednošću srednje mesečne koncentracije tritijuma u Mlaci za jul koja iznosi $32,6 \text{ Bq l}^{-1}$. Najveća vrednost mesečnog sezonskog indeksa dobijena je za novembar i iznosi 1,17, što se slaže sa

maksimalnom vrednošću srednje mesečne koncentracije u novembru (45 Bq l^{-1}). Možemo reći na osnovu izračunatih sezonskih indeksa, da tritijum u uzorcima iz Mlake nikako nije prirodan, već je proizvedeni, s obzirom na činjenicu da se uzorci iz Mlake koji se koriste za analizu tritijuma sakupljaju neposredno pored istraživačkog reaktora RA u Institutu Vinča, tako da je u ovim uzorcima evidentan uticaj teškovodnih reaktora na sadržaj tritijuma.

Tabela 4.8. Sezonski indeksi koncentracije ^3H u površinskim vodama u Beogradu (SAVA 1985 - 2009, DUNAV 1986 - 2009, MLAKA 1990 – jul 2009)

Mesec	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
SAVA	0,82	1,01	0,99	0,86	0,90	1,13	1,26	1,06	1,05	0,94	0,94	0,90
DUNAV	0,72	1,07	1,05	0,96	1,07	0,95	1,22	1,04	0,87	0,97	0,98	0,98
MLAKA	1,12	1,01	1,04	0,91	1,03	0,89	0,92	0,84	1,06	0,99	1,04	1,17
Kvartalno	Zima			Proleće			Leto			Jesen		
SAVA	0,94			0,96			1,12			0,93		
DUNAV	0,95			0,99			1,04			0,98		
MLAKA	1,06			0,94			0,94			1,07		

4.3.2. Indeks simetrije

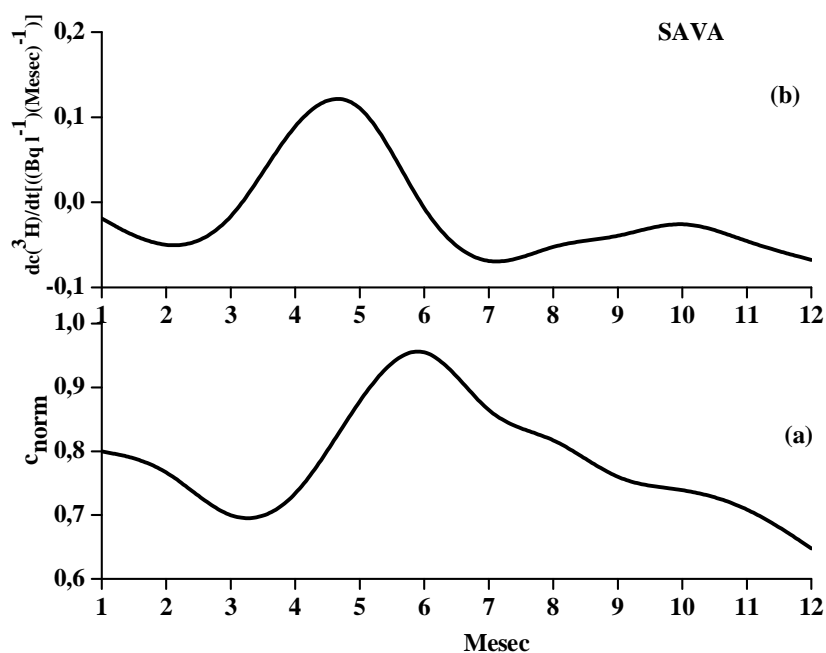
Na slikama 4.22.a, 4.23.a i 4.24.a prikazane su krive normiranih vrednosti koncentracija (normirane su srednje mesečne vrednosti koncentracija tritijuma u površinskim vodama u odnosu na maksimalnu vrednost srednje mesečne koncentracije koja za SAVU iznosi $4,7 \text{ Bq l}^{-1}$, za DUNAV $5,7 \text{ Bq l}^{-1}$ i za MLAKU 45 Bq l^{-1} . Slike 4.22.b, 4.23.b i 4.24b predstavljaju prve izvode normiranih vrednosti koncentracija u funkciji vremena. Maksimumi na datim slikama pod b), odgovaraju prevojnim (infleksionim) tačkama na krivama normiranih koncentracija u funkciji vremena. Krive se razlikuju po obliku za sve tri ispitivane lokacije. Na slici. 4.25. su predstavljene sve tri krive prvog izvoda normiranih koncentracija za lokacije Sava Dunav i Mlaka.

Na slici 4.26. prikazani su drugi izvodi. krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena na različitim lokacijama. Za Savu, minimum na krivoj drugog izvoda odgovara maksimalnoj vrednosti srednje mesečne koncentracije u junu, dok maksimum za mart na krivoj drugog izvoda odgovara minimalnoj vrednosti srednje mesečne koncentracije u martu. Drugi maksimum na krivoj drugog izvoda bi trebao da

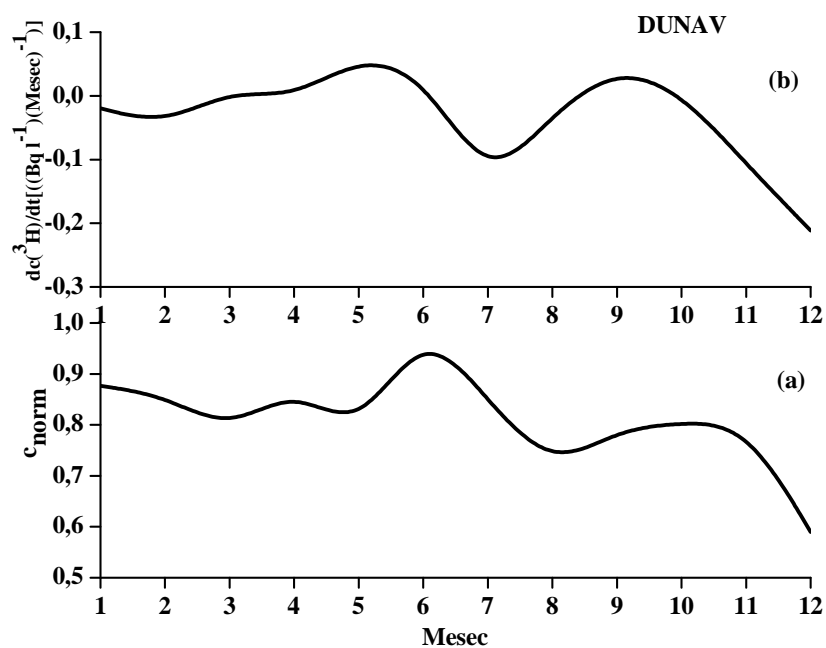
bude za decembar, jer je za taj mesec dobijena minimalna srednja mesečna koncentracija tritijuma od $3,1 \text{ Bq l}^{-1}$ (slika 4.17.), ali kako kriva na 12-om mesecu ima prekid, taj maksimum se ne vidi.

Za Dunav, minimum na krivoj drugog izvoda odgovara maksimalnoj vrednosti srednje mesečne koncentracije za jun ($5,7 \text{ Bq l}^{-1}$), dok maksimum na krivoj drugog izvoda odgovara niskoj vrednosti srednje mesečne koncentracije u avgustu (slika 4.19.). Drugi maksimum na krivoj drugog izvoda nbi trebao da se pojavi za decembar, kada je dobijena najniža vrednost srednje mesečne koncentracije, $3,4 \text{ Bq l}^{-1}$, ali kako kriva ima prekid maksimum se ne vidi.

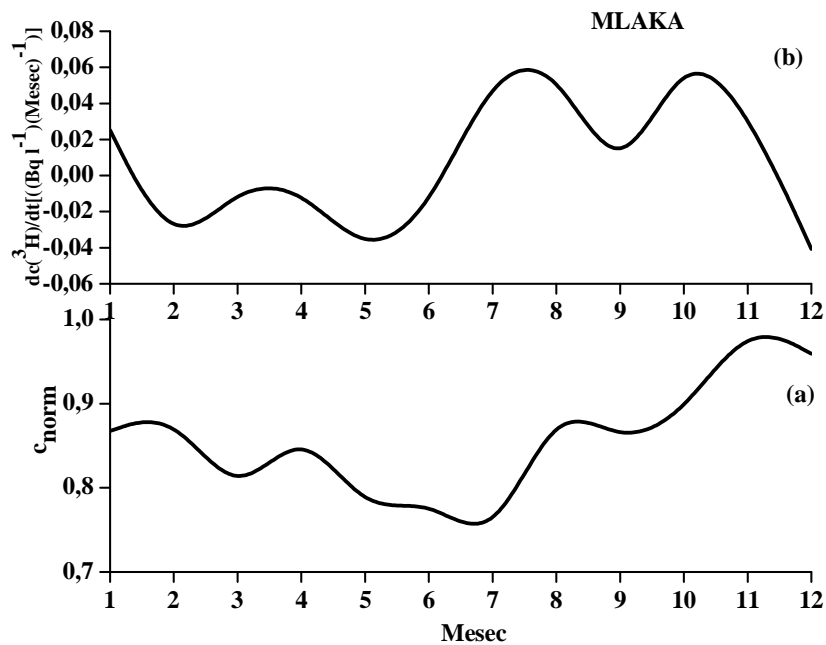
Za Mlaku, minimumi na krivoj drugog izvoda (slika 4.26.) odgovaraju niskim vrednostima srednjih mesečnih koncentracija tritijuma (slika 4.21.), dok maksimumi na krivoj drugog izvoda odgovaraju minimalnim vrednostima srednjih mesečnih koncentracija.



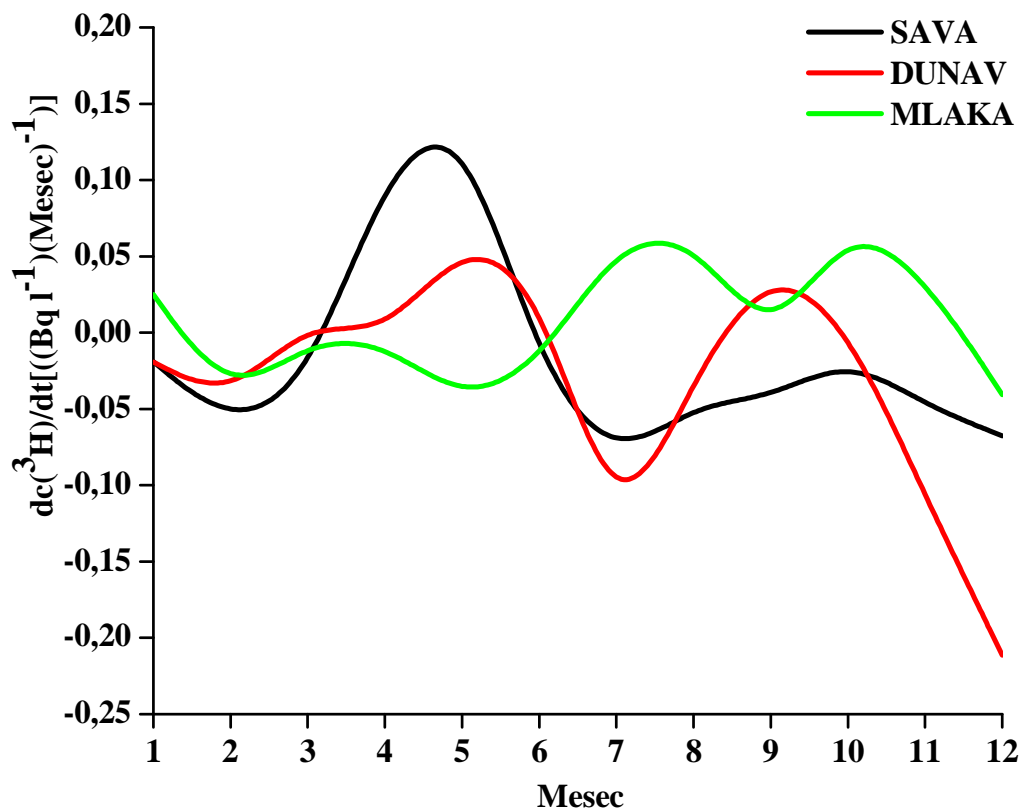
Slika 4.22. a) Vrednosti normiranih srednjih mesečnih koncentracija tritijuma i b) prvi izvod krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za Savu



Slika 4.23. a) Vrednosti normiranih srednjih mesečnih koncentracija tritijuma i b) prvi izvod krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za Dunav



Slika 4.24. a) Vrednosti normiranih srednjih mesečnih koncentracija tritijuma i b) prvi izvod krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za Mlaku



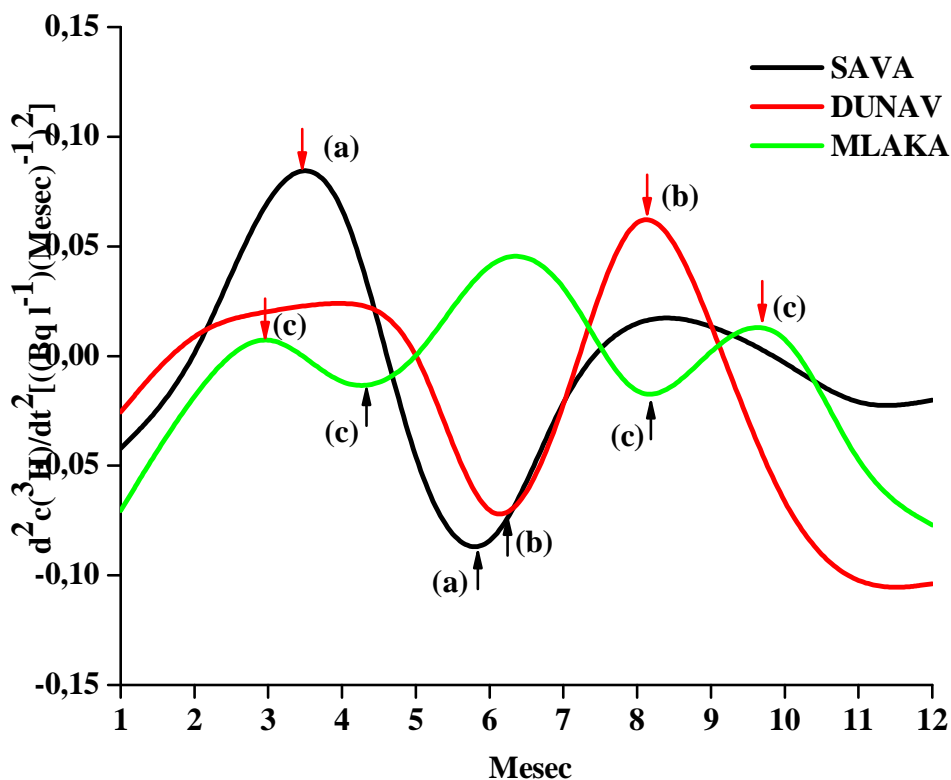
Slika 4.25. Prvi izvod ($dc(^3H)/dt$) krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena za lokacije Sava, Dunav i Mlaka

Izračunati indeks simetrije, n , za sve tri lokacije predstavljen je u drugoj koloni tabele 4.9. Njegove vrednosti variraju u zavisnosti od lokacije, i ima najveću vrednost za uzorke iz Mlake. Srednja vrednost srednjih mesečnih koncentracija tritijuma, $\langle c(^3H) \rangle$ i faktor proporcionalnosti, F_{3n} , izračunat na osnovu jednačine (4.6) dati su u trećoj i četvrtoj koloni tabele 4.9.

Tabela 4.9. Vrednosti indeksa simetrije, srednjih vrednosti srednjih mesečnih koncentracija tritijuma i izračunate vrednosti faktora proporcionalnosti

Lokacija	n	$\langle c(^3H) \rangle$ [Bq l ⁻¹]	F_{3H}
SAVA	1,68	3,70	2,20
DUNAV	2,04	4,60	2,27
MLAKA	4,59	38,68	8,43

Na osnovu izračunatih vrednosti za faktor proporcionalnosti možemo videti iz tabele 4.9. da on predstavlja merilo povećane koncentracije tritijuma na datoj lokaciji, tj. najveća vrednost od 8,43 je dobijena za Mlaku gde su dobijene najveće vrednosti koncentracije tritijuma u odnosu na druge ispitivane lokacije.



Slika 4.26. Drugi izvod ($d^2c(^3H)/dt^2$) krivih normiranih koncentracija tritijuma u funkciji vremena na različitim lokacijama. Na slici su strelicama označene pozicije pikova koji su korišćeni za računanje indeksa simetrije (a) – SAVA, b) – DUNAV i c) – MLAKA). Crvenim strelicama su obeleženi maksimumi na krivama drugog izvoda dok su crnim strelicama obeleženi minimumi na krivama drugog izvoda

4.3.3. Procena efektivne doze

S obzirom na činjenicu da stanovništvo u Beogradu koristi vodu uzetu i prerađenu od reka Save i Dunava za piće, izračunata je efektivna doza usled unosa tritijuma ingestijom, na osnovu dobijenih koncentracija tritijuma u Savi i Dunavu, korišćenjem jednačine (2.20), za različite starosne grupe. Rezultati su prikazani u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Efektivna doza usled unosa ^3H ingestijom iz vode za piće iz Save i Dunava za period 1985 – 2008

Godina	$E_{\text{ing}} [\mu\text{Sv g}^{-1}]$											
	Sava						Dunav					
	< 1	1-2	2-7	7-12	12-17	>17	< 1	1-2	2-7	7-12	12-17	>17
1985	0,099	0,104	0,067	0,050	0,061	0,081						
1986	0,100	0,105	0,068	0,050	0,062	0,082	0,149	0,156	0,101	0,075	0,092	0,122
1987	0,066	0,069	0,045	0,033	0,041	0,054	0,083	0,087	0,056	0,042	0,051	0,068
1988	0,071	0,075	0,048	0,036	0,044	0,058	0,094	0,099	0,064	0,047	0,058	0,078
1989	0,048	0,051	0,033	0,024	0,030	0,040	0,093	0,097	0,063	0,047	0,057	0,076
1990	0,049	0,052	0,033	0,025	0,030	0,040	0,062	0,066	0,042	0,031	0,039	0,051
1991	0,090	0,095	0,061	0,045	0,056	0,074	0,126	0,133	0,086	0,064	0,078	0,104
1992	0,089	0,094	0,061	0,045	0,055	0,073	0,139	0,146	0,094	0,070	0,086	0,114
1993	0,087	0,091	0,059	0,044	0,054	0,071	0,130	0,136	0,088	0,065	0,080	0,106
1994	0,082	0,086	0,056	0,041	0,051	0,067	0,157	0,165	0,106	0,079	0,097	0,129
1995	0,077	0,081	0,052	0,039	0,048	0,063	0,084	0,084	0,054	0,040	0,050	0,066
1996	0,054	0,057	0,037	0,027	0,033	0,044	0,056	0,059	0,038	0,028	0,035	0,046
1997							0,054	0,057	0,037	0,027	0,034	0,045
1998	0,035	0,037	0,024	0,018	0,022	0,029	0,059	0,062	0,040	0,030	0,037	0,049
1999							0,066	0,069	0,044	0,033	0,041	0,054
2003	0,023	0,024	0,016	0,012	0,014	0,019	0,043	0,045	0,029	0,022	0,027	0,035
2004	0,022	0,023	0,015	0,011	0,014	0,018	0,029	0,030	0,020	0,014	0,018	0,024
2005	0,041	0,043	0,028	0,021	0,025	0,034	0,045	0,047	0,030	0,023	0,028	0,037
2006	0,044	0,046	0,030	0,022	0,027	0,036	0,051	0,054	0,035	0,026	0,032	0,042
2007	0,032	0,033	0,021	0,016	0,020	0,026	0,037	0,039	0,025	0,019	0,023	0,030
2008	0,043	0,045	0,029	0,022	0,027	0,035	0,038	0,040	0,026	0,019	0,024	0,032

Vrednosti efektivne doze za vodu iz Save kreću se u opsegu 0,011 do 0,105 $\mu\text{Sv g}^{-1}$, dok se za Dunav kreću od 0,014 do 0,165 $\mu\text{Sv g}^{-1}$. Iz tabele 4.10 može se videti da su najveće vrednosti za efektivnu dozu dobijene za starosnu grupu 1 – 2 godine, međutim sve su niže od maksimalno dozvoljene doze za stanovništvo od 1000 $\mu\text{Sv g}^{-1}$ [47] i niže su od svih granica efektivnih doza preporučenih od strane različitih međunarodnih organizacija (100 $\mu\text{Sv g}^{-1}$ [52], 40 $\mu\text{Sv g}^{-1}$ [53], 100 $\mu\text{Sv g}^{-1}$ [54] 1000 $\mu\text{Sv g}^{-1}$ [104] 2400 $\mu\text{Sv g}^{-1}$ [105]), tako da ne predstavljaju značajan radiološki uticaj na zdravlje ljudi. Prikazani rezultati slični su rezultatima dobijenim za efektivnu dozu usled ingestije tritijuma iz podzemnih voda u Indiji (0,02 $\mu\text{Sv g}^{-1}$), Brazilu (1,3 $\mu\text{Sv g}^{-1}$) [106], rečne vode u Češkoj (0,04 – 0,11 $\mu\text{Sv g}^{-1}$) [103], bunara u Kazahstanu (0,05 $\mu\text{Sv g}^{-1}$) [107].

Na osnovu Pravilnika o granicama izlaganja jonizujućim zračenjima i merenjima radi procene nivoa izlaganja jonizujućim zračenjima [47], granična vrednost sadržaja ^3H u vodi za piće je 100 (Bq l^{-1}). U tabeli 4.11 su poređenja radi prikazane vrednosti koncentracije ^3H u vodi za piće u različitim zemljama.

Tabela 4.11. Koncentracije ^3H u vodi za piće u različitim zemljama

Zemlja	^3H [Bq l^{-1}]	Literatura
Španija	< 0,6	[81]
Srbija	0,023 – 0,046	[108]
Grčka	0,6 - 2	[109]
Italija	< 6.75	[110]
Kanada	< 5	[111]
UK	0,9 - 3	[107]
Kazahstan	3,5	[107]
Slovenija	~ 1,5 - 4	[85]
Holandija	1-10	[112]

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije ispitivan je sadržaj tritijuma prirodnog i antropogenog porekla u uzorcima padavina i površinskih voda u Beogradu. Uticaj istraživačkih teškovodnih reaktora u Institutu za nuklearne nauke Vinča, na kontaminaciju voda iz životne sredine, posmatran je preko promena vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na meteorološkim stanicama u Institutu (VINS) i van njega (Zeleno Brdo i USEK), i u površinskim vodama Savi, Dunavu i Mlaci. Svi uzorci analizirani u ovoj disertaciji elektrolitički su obogaćeni i kao takvi mereni na tačnom scintilacionom detektoru. Izračunati su parametri koji definišu proces elektrolize: separacioni faktor, parametar obogaćenja i faktor obogaćenja, i pokazano je da se dobijene vrednosti uporedljive sa onima u literaturi.

Prikazane su promene vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na meteorološkim stanicama u Beogradu: ZB (za period od 1985 – avgust 2009. god.), USEK (za period 1988 – 1998. god) i VINS (za period 1988 – avgust 2009. god.). Vremenske promene koncentracije tritijuma u padavinama na ZB ukazuju na normalne sezonske varijacije sa izraženim letnjim maksimumom u junu, koji najčešće počinje od maja meseca, i sa izraženim minimumom u zimskim mesecima. Za razliku od ZB gde postoji izražen maksimum u leto, kod USEK-a pored maksimuma u leto postoji još jedan maksimum u zimu, što ukazuje na to da tritijum u padavinama nije samo stratosferskog porekla (prirodni tritijum), već da postoji i uticaj proizvedenog tritijuma (posledica rada istraživačkih teškovodnih reaktora u Institutu Vinča). Dobijene vrednosti za VINS ukazuju na povećanu koncentraciju tritijuma u odnosu na vrednosti dobijene za ZB, a veće su i od vrednosti dobijene na USEK-u, što znači da postoji uticaj lokalne kontaminacije zbog teškovodnih reaktora RA i RB u Institutu Vinča.

Na osnovu količine padavina i vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na ZB i u VINS-u, izračunata je depozicija tritijuma na površinu zemlje na datim lokacijama. Količina tritijuma deponovana na površinu zemlje na ZB kreće se u opsegu od 4 do 1910 Bq m⁻², dok se u VINS-u kreće od 63 Bq m⁻² do 4535 Bq m⁻².

Vremenske promene koncentracije tritijuma u Savi prikazane su za period od 1985 do 2009. Pokazano je da je distribucija tritijuma u Savi je pod uticajem tritijumskog sadržaja u padavinama (dobijene vrednosti koncentracija tritijuma u Savi

ne razlikuju se znatno od sadržaja tritijuma u padavinama na ZB, a dobijeni su i slični sezonski efekti). Za razliku od Save, u Dunavu (analizirani period 1986 – 2009. god.) su dobijene veće vrednosti koncentracije tritijuma, što ukazuje na to da tritijum u Dunav dospeva u znatnoj meri iz drugih izvora lociranih uzvodno. Dobijene vrednosti za Mlaku (period ispitivanja 1990 - 2009) ukazuju na povećanu koncentraciju tritijuma, čak i do deset puta, u odnosu na vrednosti dobijene u površinskim vodama Save i Dunava. Zaključeno je da na sadržaj tritijuma u uzorcima vode potoka Mlaka uticaja ima lokalna kontaminacija zbog teškovodnih reaktora RA i RB u Institutu Vinča na sadržaj tritijuma u Mlaci. Međutim tokom celog perioda ispitivanja u uzorcima iz Mlake, uočen je trend opadanja sadržaja tritijuma, tako da je koncentracija nakon 2000. god, skoro četiri puta manja nego što je bila devedesetih godina, što je posledica odsustva rada reaktora RA.

Analizirane su sezonske varijacije preko određivanja mesečnih i kvartalnih sezonskih indeksa. Dobijene sezonske varijacije tritijuma u padavinama na ZB ukazuju na to da je tritijum na ovoj lokaciji stratosferskog porekla, što nije slučaj sa USEK-om i VINS-om, gde je poreklo tritijuma antropogeno. Što se tiče površinskih voda, izračunati sezonski indeksi za Savu, gde je koncentracija tritijuma najniža u poređenju sa drugim ispitivanim lokacijama za površinske vode, sezonske varijacije tritijuma ukazuju na stratosfersko poreklo ovog radionuklida. Izračunati sezonski indeksi za Dunav, pored sezonskih varijacija, koje pokazuju maksimum u proleđe – leto, pojavljuje se maksimum i u nekim zimskim mesecima što remeti normalnu sezonsku varijaciju, tj. ukazuje na kontaminaciju Dunava tritijumom, usled nuklearnih elektrana koje se nalaze na Dunavu. Na osnovu izračunatih sezonskih indeksa za Mlaku zaključeno je da je tritijum u uzorcima iz Mlake antropogenog porekla, zbog neposredne blizine istraživačkih reaktora u Institutu Vinča.

Izračunat je linearni koeficijent korelacije, između vrednosti koncentracije tritijuma u padavinama na različitim lokacijama kao i u površinskim vodama na različitim lokacijama. Pokazano je da je on ima veću vrednost kada se posmatraju različite lokacije površinskih voda ($r = 0,61, 0,64$ i $0,65$) u odnosu na različite lokacije za padavine ($r = 0,38, 0,51$ i $0,55$). Najveća vrednost linearnog koeficijenta korelacije dobijena je između količine deponovanog tritijuma na površinu zemlje za lokacije ZB i VINS ($r = 0,75$).

Na bazi normiranih eksperimentalno dobijenih rezultata srednjih mesečnih koncentracija tritijuma u padavinama i površinskim vodama na različitim lokacijama u Beogradu, određen je indeks simetrije, n . Pomoću indeksa simetrije, koji nije korišćen u dosadašnjim istraživanjima, moguće je pratiti vremensku promenu koncentracije tritijuma u vodama iz životne sredine. Utvrđeno je da indeks simetrije varira u zavisnosti od lokacije. Na osnovu postavljene jednačine koja povezuje vrednosti eksperimentalno dobijenih srednjih mesečnih koncentracija tritijuma i indeksa simetrije, određen je faktor proporcionalnosti, F , koji predstavlja merilo (indikator) za povećanu koncentraciju tritijuma na lokaciji VINS, kako za padavine tako i za površinske vode.

Na osnovu dobijenih vrednosti koncentracije tritijuma u površinskim vodama Savi i Dunavu izračunata je efektivna doza usled unosa ^3H ingestijom. Pokazano je da su sve dobijene vrednosti za efektivnu dozu niže od maksimalno dozvoljene doze za stanovništvo od $1000 \mu\text{Sv g}^{-1}$, tako da korišćenje vode za piće iz Save i Dunava ne predstavlja značajan radiološki uticaj na zdravlje ljudi, kada je tritijum u pitanju.

PRILOG A

Izračunavanje mernih nesigurnosti pojedinačnih komponenti metodom parcijalnih izvoda

Faktor obogaćenja tritijuma, Z_t , dat je jednačinom (A.1) [33]:

$$Z_t = \exp\left(\frac{PQ}{(V_i - V_f)F} \ln \frac{V_i}{V_f}\right) \quad (\text{A.1})$$

gde je P parameter obogaćenja, Q – broj amper časova za datu elektrolizu (Ah), V_i – početna zapremina uzorka (ml), V_f – krajnja zapremina uzorka (ml), F Faradejeva konstanta (2.975 Ah g⁻¹) broj amper časova neophodan za elektrolizu 1 g vode.

Merna nesigurnost $u(Z_t)$ može da se izračuna primenom sledeće jednačine:

$$u(Z_t) = \sqrt{\left(\frac{\partial Z_t}{\partial Q}\right)^2 (u(Q))^2 + \left(\frac{\partial Z_t}{\partial P}\right)^2 (u(P))^2 + \left(\frac{\partial Z_t}{\partial V_i}\right)^2 (u(V_i))^2 + \left(\frac{\partial Z_t}{\partial V_f}\right)^2 (u(V_f))^2} \quad (\text{A.2})$$

Četiri parcijalna izvoda iz jednačine (A.2) mogu se izraziti na sledeći način:

$$\frac{\partial Z_t}{\partial Q} = Z_t \frac{P}{(V_i - V_f)F} \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial Z_t}{\partial P} = Z_t \frac{Q}{(V_i - V_f)F} \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right) \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial Z_t}{\partial V_i} = Z_t \frac{\partial\left(\frac{PQ}{F} \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)\right)}{\partial V_i} = Z_t \frac{PQ}{F} \left(\frac{(V_i - V_f) - V_i \ln\left(\frac{V_i}{V_f}\right)}{(V_i - V_f)^2}\right) \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{\partial Z_I}{\partial V_f} = Z_I \frac{\partial \left(\frac{PQ}{F} \left(\frac{\ln(V_i/V_f)}{V_i - V_f} \right) \right)}{\partial V_f} = Z_I \frac{PQ}{F} \left(\frac{\ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) - \frac{(V_i - V_f)}{V_f}}{(V_i - V_f)^2} \right) \quad (\text{A.6})$$

Merna nesigurnost broja amper časova iz jednačine (A.2) je $u(Q) = 0,5 \%$ i to je greška ampermetra [33].

Srednja vrednost parametra obogaćenja za datu ćeliju izračunava se kao aritmetička sredina vrednosti parametra obogaćenja dobijenih tokom elektrolitičkih koraka u svakoj ćeliji koja sadrži vodu obogaćenu tritijumom (*spike water*). Merna nesigurnost parametra obogaćenja izračunava se kao standardna devijacija:

$$u(P) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - P)^2}{n - 1}} \quad (\text{A.7})$$

Tipična merna nesigurnost za parametar obogaćenja za ćelije gde je početna zapremina uzoraka 250 ml, je $u(P) = 0,006$ [33].

Merne nesigurnosti početne i krajnje zapremine, V_i i V_f , su $u(V_i) = u(V_f) = 0,14 \%$ [33] i uzimaju u obzir grešku merenja ćelije kao i grešku merenja Na_2O_2 .

Koncentracija tritijuma, A_T , u uzorcima voda nakon elektrolitičkog obogaćenja računa se po jednačini (A.8) [33]:

$$A_T = \frac{N_{SA} A_{ST}}{N_{ST} Z_I} D \quad (\text{A.8})$$

gde je N_{SA} od broj uzorka nakon oduzetog fona (imp min^{-1}); N_{ST} – od broj standarda nakon oduzetog fona (imp min^{-1}); A_{ST} – aktivnost standarda (Bq l^{-1}); Z_I faktor obogaćenja tritijuma; D – faktor koji uzima u obzir raspad tritijuma.

Merna nesigurnost $u(A_T)$ može da se izračuna primenom sledeće jednačine:

$$u(A_T) = \sqrt{\left(\frac{\partial A_T}{\partial N_{SA}}\right)^2 (u(N_{SA}))^2 + \left(\frac{\partial A_T}{\partial N_{ST}}\right)^2 (u(N_{ST}))^2 + \left(\frac{\partial A_T}{\partial A_{ST}}\right)^2 (u(A_{ST}))^2 + \left(\frac{\partial A_T}{\partial Z_I}\right)^2 (u(Z_I))^2 + \left(\frac{\partial A_T}{\partial D}\right)^2 (u(D))^2} \quad (\text{A.9})$$

Pet parcijalnih izvoda iz jednačine (A.9) mogu se izraziti na sledeći način:

$$\frac{\partial A_T}{\partial N_{SA}} = \frac{A_{ST} D}{N_{ST} Z_I} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial A_T}{\partial N_{ST}} = -\frac{N_{SA} A_{ST} D}{(N_{ST})^2 Z_I} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\partial A_T}{\partial A_{ST}} = \frac{N_{SA} D}{N_{ST} Z_I} \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial A_T}{\partial Z_I} = -\frac{N_{SA} A_{ST} D}{N_{ST} (Z_I)^2} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial A_T}{\partial D} = \frac{N_{SA} A_{ST}}{N_{ST} Z_I} \quad (\text{A.14})$$

Merne nesigurnosti odbroja uzorka nakon oduzetog fona, $u(N_{SA})$ i odbroja standarda nakon oduzetog fona, $u(N_{ST})$, računaju se na osnovu jednačina (A.15) i (A.16):

$$u(N_{SA}) = N_{SA} \sqrt{\left(\frac{u(N_{GSA})^2 + u(N_{DW})^2}{N_{SA}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_w)^2}{V_w}\right)} \quad (\text{A.15})$$

$$u(N_{ST}) = N_{ST} \sqrt{\left(\frac{u(N_{GST})^2 + u(N_{DW})^2}{N_{ST}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_w)^2}{V_w}\right)} \quad (\text{A.16})$$

Merne nesigurnosti odbroja uzorka bez oduzetog fona, $u(N_{GSA})$, odbroja standarda bez oduzetog fona, $u(N_{GST})$, i odbroja fona, $u(N_{DW})$, računaju se preko standardne devijacije:

$$u(N_{GSA}, N_{GST}, N_{DW}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - N)^2}{n-1}} \quad (\text{A.17})$$

Za merenje koncentracije tritijuma na tečnom scintilacionom detektoru pravi se smeša od 9 ml uzorka, standarda ili fona i 12 ml scintilacionog koktela, u polietilenskoj bočici. Za odmeravanje uzoraka i koktela koristi se pipeta. Merna nesigurnost pri prebacivanju smeše pipetom, $u(V_W)$, iz jednačina (A.15) i (A.16) uzima u obzir grešku pipete, zatim temperaturske varijacije za vreme pripreme scintilacione smeše, tako da ukupna merna nesigurnost iznosi $u(V_W) = 0,013$ ml [33]: .

Merna nesigurnost za aktivnost standarda, $u(A_{ST})$ iznosi 4 % [33].

Merna nesigurnost faktora obogaćenja tritijuma, $u(Z_I)$, računa se na osnovu jednačine (A.2).

Merna nesigurnost faktora koji uzima u obzir raspad tritijuma, $u(D)$, je funkcija vremena merenja i vremena poluraspada tritijuma i iznosi $u(D) = 1.6 \times 10^{-4}$ [33].

LITERATURA

- [1] L. L. Lucas, M. P. Unterweger, Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105** (4) (2000) 541-549.
- [2] Š. S. Miljanić, Izotopski efekti kod vodonika - Teška voda. Institut "Vinča", (1996).
- [3] W. Plastino, I. Chereji, S. Cuna, L. Kaihola, P. De Felice, N. Lupsa, G. Balas, V. Mirel, P. Berdea, C. Baci, Tritium in water electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. *Radiat. Measur.*, **42** (2007) 68-73.
- [4] G. Garbarino, M. Magnoni, S. Bertino, M. C. Losana, Development of an electrolysis system for tritium enrichment in superficial water samples. *Radiation Protection Dosimetry*, **137** (3-4) (2009) 329-331.
- [5] Pravilnik o prijavljivanju i evidentiranju izvora jonizujućih zračenja. Sl. Gl. RS 25/11 (2011).
- [6] Pravilnik o monitoringu radioaktivnosti. Sl. Gl. RS 97/11 (2011).
- [7] L. F. Belovodskii, V. K. Gaevoi, B. I. Grišmanovskii, Tritii. Moskva, Energoatomizdat, (1985).
- [8] D. G. Jacobs, Sources of tritium and its behavior upon release to the environment. U. S. Atomic Energy Commission (1968).
- [9] M. L. Oliphant, P. Harteck, L. Rutherford, Transmutation effects observed with heavy hydrogen. *Nature*, **133** (1934) 413.
- [10] J. Chadwick, M. Goldhaber, Disintegration by slow neutrons. *Nature*, **135** (1935) 65.
- [11] R. Cornog, W. F. Libby, Production of radioactive hydrogen by neutron bombardment of boron and nitrogen. *Phys. Rev.*, **59** (1941) 1046.
- [12] R. D. O'Neal, M. Goldhaber, Radioactive hydrogen from the transmutation of beryllium by deuterons. *Phys. Rev.*, **58** (1940) 1086-1087.
- [13] R. S. Krishnan, T. C. Banks, A New Type of Disintegration Produced by Deuterons, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **37** (1941) 317-323.
- [14] P. Verzaux, Tritium; Hydrogen Isotope of Mass 3, Bibliography, and Review. *J. Phys. Radium*, **13** (1952) 94-106.
- [15] E. L. Albenesius, Tritium as a Product of Fission. *Phys. Rev. Leu.*, **3** (1959) 274-275.

- [16] K. L. Roland, Radioactivity in the environment sources, distribution and surveillance. Harwood academic publishers (1984).
- [17] F. Begemann, The natural tritium economy of the Earth and the question of its variation with time. *Chimia*, **16** (1) (1962) 1-10.
- [18] S. Kaufman, W. F. Libby, The natural distribution of tritium. *Phys. Rev.*, **93** (1954) 1337-1344.
- [19] NCRP, No. 62, Tritium in the environment. National Council on Radiation Protection and Measurements, (1979).
- [20] Canadian Nuclear Safety Commission, Investigation of the environmental fate of tritium in the atmosphere, INFO-0792 (2009).
- [21] Z. Jaworowski, Natural and man-made radionuclides in the global atmosphere. *IAEA Bulletin*, **24** (2) (1982) 35-39.
- [22] M. Pešić, S. Cupać, Z. Vukadin, Experiences in management of ageing of research reactors in the Vinča Institute. *Vinča Institute of Nuclear Sciences, Bulletin*, **97** (1) (1997) 24-33.
- [23] M. Janković, N. Miljević, Tritium content in precipitation and atmospheric water vapor of the reactor hall in the Vinča Institute of Nuclear Sciences. *Physical Chemistry 2008, Proceedings of the 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-26, Society of Physical Chemists of Serbia, Belgrade, (2008) 653-655.*
- [24] M. Janković, V. Šipka, N. Miljević, D. Todorović, Z. Gršić, Sadržaj tritiuma u vazduhu hale reaktora RA u Institutu "Vinča". *XXIV Simpozijum DZZSCG, Društvo za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zlatibor, (2007) 73-76.*
- [25] N. Miljević, V. Šipka, A. Žujić, D. Golobočanin, Tritium around the Vinča Institute of Nuclear Sciences. *J. Environ. Radioact.*, **48** (2000) 303-315.
- [26] D. Stefanović, M. Pešić, Od kritičnog sistema teška voda – prirodni uranijum do brzo – termičkog istraživačkog reaktora u Vinči. *Institut za nuklearne nauka Vinča, Beograd*, **17** (1995).
- [27] R. M. Brown, Distribution of hydrogen isotopes in Canadian waters. *Isotopes Hydrology, IAEA, (1970) 3-21.*
- [28] F. J. Maringer, R. Tesch, M. Hrachowitz, V. Gruber, Long-term environmental monitoring and application of low-level ^3H , ^7Be , ^{137}Cs and ^{210}Pb activity concentrations

in the non-biotic compartments of the Danube in Austria. *Applied Radiation and Isotopes*, **61** (2004) 313–317.

[29] M. Hadžišehović, Raspodela izotopa lakih elemenata u prirodnim vodama i njihovo merenje. Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Prirodno – matematički fakultet, Beograd, (1978).

[30] R. D. Stojaković, Enrichment of tritium in water by electrolysis for measuring its low activity, Report, IBK-1392, Institute of Nuclear Sciences Vinča, Belgrade, (1976).

[31] P. E. Hartley, Design and performance of tritium measurement systems using electrolytic enrichment. *Nuclear Instruments and methods*, **100** (1972) 229-235.

[32] G. Sauzay, W. R. Schell, Analysis of low level tritium concentrations by electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, **23** (1972) 25-33.

[33] K. Rozanski, M. Groning, Tritium assay in water samples using electrolytic enrichment and liquid scintillation spectrometry, in: *Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements*, IAEA-TECDOC-1401, IAEA, Vienna, (2004) 195-217.

[34] J. Bigeleisen, Correlation of tritium and deuterium isotope effects, *Tritium in Physical and Biological Sciences*, IAEA, Vienna, **1** (1962) 161-168.

[35] H. G. Ostlund, E. Werner, E., The electrolytic enrichment of tritium and deuterium for natural tritium measurements, *Tritium in Physical and Biological Sciences*, IAEA, Vienna, **1** (1962) 95-104.

[36] T. Florkowski, Tritium electrolytic enrichment using metal cells, Low-level tritium measurement, *Proceedings of a consultants group meeting on low-level tritium measurement organized by the IAEA*, 24-28 September, Vienna, (1979) 133-138.

[37] D. Todorović, D. Popović, G. Đurić, M. Radenković, ^{210}Pb in ground level air in Belgrade city area. *Atmospheric Environment*, **34** (2000) 3245-3248.

[38] S. Prohaska, V. Ristić, *Hidrologija – kroz teoriju i praksu*. Univerzitet u Beogradu, Rudarsko geološki fakultet, Beograd, (1996).

[39] H. E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* **29** (11) (1957) 1702–1706.

[40] M. Földvári, *Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and its use in Geological Practice*. Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary,

Geological Institute of Hungary (Magyar Állami Földtani Intézet), Innova-Print Kft., Budapest, Hungary, **213** (2011) 15-180.

[41] J. Málek, The shape of thermoanalytical curves as a function of the reaction kinetics. *Thermochim. Acta*, **222** (1) (1993) 105-113.

[42] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetl, The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique, *Powder Technol.* **208** (1) (2011) 20-25.

[43] M. M. Janković, B. Ž. Janković, D. J. Todorović, Lj. M. Ignjatović, Tritium concentration analysis in atmospheric precipitation in Serbia, *J. Environ. Sci. Health Part A*, **47** (2012) 669-674.

[44] M. M. Janković, D. J. Todorović, Determination of symmetrical index for ^3H in precipitation and ^{137}Cs in ground level air. *Water Air Soil Pollut.*, **223** (3) (2012) 979-987.

[45] M. Janković, D. Todorović, B. Janković, J. Nikolić, N. Sarap, Određivanje simetričnog indeksa za ^3H u rečnim vodama. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara, (2011) 101-104.

[46] H. Cember, *Introduce to Health Physics*. Third Edition, McGraw-Hill, New York, (1996).

[47] Pravilnik o granicama izlaganja jonizujućim zračenjima i merenjima radi procene nivoa izlaganja jonizujućim zračenjima. Sl. Gl. RS 86/11 (2011).

[48] Technical reports series No. 324. Safe handling of tritium. Review od data and experience. IAEA, Vienna, (1991).

[49] International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for Safety of Radiation Sources. Safety Series No. 115. IAEA, Vienna, (2003).

[50] International Basic Safety Standards No. 115, IAEA, Vienna, (1995).

[51] Pravilnik o granicama radioaktivne kontaminacije lica, radne I životne sredine I načinu sprovođenja dekontaminacije. Sl. Gl. RS 38/11 (2011).

[52] WHO, World Health Organization Guidelines for drinking water quality Chap. 9 3rd ed. Geneva, (2004).

[53] EPA, Environmental Protection Agency Drinking water regulations: radionuclides **41** (133) (1976) 28402 – 28409.

- [54] EU, European Union Council Directive 98/83/EC on Water Quality for Human Consumption, (1998).
- [55] Canadian Nuclear Safety Commission Standards and Guidelines for Tritium in Drinking Water Part of the tritium studies project, INFO-0766 (2008).
- [56] www.hidmet.gov.rs/latin/meteorologija/klimatologija_godisnjaci.php
- [57] M. Grubačević, Kvalitet životne sredine grada Beograda u 2007. godini. Sekretarijat za zaštitu životne sredine, Beograd, (2008).
- [58] M. Dimkić, M. Pušić, D. Vidović, A. Petković, Đ. Boreli-Zdravković, Several natural indicators of radial well ageing at the Belgrade Groundwater Source, part 1. *Water Science and Technology*, **63** (11) (2011) 2560-2566.
- [59] Đ. Boreli-Zdravković, International project: CCWater-s , WP-4: Availability of Water Resources - Belgrade test area, CC-WaterS is supported by means of the European Regional Development Fund (ERDF) and by the Instrument for Pre-Accession Assistance (IPA), <http://www.ccwaters.eu/>.
- [60] C. B. Taylor, Experience with a new type of batch cell and associated equipment for the achievement of volume reductions greater than 100 in the electrolytic enrichment of tritium, Low-level tritium measurement, Proceedings of a consultants group meeting on low-level tritium measurement organized by the IAEA, 24-28 September, Vienna, (1979) 101-132.
- [61] M. M. Janković, D. J. Todorović, Z. Keleman, N. R. Miljević, The measurement of tritium in water samples with electrolytic enrichment using liquid scintillation counter. *Nuclear Technology & Radiation Protection*, **27** (3) (2012) 239-246.
- [62] J. Nikolov, N. Todorović, M. Janković, M. Voštinar, I. Bikit, M. Vesković, Different methods for tritium determination in surface water by LSC. *Applied Radiation and Isotopes*, **71** (2013) 51–56.
- [63] L. Kaihola, Glass vial background reduction in liquid scintillation counting. *The Science of the Total Environment*, **130/131** (1993) 297-304.
- [64] I. Draganić, Radioaktivni izotopi i zračenja. Univerzitet u Beogradu, Institut za Nuklearne Nauke “Boris Kidrič”, Vinča, Beograd, (1985).
- [65] Š. S. Miljanić, Udžbenik nuklearne hemije, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2008).

- [66] L. A. Currie, Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Analytical Chemistry*, **40** (1968) 586–593.
- [67] J. Barešić, I. Krajcar-Bronić, N. Horvatinčić, B. Obelić, A. Sironić, J. Kožar-Logar, Measurement of tritium in water by liquid scintillation counter with electrolytic enrichment, Proceedings of the eighth symposium of the Croatian radiation protection association, Eds. I. Krajcar-Bronić, N. Kopjar, M. Milić, G. Branica, 13-15 April, Krk, Croatia, CRPA Zagreb, (2011) 461-467.
- [68] P. Theodorsson, A review of low-level tritium systems and sensitivity requirements. *Applied Radiation and Isotopes*, **50** (1999) 311-316.
- [69] M. Saito, Enrichment reliability of solid polymer electrolysis for tritium water analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **275** (2) (2008) 407–410.
- [70] M. M. Janković, D. J. Todorović, Examining the relationships between the activities of ^3H in precipitation and ^{137}Cs in ground-level air in Belgrade city area. *Water Air Soil Pollut.*, **223** (2012) 4471–4483.
- [71] M. Hadžišehović, M. Župančić, R. Vukanović, Dj. BekUzarov, R. Stepić, Characteristics of environmental tritium distribution in the Belgrade region. *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, articles, **98** (2) (1986) 323-333.
- [72] M. Hadžišehović, D. Spasova, A. Milojević, K. Buraei, M. Župančić, V. Urošević, M. Ristić, S. Pongrac, Characteristics of the tritium distribution in the Danube basin region in Yugoslavia. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, **74** (1) (1989) 239-248.
- [73] M. Hadžišehović, N. Miljević, D. Golobočanin, M. Župančić, V. Šipka, S. Kudra, Tritium abundance in Belgrade natural waters. *Isotopenpraxis*, **26** (1) (1990) 5-10.
- [74] M. Hadžišehović, N. Miljević, D. Paligorić, D. Golobočanin, S. Kudra, Seasonal and annual tritium variations in Belgrade natural waters. *Isotopenpraxis*, **26** (12) (1990) 588-591.
- [75] M. Hadžišehović, M. Župančić, N. Miljević, D. Paligorić, M. Komatina, Study of groundwaters using the environmental tritium and hydrochemical data in Belgrade region. *Environ. Geol. Water Sci.*, **15** (1) (1990) 13-29.
- [76] N. Miljević, V. Šipka, Environmental aspects of tritium around the Vinča Institute of nuclear sciences. Proceedings II, I Regional symposium chemistry and environment, September 25-29, Serbian chemical society, Vrnjačka Banja, (1995) 967-970.

- [77] Global network of isotopes in precipitation. The GNIP database, IAEA, Vienna, http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_isohis.html.
- [78] N. Horvatinčić, I. Krajcar Bronić, J. Barešić, B. Obelić, S. Vidič, Tritium and stable isotope distribution in the atmosphere at the coastal region of Croatia. IAEA-TECDOC-1453, Isotopic composition of precipitation in the Mediterranean Basin in relation to air circulation patterns and climate, IAEA, Vienna, (2005) 37-50.
- [79] T. Koga, H. Morishima, T. Niwa, H. Kawai, Tritium precipitation in European cities and in Osaka, Japan owing to the Chernobyl nuclear accident. *Journal of Radiation Research*, **32** (1991) 267–276.
- [80] K. P. Makhonko, V. M. Kim, I. Yu. Katrich, A. A. Volokitin, Comparison of the behaviour of tritium and ^{137}Cs in the atmosphere. *Atomic Energy*, **85** (4) (1998) 734-739.
- [81] M. Palomo, A. Penalver, C. Aguilar, F. Borrull, Tritium activity levels in environmental water samples from different origins. *Appl. Radiat. Isot.*, **65** (2007) 1048–1056.
- [82] C. Dapena, H. O. Panarello, Composicion isotopica de la lluvia de Buenos Aires. Su importancia para el estudio de los sistemas hidrologicos Pampeanos. *Rev. Latinoam. Higrogeol.*, **4** (2004) 17-25.
- [83] I. Krajcar-Bronić, N. Horvatinčić, B. Obelić, Two decades of environmental isotope records in Croatia: reconstruction of the past and prediction of future levels, *Radiocarbon*, **40** (1998) 399-416.
- [84] P. Vreča, I. Krajcar Bronić, N. Horvatinčić, J. Barešić, Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations, *Journal of Hydrology*, **330** (2006) 457– 469.
- [85] B. Vokal, P. Dujmović, T. Mohar, G. Uchrin, I. Kobal, Ten years ^3H survey at the Krško Nuclear Power Plant. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **241** (1999) 257-263.
- [86] N. Matsuoka, E. Hirai, H. Tagomori, N. Momoshima, Y. Takashima, Meteorological analysis of tritium concentrations in rain water collected in Fukuoka, Japan, from 1987-1991. *The Science of the Total Environment*, **145** (1994) 197-205.
- [87] A. Boronina, P. Renard, W. Balderer, W. Stichler, Application of tritium in precipitation and in groundwater of the Kouris catchment (Cyprus) for description of the regional groundwater flow. *Applied Geochemistry*, **20** (2005) 1292–1308.

- [88] Y. Y. Yoon, K. Y. Lee, K. S. Ko, Development and validation of Ni–Ni electrolytic enrichment method for tritium determination in samples of underground waters of Jeju Island. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **286** (2010) 591–595.
- [89] I. Radwan, Z. Pietrzak-Flis, T. Wardaszko, Tritium in surface waters, tap water and in precipitation in Poland during the 1994-1999 period. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247** (2001) 71-77.
- [90] K.C. Stamoulis, D. Karamanis, K. G. Ioannides, Assessment of tritium levels in rivers and precipitation in north-western Greece before the ITER operation. *Fusion Engineering and Design*, **86** (2011) 206–213.
- [91] M. J. Madruga, M. M. Sequeira, A. R. Gomes, Determination of tritium in waters by liquid scintillation counting. *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* edited by J. Eikenberg, M. Jaggi, H. Beer, H. Baehrle, (2008) 353-359.
- [92] C. Varlam, I. Stefanescu, S. Cuna, I. Vagner, I. Faurescu, D. Faurescu, Radioacarbon and tritium levels along the Romanian lower Danube river. *Radiocarbon*, **52** (2-3) (2010) 783-793.
- [93] Technical report Series No. 371 Environmental isotope data No: 10. World survey of isotope concentration in precipitation 1988-1991. IAEA, Vienna, (1994).
- [94] R. Althaus, S. Klump, A. Onnis, R. Kipfer, R. Purtschert, F. Stauffer, W. Kinzelbach, Noble gas tracers for characterisation of flow dynamics and origin of groundwater: A case study in Switzerland. *Journal of Hydrology*, **370** (2009) 64–72.
- [95] Z. M. Aksotina, *Elementi matematičeskoj ocenki rezultatov nablodenii v biologičeskih i ribohozrystvennih issledovanirh*, Moskva, (1968).
- [96] S. Forkapić, J. Nikolov, N. Todorović, D. Mrdja, I. Bikit, Tritium determination in Danube river water in Serbia by Liquid Scintillation Counter. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **76** (2011) 520-523.
- [97] M. Villa, G. Manjon, Low-level measurements of tritium in water. *Applied Radiation and Isotopes*, **61** (2004) 319–323.
- [98] T. Mohar, U. Miklavžič, I. Kobal, Tritium in air and water at Krško nuclear power plant, 4th Round Table Discussion, HT and HTO monitoring of environmental air, Zagreb, Sept. 12 – 14. (1990).
- [99] N. Horvatinčić, J. Barešić, A. Sironić, I. Krajcar Bronić, B. Obelić, Tritium in precipitation, surface and groundwaters in the Zagreb area. *Proceedings of the eighth*

- symposium of the Croatian radiation protection association, Eds. I. Krajcar-Bronić, N. Kopjar, M. Milić, G. Branica, 13-15 April, Krk, Croatia, CRPA (2011) 387-392.
- [100] C. Varlam, I. Stefanescu, A. Soare, I. Faurescu, Tritium concentration in different European surface waters. 21st International conference nuclear energy for new Europe, September 5 – 7, Ljubljana, Slovenia (2012) 1204.1–1204.8.
- [101] E. Fourre, D. Baumier, A. Dapoigny, P. Bonte, B. Clavel, P. Jean-Baptiste, Environmental tritium in the vicinity of Creys – Malville nuclear power plant. *Radioprotection*, **40** (1) (2005) 765-770.
- [102] J. A. Sanchez – Cabeza, L. Pujol, J. Merino, J. M. Bruach, J. Molero, Artificial radionuclides in waters of the lower section of the river Ebro (Northeast Spain). *Water, Air and Soil Pollution*, **118** (2000) 339–356.
- [103] E. Hanslik, D. Ivanovova, V. E. Juranova, P. Šimonek, V. Jedinakova-Križova, Monitoring and assessment of radionuclide discharges from Temelin Nuclear Power Plant into the Vltava River (Czech Republic). *J. Environ. Radioact.*, **100** (2009) 131-138.
- [104] International Commission on Radiological Protection, Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides, part 1. ICRP Publication 56. *Annals of the ICRP* 20(2). Pergamon Press, Oxford, ICRP, (1989).
- [105] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Sources, effects and risks of ionizing radiation. New York, UN, UNSCEAR, (2000).
- [106] P. Ravikumar, R. K. Somashekar, Natural ^3H radioactivity analysis in groundwater and estimation of committed effective dose due to groundwater ingestion in Varahi and Markandeya river basins, Karnataka State, India. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **288** (2011) 271-278.
- [107] P. I. Mitchell, L. L. Vintro, A. Omarova, M. Burkitbayev, H. Jimenez Napoles, N. D. Priest, Tritium in well waters, streams and atomic lakes in the East Kazakhstan Oblast of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. *J. Radiol. Prot.*, **25** (2005) 141–148.
- [108] M. M. Janković, D. J. Todorović, N. A. Todorović, J. Nikolov, Natural radionuclides in drinking waters in Serbia. *Applied Radiation and Isotopes*, **70** (2012) 2703–2710.
- [109] D. Karamanis, K. Stamoulis, K. G. Ioannides, Natural radionuclides and heavy metals in bottled water in Greece. *Desalination*, **213** (2007) 90-97.

[110] D. Desideri, C. Roselli, L. Feduzi, M. A. Meli, Radiological characterization of drinking waters in Central Italy. *Microchemical Journal*, **87** (2007) 13-19.

[111] R. V. Osborne, Tritium in the Canadian Environment: Levels and Health Effects. Ranasara Consultants Inc. Deep River, Ontario, Canadian Nuclear Safety Commission Ottawa, Canada, (2002).

[112] J. E. M. Jacobs, Monitoring of radiation in the environment results in the Netherlands in 1998, Report no. 610056045, National Institute of public health and the environment,(2000).

BIOGRAFIJA

Marija M. Janković rođena je 01. januara 1981. godine u Smederevskoj Palanci. Osnovnu i srednju školu "Gimnaziju" završila je u Smederevskoj Palanci. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je školske 1999/2000. godine i diplomirala 2004. godine na temi "Uticaj kopolimera 4-vinilpiridina i divinilbenzola na bifurkacioni dijagram Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije". Magistrirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 2007. godine na temi "Dinamička stanja oscilatorne reakcije Bray-Liebhafsky realizovane u otvorenom reaktoru pri niskim protocima". Prosečna ocena tokom poslediplomskih studija bila je 10.

Od 1. avgusta 2004. god. zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u Laboratoriji za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine. Bavi se ispitivanjem tritijuma u uzorcima voda i vazduha, gama spektrometrijom, ispitivanjem ukupne alfa i beta aktivnosti u uzorcima iz životne sredine i ispitivanjem sadržaja stroncijuma-90 u uzorcima iz životne sredine. Objavila je 17 radova u međunarodnim časopisima 7 rada M21, 5 rada M22 i 5 rada M23 i dosta radova na međunarodnim i domaćim skupovima.

Marija M. Janković je do sada učestvovala na tri projekta Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije i na jednom međunarodnom projektu u organizaciji IAEA:

1. 2001-2005. god. Osnovna istraživanja Projekat 142050 "Istraživanje i razvoj postupaka i materijala u obradi radioaktivnog i opasnog otpada i procena opasnosti po okolinu"
2. 2006-.2010. god. Osnovna istraživanja Projekat 142050 "Istraživanje hemijskih i fizičkih fenomena u obradi radioaktivnog i opasnog otpada"
3. 2011-2014. god. Integralna i interdisciplinarna istraživanja, Projekat III 43009 "Nove tehnologije za monitoring i zaštitu životnog okruženja od štetnih hemijskih supstanci i radijacionog opterećenja"
4. Isotopic age and composition of stream flow as indicators of groundwater sustainability in the Velika Morava catchment", 12889/RO/RBF, 2004, IAEA.

BIBLIOGRAFIJA

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

M21 Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu:

1. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović, Examining the Relationships Between the Activities of ^3H in Precipitation and ^{137}Cs in Ground-Level Air in Belgrade City Area. *Water Air Soil Pollut.*, 223 (7) (2012) 4471-4483.

IF 2010 = 1.765 19/76

2. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović. Determination of symmetrical index for ^3H in precipitation and ^{137}Cs in ground level air. *Water Air Soil Pollut.*, 223 (3) (2012) 979-987.

IF 2010 = 1.765 19/76

M22 Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu:

1. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović, Zita Keleman, Nada R. Miljević, The measurement of tritium in water samples with electrolytic enrichment using liquid scintillation counter. *Nuclear Technology & Radiation Protection*, 27 (3) (2012), 239-246.

IF 2011 = 1.159 15/35

M23 Radovi u međunarodnom časopisu:

1. Marija M. Janković, Bojan Ž. Janković, Dragana J. Todorović, Ljubiša M. Ignjatović, Tritium concentration analysis in atmospheric precipitation in Serbia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47 (2012) 669-674.

IF 2011 = 1.190 131/205

M33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini:

1. M. Janković, N. Miljević, Tritium content in precipitation and atmospheric water vapor of the reactor hall in the Vinča Institute of Nuclear Sciences. Physical Chemistry 2008, Proceedings of the 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-26, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 653-655, Belgrade, 2008.

M63 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini:

1. M. Janković, V. Šipka, N. Miljević, D. Todorović, Z. Gršić, Sadržaj tritijuma u vazduhu hale reaktora RA u Institutu "Vinča". XXIV Simpozijum DZZSCG, Društvo za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, p. 73-76, Zlatibor, 2007.

2. Marija Janković, Dragana Todorović, Bojan Janković, Jelena Nikolić, Nataša Sarap, Određivanje simetričnog indeksa za ^3H u rečnim vodama. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara 2011, p. 101-104, ISBN 978-86-7306-105-4.

3. Jovana Nikolov, Nataša Todorović, Marija Janković, Marija Voštinar, Ištvan Bikit, Sofija Forkapić, Dušan Mrđa, Miroslav Vesković, Određivanje tritijuma u vodi – poređenje metoda. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara 2011, p. 69-73, ISBN 978-86-7306-105-4.

OBJAVLJENI NAUČNI RADOVI I SAOPŠTENJA KOJI NISU PROISTEKLI IZ DOKTORSKE DISERTACIJE

M21 Radovi u vrhunskom međunarodnom časopisu:

1. Jelena Nikolić, Gordana Pantelić, Dragana Todorović, Marija M. Janković, Maja Eremić-Savković, Monitoring of aerosol and fallout radioactivity in Belgrade after the Fukushima reactors accident. *Water Air Soil Pollut.*, 223 (8) (2012) 4823-4829

IF 2010 = 1.765 19/76

2. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović, Jelena D. Nikolić. Analysis of natural radionuclides in coal, slag and ash in coal-fired power plants in Serbia. *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.*, 47 (2) B (2011) 149–155.

IF 2011 = 1.317 14/75

3. O. Masson, M. Jankovic, et al. Tracking of Airborne Radionuclides from the Damaged Fukushima Dai-Ichi Nuclear Reactors by European Networks. *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 7670-7677.

IF 2011 = 5.228 8/205

4. Marija Janković, Dragana Todorović, Milovan Savanović. Radioactivity measurements in soil samples collected in the Republic of Srpska. *Radiation Measurements*, 43, (2008) 1448-1452.

IF 2008 = 1.267 4/30

5. A. Ivanović, Ž. Čupić, M. Janković, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, The chaotic sequences in the Bray-Liebhafsky reaction in an open reactor. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 (2008) 5848-5858.

IF 2009 = 4.116 3/33

M22 Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu:

1. Jovana Nikolov, Nataša Todorović, Marija Janković, Marija Voštinar, Ištvan Bikit, Miroslav Vesković, Different methods for tritium determination in surface water by LSC. *Applied Radiation and Isotopes*, 71 (2013) 51–56.

IF 2011 = 1.172 14/35

2. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović, Nataša A. Todorović, Jovana Nikolov, Natural radionuclides in drinking waters in Serbia. *Applied Radiation and Isotopes*, 70 (2012) 2703–2710.

IF 2011 = 1.172 14/35

3. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović. Concentrations of natural radionuclides in imported zirconium minerals. *Nuclear Technology & Radiation Protection*, 26 (2) (2011), 110-114.

IF 2011 = 1.159 15/35

4. B. Janković, S. Mentus, M. Janković, A kinetic study of the thermal decomposition process of potassium metabisulfite: Estimation of distributed reactivity model. *Journal of physics and chemistry of solids*, 69 (8), (2008) 1923-1933.

IF 2008 = 1.164

M23 Radovi u međunarodnom časopisu:

1. Dragana J. Todorović, Marija M. Janković, Jelena D. Nikolić, Duško D. Košutić, Radioactivity of mining sites of lead, zinc and phosphate ores in Serbia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47 (2012) 812-817.

IF 2011 = 1.190 131/205

2. Dragana J. Todorović, Marija M. Janković. Natural radioactivity of materials used in industry and construction in Serbia. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46 (2011) 1147–1153.

IF 2011 = 1.190 131/205

3. A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, M. M. Janković, Lj. Z. Kolar-Anić i S. R. Anić, Large Deviation Spectra Of Chaotic Time Series From Bray-Liebhafsky Reaction. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 83 (9) (2009) 1526–1530.

IF 2010 = 0.503 114/127

4. M. Milošević, N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor. *Materials Science Forum*, 494 (2005) 369-374.

IF 2005 = 0.399

M31 Predavanje po pozivu sa međunarodnog skupa štampano u celini:

1. Marija M. Janković, Dragana J. Todorović, Jelena D. Nikolić, Milica M. Rajačić, Gordana G. Pantelić, Nataša B. Sarap, Da li je veći radijacioni rizik po stanovništvo danas ili pre nekoliko hiljada godina. Uvodno predavanje Peti međunarodni kongres "Ekologija, zdravlje, rad, sport" Banja Luka, Zbornik Radova, Ed. S. Dikić 6 - 9 septembar 2012., Banja Luka, Republika Srpska, p. 574-579. ISBN 987-99955-789-3-6.

M33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini:

1. Nataša Sarap, Vesna Krašnik, Marija Janković, Determination of gross alpha and beta activities in soil samples from Dražljevo landfill (power plant Gacko). Book of Proceedings Third International Scientific Symposium Agrosym 2012, Jahorina November 15-17 2012. In Ed.- D. Kovačević, ISBN 978-99955-751-0-6 pp.316-320

2. Milica M. Rajačić, Nataša B. Sarap, Marija M. Janković, Gordana K. Pantelić, Dragana J. Todorović, Validation of method for the determination of ⁹⁰Sr in water

samples, Prva konferencija mladih hemičara Srbije, Zbornik radova, Klub mladih hemičara Srbije, Srpsko hemijsko društvo, Beograd 19. – 20. oktobar, 2012. urednici, I. Opsenica, A. Dekanski, ISBN 978-86-7132-051-1, pp.31-34

3. M. M. Janković, D. J. Todorović, B. Ž. Janković, J. D. Nikolić, G. K. Pantelić, M. M. Rajačić, Beryllium-7 concentration analysis in ground level air in Serbia. Physical Chemistry 2012, Proceedings of the 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Ed. S. Anić, Ž. Čupić, September 24-28, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 639-641, Belgrade, 2012. ISBN 978-86-82475-28-6

4. M. M. Janković, N. B. Sarap, D. J. Todorović, Radioactivity in drinking water from Smederevska Palanka. Physical Chemistry 2012, Proceedings of the 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Ed. S. Anić, Ž. Čupić, September 24-28, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 648-650, Belgrade, 2012.

5. Aleksandra Milenković, Marija M. Janković, Dragana Todorović, Ivana Smičiklas, The usability of red mud as building material additive: radiological aspects, Proceedings of the First International Conference on Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research, Ed. V. G. Ristić, 25-27 April, 2012., Niš, Serbia, pp. 309-311, ISBN 978-86-6125-063-7, 2012.

6. Milica M. Rajačić, Jelena D. Nikolić, Dragana Todorović, Marija M. Janković, Comparison of content of naturally occurring radionuclides in imported and pharmaceutical zeolite, Proceedings of the First International Conference on Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research, Ed. V. G. Ristić, 25-27 April, 2012., Niš, Serbia, pp. 325-327, ISBN 978-86-6125-063-7, 2012.

7. Marija Janković, Dragana Todorović, Jelena Nikolić, Nataša Latinović, Ispitivanje sadržaja prirodnih radionuklida u keramičkim pločicama. Četvrti međunarodni kongres

"Ekologija, zdravlje, rad, sport" Banja Luka, Zbornik Radova, 08 - 10 septembar 2011., Banja Luka, Republika Srpska, p. 507-512.

8. D. Todorović, M. Janković, J. Nikolić, D. Košutić, Radioactivity of ore sites of lead, zinc and phosphate in Serbia. Proceedings of the eighth symposium of the Croatian radiation protection association, Eds. I. Krajcar-Bronić, N. Kopjar, M. Milić, G. Branica, 13-15 April, 2011, Krk, Croatia, pp. 405-410, ISBN 978-953-96133-7-0, CRPA Zagreb, 2011.

9. M. Janković, D. Todorović, J. Nikolić, Contents of natural radionuclides in coal, ash and slag in the Serbian power plants. Proceedings of the 42nd International October Conference on Mining and Metallurgy, Eds. S. Ivanov, D. Živković, October 10-13, Kladovo, Serbia, p. 90-93. ISBN 978-86-80987-79-8, 2010.

10. M. Janković, D. Todorović, Radioactivity in raw materials used in ceramics industry. Physical Chemistry 2010, Proceedings of the 10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 21-24, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 594-596, Belgrade, 2010.

11. D. J. Todorović, M. M. Janković, The measurement of radioactivity in water and soil samples from Republic of Srpska, The International Conference on Radioecology and Environmental Radioactivity, 15-20 June, 2008, Bergen, Norway, Proceedings Posters Part 1, p. 213-216.

12. N. Pejić, M. Milošević, V. Vukojević, Optimization of Pulse Perturbation Technique for Quantitative Determination of Paracetamol in Pharmaceuticals. Selforganization in Nonequilibrium Systems, Papers, September 24-25, from the International Conference in Nonlinear Sciences, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 194-197, Belgrade, 2004.

13. N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, M. Milošević, Determination of Ascorbic Acid in Pure and Pharmaceutical Dosage Form by Using Pulse Perturbation Technique.

Selforganization in Nonequilibrium Systems, Papers, September 24-25, from the International Conference in Nonlinear Sciences, Society of Physical Chemists of Serbia, p. 119-121, Belgrade, 2004.

M.34 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu:

1. Ana Ivanović-Šašić, Marija Janković, Stevan Blagojević, Nataša Pejić, Qualitative and quantitative analysis of the chaotic sequence in the Bray-Liebhafsky reaction. symposium Nonlinear Dynamics Milutin Milanković Multidisciplinary and Interdisciplinary Applications (SNDMIA 2012), Eight Serbian Symposium in area of Non-linear Sciences, Booklet of Abstracts, Belgrade, October 1-5, 2012. p. 117-118
2. D. Todorović, Marija M. Janković, J. Nikolić, G. Pantelić, QA/QC in environment radioactivity monitoring. INSINUME 2012, 6th International Symposium on in situ nuclear metrology as a tool for radioecology, Book of Abstracts, Brussels, Belgium, 11-15 June, 2012, p. 106.
3. Ana Ivanović, Marija M. Janković, Željko Čupić, Slobodan Anić, Ljiljana Kolar-Anić, Reconstructed Attractor of the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. Europa Cat, VIII, 26-31 August, Finland 2007, pp 4.
4. D. Todorović, M. Janković, D. Cvrkalj, Merenje radioaktivnosti u mineralnim vodama iz Republike Srpske. Drugi međunarodni kongres "Ekologija, zdravlje, rad, sport" Banja Luka, Zbornik Apstrakta, 25 -26 jun 2008., Banja Luka, Republika Srpska, p. 341-342.
5. D. Todorović, M. Janković, M. Radenkovic, J. Joksić, Radioactivity of the slag,ash and coal in the coal-fired power plants in Serbia. 4th International Symposium on in situ nuclear metrology as a tool for radioecology, Book of Abstracts, Rabat, Morocco, 13-16 October, 2008, p. 51.

6. D. Todorović, M. Janković, J. Joksić, M. Radenković, Transfer-Factors for Radionuclides in Coal-Fired Power Plants Environments in Serbia, IRPA 12, 12th International Congress of the International Radiation Protection Association, Abstracts 19-24 October 2008, Buenos Aires, Argentina, TS III 4.2-749, p. 428

7. D. Todorović, M. Savanović, M. Janković, J. Joksić, Radioactivity measurements of water sources and surrounding soil in Republic of Srpska, Zbornik apstrakta, Prvi međunarodni kongres "Ekologija, zdravlje, rad, sport", pp. 296-297, Banja Luka, 8-11. Jun 2006.

8. M. M. Janković, D.J. Todorović, M.B. Savanović, S.M. Nikolić, N.D. Vockić, Radioactivity of the soil in Republic of Srpska, French-Serbian European Summer University: Renewable Energy sources and Environment –Multidisciplinary Aspect, Book of Abstracts, October 17th-24th, 2006, p. 42, Vrnjačka Banja, Belgrade, 2006.

9. M. Milošević, N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor. YUCOMAT 2004 The sixth Yugoslav materials research society conference, Book of Abstracts, Herceg-Novci September 13-17. 2004.Ed. D. P. Uskokovic p. 29.

M63 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini:

1. M. Milošević, Z. Obradović, D. Ristić, M. Radenković, I. Vukanac, Standardizacija traserskih rastvora za alfa-spektrometrijsko određivanje plutonijuma i uranijuma u uzorcima niskih aktivnosti. XXIII Simpozijum DZZSCG, Društvo za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, p. 73-76, Donji Milanovac, 2005.

2. D. Ristić, M. Radenković, J. Joksić, M. Milošević, Z. Obradović, Optimizacija uslova merenja na niskofonskom α/β proporcionalnom brojaču THERMO-EBERLINE FHT 770T. XXIII Simpozijum DZZSCG, Društvo za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, p. 195-198, Donji Milanovac, 2005.

3. J. Nikolić, D. Todorović, M. Janković, M. Radenković, J. Joksić, Zemlja-biljka transfer faktor u okolini termoelektrana. XXV Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Kopaonik 2009, 205-207.

4. Nataša Sarap, Marija Janković, Dragana Todorović, Gordana Pantelić, Jelena Nikolić, Vojislav Stanić, Uticaj trasera na ispitivanje sadržaja ⁹⁰Sr u uzorcima rečnih voda i zemljišta. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara 2011, p. 105-108, ISBN 978-86-7306-105-4.

5. Gordana Pantelić, Dragana Todorović, Jelena Nikolić, Marija Janković, Kontrola radioaktivnosti vazduha u Beogradu – posledice Fukušime. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara 2011, p. 129-132, ISBN 978-86-7306-105-4.

6. Jelena Nikolić, Marija Janković, Dragana Todorović, Nataša Sarap, Sadržaj prirodnih radionuklida u uzorcima sa istorijskih lokaliteta u svetu. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara 2011, p. 60-64, ISBN 978-86-7306-105-4.

7. Bojan Janković, Marija Janković, Dragana Todorović, Upotreba IKP metode u kinetičkom ispitivanju neizotermnog razlaganja NaHCO₃. XXVI Simpozijum Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore, Zbornik radova, Tara 2011, p. 298-302, ISBN 978-86-7306-105-4.

8. Gordana Pantelić, Maja Eremić-Savković, Dragana Todorović, Jelena Nikolić, Marija Janković, Ispitivanje radioaktivnosti građevinskog materijala i procena ekspozicije stanovništva, pp. 101-112, Savetovanje Zidane Konstrukcije Zgrada I Tehnička Regulatorna, Savremena građevinska praksa u Srbiji i Evropi, Zbornik radova, Beograd, 16. maj 2012. Eds. M. Muravljov, B. Stevanović, ISBN 978-86-82307-19-8

M72 Odbranjena magistarska teza:

Marija M. Janković, Dinamička stanja oscilatorne reakcije Bray-Liebhafsky realizovane u otvorenom reaktoru pri niskim protocima. Fakultet za Fizičku Hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2007.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марија М. Јанковић
број уписа

Изјављујем

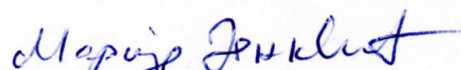
да је докторска дисертација под насловом

ПРИМЕНА ИНДЕКСА СИМЕТРИЈЕ ЗА ПРАЋЕЊЕ ВРЕМЕНСКЕ ПРОМЕНЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ТРИТИЈУМА У ВОДАМА ИЗ ЖИВОТНЕ СРЕДИНЕ

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

У Београду, 15. 01. 2013. год.

Потпис докторанда


Марија М. Јанковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора

Марија М. Јанковић

Број уписа

Студијски програм

Наслов рада

ПРАЋЕЊЕ

ПРИМЕНА ИНДЕКСА СИМЕТРИЈЕ ЗА

**ВРЕМЕНСКЕ ПРОМЕНЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ
ТРИТИЈУМА У ВОДАМА ИЗ ЖИВОТНЕ**

СРЕДИНЕ

Ментор

др Љубиша Игњатовић, ван. проф.

др Драгана Тодоровић, виши научни сарадник

Потписани

Марија М. Јанковић

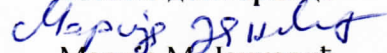
изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања 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 15. 01. 2013. год.

Потпис докторанда


Марија М. Јанковић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

**ПРИМЕНА ИНДЕКСА СИМЕТРИЈЕ ЗА ПРАЋЕЊЕ ВРЕМЕНСКЕ
ПРОМЕНЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ТРИТИЈУМА У ВОДАМА ИЗ ЖИВОТНЕ
СРЕДИНЕ**

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

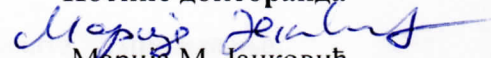
5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 15. 01. 2013. год.

Потпис докторанда


Марија М. Јанковић

1. Ауторство - Дозвољавате 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. Дозвољавате 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 прераде. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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 прераде. Дозвољавате 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. Дозвољавате 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.