

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Милан Н. Танић

**ПРОСТОРНА ДИСТРИБУЦИЈА  
РАДИОНУКЛИДА И ТЕШКИХ МЕТАЛА  
У ПРОФИЛИМА ЗЕМЉИШТА ИЗ  
ОКОЛИНЕ ТЕРМОЕЛЕКТРАНЕ  
„НИКОЛА ТЕСЛА А“**

Докторска дисертација

Београд, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Milan N. Tanić

**SPATIAL DISTRIBUTION OF  
RADIONUCLIDES AND HEAVY METALS  
IN SOIL PROFILES IN THE AREA  
SURROUNDING “NIKOLA TESLA A”  
COAL-FIRED POWER PLANT**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

## **Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације**

### **Ментори:**

др Марко Даковић, доцент

Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Снежана Драговић, научни саветник

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду

### **Чланови комисије:**

др Мирослав Кузмановић, ванредни професор

Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Љиљана Јанковић Мандић, научни сарадник

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду

Датум одбране: \_\_\_\_\_, Београд.

### *Захвалница*

Много је оних који су уткали макар део себе, свог труда и времена у овај рад. Међу њима свакако највише дугујем својим менторима др Марку Даковићу и др Снежани Драговић. Без савета, анализа и добронамерних упута др Љиљане Јанковић Мандић, др Мирјане Ћујић и др Бошка Гајића, знам да би пут до овог текста би био много тежи. Захвалност дугујем и др Антонију Онији чија је великодушност омогућила велики део презентованих резултата.

Бескрајну захвалност на подршци и стрпљењу дугујем својој супрузи Бранки и ћерки Вери.

У успомену на професора Горана Бачића.



# ПРОСТОРНА ДИСТРИБУЦИЈА РАДИОНУКЛИДА И ТЕШКИХ МЕТАЛА У ПРОФИЛИМА ЗЕМЉИШТА ИЗ ОКОЛИНЕ ТЕРМОЕЛЕКТРАНЕ „НИКОЛА ТЕСЛА А“

## Сажетак

У тридесет профила земљишта, дубине 0–50 cm, који су узорковани у околини највеће термоелектране у Србији „Никола Тесла А“ (на растојању до 10 km) испитан је садржај и просторна расподела природних радионуклида ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ),  $^{137}\text{Cs}$  и тешких метала (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn). Просторна дистрибуција ових елемената је анализирана геостатистичком техником обичног кригинга, док је њихова међусобна корелација и корелација са физичкохемијским карактеристикама земљишта анализирана применом мултиваријационих статистичких метода – анализе главних компонената и анализе груписања. Физичкохемијске карактеристике земљишта су одређене помоћу стандардних педолошких процедура, укупни садржај тешких метала је анализиран атомским апсорпционим спектрометром, а специфичне активности радионуклида су измерене методом спектрометрије гама зрачења. Степен загађења земљишта је евалуиран применом различитих параметара – фактора обogaћења, геоакумулационог индекса, фактора контаминације, индекса укупног загађења и депозиционог параметра. Израчунати су радиолошки параметри и извршена је процена радиолошког ризика за становништво испитиваног простора. Применом методологије Агенције за заштиту животне средине Сједињених Америчких држава извршена процена ризика од потенцијалних канцерогених и неканцерогених ефеката услед излагања тешким металима у земљишту за одрасло становништво. Измерене специфичне активности природних радионуклида су биле сличне природним вредностима у Србији, док су код појединих тешких метала уочене повећане концентрације, посебно у случају Cr, Pb и Ni чије су концентрације у појединим узорцима биле веће од оних датим домаћим законодавством. Испитивани тешки метали и природни радионуклиди најчешће су имали највеће концентрације и специфичне активности у профилима које се налазе у непосредној околини термоелектране. На већим растојањима од термоелектране уочено је више образаца варијације концентрација тешких метала. Додатно, највеће концентрације

анализираних тешких метала, осим Mn, су нађене у смеру доминантних ветрова. Дубина није показала значајан утицај на расподелу природних радионуклида и тешких метала. Гранулометријски састав је био најутицајнији фактор земљишта на дистрибуцију природних радионуклида. Међу анализираним карактеристикама земљишта, укупни садржај органског угљеника је показао највише релација са тешким металима и  $^{137}\text{Cs}$ . Обрада података путем статистичке мултиваријационе анализе је омогућила дистинкцију антропогених од природних утицаја. Иако је утицај термоелектране евидентан, анализа главних компонената није омогућила потпуно раздвајање утицаја који долази из термоелектране од утицаја примарног стенског материјала који доприноси повећаном садржају радионуклида и тешких метала у земљишту испитиваног простора. Сви параметри радиолошког ризика су били мањи од усвојених граница и препоручених вредности. Параметри ризика од тешких метала у земљишту истраживаног простора показују да је ризик од неканцерогених ефеката занемарљив, али је ризик од канцерогенезе значајан, иако није алармантан. Ово истраживање је открило евидентан утицај растојања и положаја ТЕ на већину испитиваних елемената у земљишту испитиваног простора, али и то да земљиште није критично угрожено загађењем тешким металима и радионуклидима.

**Кључне речи:** Радионуклид, тешки метал, термоелектрана, загађење, контаминација, мултиваријациона анализа, процена ризика, геостатистика

**Научна област:** Физичка хемија

**Ужа научна област:** Радиохемија и нуклеарна хемија, Заштита животне средине

**УДК:** 544.85

# SPATIAL DISTRIBUTION OF RADIONUCLIDES AND HEAVY METALS IN SOIL PROFILES IN THE AREA SURROUNDING “NIKOLA TESLA A” COAL-FIRED POWER PLANT

## Abstract

The content and spatial distribution of natural radionuclides ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ),  $^{137}\text{Cs}$  and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) were investigated in thirty soil profiles (0–50 cm depth) sampled around the largest Serbian coal-fired power plant “Nikola Tesla A”. Spatial distribution of these elements was analyzed using geostatistical ordinary kriging technique, while their mutual correlation and correlation with physicochemical properties were analyzed applying multivariate statistical methods – principal component analysis and cluster analysis. Soil properties were determined following standard pedological procedures, total contents of heavy metals were analyzed by atomic absorption spectrometer, and specific activities of radionuclides were measured by gamma-ray spectrometry. The degree of soil pollution was evaluated through different pollution indices – enrichment factor, index of geoaccumulation, pollution load index and deposition  $K$  parameter. The radiological indices for surface soil were calculated and radiological risk assessment was performed. Applying methodology of United States Environmental Protection Agency, the cancerogenic and non-cancerogenic effects for adult resident population due to heavy metals in soil of the study area were estimated. The measured specific activities were similar to values of background levels for Serbia, while elevated concentrations were measured for particular heavy metals, which is especially evident for Cr, Pb and Ni whose concentrations exceeded levels established by domestic legislative. Investigated heavy metals and radionuclides showed the highest concentrations in profiles located in the closest proximity of the coal-fired power plant. Several patterns of heavy metals variations were noticed further from the power plant. Moreover, the highest concentration of heavy metals, except Mn, corresponded with predominant wind directions. Depth did not show significant impact on distribution of natural radionuclides and heavy metals investigated. The strongest predictor of specific activities of the investigated radionuclides was soil granulometry. Among soil properties, the total organic carbon showed the closest relationship with the heavy metals and  $^{137}\text{Cs}$ . Multivariate analysis enabled distinguishing anthropogenic from natural influences.

Although the impact of coal-fired power plant is evident, assets of principal component analysis did not allow clear distinction of coal-fired power plant's contribution from parent material in enrichment of heavy metal and radionuclide content in the soil in the study area. All parameters of radiological risk assessment were below recommended values and adopted limits. Risk indices from heavy metals in the soil of the study area showed negligible risk from non-cancerogenic effect, while cancerogenic risk was significant but not alarming. Despite this research revealed evident influence of distance and location of coal-fired power plant on investigated elements, the soil of the study area is not critically endangered in terms of pollution by heavy metals and radionuclides.

**Key words:** Radionuclide, heavy metal, coal-fired power plant, pollution, contamination, multivariate analysis, risk assessment, geostatistics

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Scientific subfield:** Radiochemistry and Nuclear Chemistry, Environmental Protection

**UDC number:** 544.85

# САДРЖАЈ

<b>1</b>	<b>УВОД</b> .....	<b>1</b>
1.1	Предмет истраживања.....	2
1.2	Циљ истраживања .....	3
<b>2</b>	<b>ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ</b> .....	<b>5</b>
2.1	Радионуклиди .....	5
2.1.1	Природни радионуклиди .....	5
2.1.2	Вештачки радионуклиди .....	7
2.1.3	Технолошки повишена природна радиоактивност .....	7
2.1.4	Радионуклиди у земљишту .....	7
2.2	Тешки метали.....	9
2.2.1	Литогено порекло тешких метала .....	11
2.2.2	Педогено порекло тешких метала .....	12
2.2.3	Антропогено порекло тешких метала .....	13
2.3	Земљиште .....	14
2.3.1	Састав земљишта.....	14
2.3.2	Загађивање земљишта.....	15
2.3.3	Физичкохемијске карактеристике земљишта.....	16
2.3.3.1	Реакција земљишта – рН вредност .....	17
2.3.3.2	Специфична електрична проводљивост .....	19
2.3.3.3	Органска материја у земљишту .....	21
2.3.3.4	Карбонати у земљишту.....	22
2.3.3.5	Механичка структура земљишта .....	22
2.3.3.6	Густина земљишта .....	24
2.4	Сагоревање угља као извор радионуклида и тешких метала.....	26
2.4.1	Угаљ.....	27
2.4.2	Продукти сагоревања угља .....	29
2.4.3	Расподела елемената током сагоревања .....	31
2.4.4	Утицај термоелектрана на животну средину .....	33
2.5	Процена ризика.....	33

2.5.1	Процена радијационог ризика .....	34
2.5.1.1	Дозиметријски параметри .....	34
2.5.2	Процена здравственог ризика за становништво од тешких метала у земљишту .....	37
2.5.2.1	Процена канцерогеног ризика .....	37
2.5.2.2	Процена ризика од некарциногенних ефеката .....	38
2.6	Мултиваријациона анализа .....	38
2.6.1	Анализа главних компонената .....	39
2.6.2	Анализа груписања .....	42
2.7	Геостатистика .....	44
2.7.1	Регионална променљива .....	44
2.7.2	Вариограм .....	45
2.7.3	Кригинг .....	48
<b>3</b>	<b>МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ РАДА .....</b>	<b>50</b>
3.1	Истраживани простор .....	50
3.1.1	Термоелектрана „Никола Тесла А“ .....	51
3.1.2	Геолошке и педолошке карактеристике .....	52
3.1.3	Климатски услови .....	54
3.2	Сакупљање и припрема узорака земљишта .....	55
3.3	Анализа узорака земљишта .....	57
3.3.1	Гамаспектрометријска анализа .....	58
3.3.1.1	Калибрација детектора .....	58
3.3.1.2	Одређивање специфичне активности .....	60
3.3.1.3	Несигурност мерења и минимална детектабилна активност .....	61
3.3.2	Атомска апсорпциона спектрометрија .....	62
3.3.2.1	Одређивање концентрације тешких метала .....	62
3.3.2.2	Границе детекције и контрола квалитета .....	63
3.3.3	Одређивање физичкохемијских карактеристика земљишта .....	63
3.4	Процена ризика за становништво .....	64
3.4.1	Процена радијационог ризика од природних радионуклида .....	64
3.4.1.1	Јачина дозе гама зрачења .....	65

3.4.1.2	Годишња ефективна доза .....	65
3.4.1.3	Радијациони ризик од карциногенезе .....	65
3.4.1.4	Индекси ризика од спољњег озрачења .....	66
3.4.1.5	Радијациони ризик од природних радионуклида у околини других извора TENORM у Србији .....	66
3.4.2	Процена ризика од тешких метала у земљишту .....	68
3.4.2.1	Израчунавање ризика од карциногенезе током животног века .....	69
3.4.2.2	Израчунавање ризика од некарциногених ефеката .....	71
3.5	Показатељи загађења земљишта.....	72
3.5.1	Фактор обogaђења .....	73
3.5.2	Геоакумулациони индекс .....	74
3.5.3	Фактор контаминације.....	74
3.5.4	Индекс укупног загађења .....	74
3.5.5	Депозициони параметар .....	75
3.6	Статистичка обрада података.....	75
3.6.1	Корелациона анализа .....	76
3.6.2	Једнофакторска анализа варијансе .....	76
3.6.3	Анализа главних компонената.....	78
3.6.4	Хијерархијска анализа груписања .....	78
3.6.5	Геостатистичка анализа.....	79
<b>4</b>	<b>РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>	<b>80</b>
4.1	Физичкохемијске карактеристике земљишта испитиваног простора.....	80
4.2	Радионуклиди у земљишту истраживаног простора .....	86
4.2.1	Корелација радионуклида и физичкохемијских карактеристика земљишта .....	90
4.2.2	Дистрибуција радионуклида дуж профила земљишта .....	93
4.2.3	Утицај правца и растојања од термоелектране на расподелу радионуклида.....	96
4.2.4	Идентификација извора радионуклида у земљишту .....	101
4.3	Тешки метали у земљишту истраживаног простора.....	103

4.3.1	Корелација тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта .....	111
4.3.2	Вертикална дистрибуција тешких метала .....	113
4.3.3	Концентрације тешких метала у односу на положај и растојање од ТЕНТ А.....	115
4.3.4	Идентификација извора тешких метала у земљишту .....	120
4.3.5	Процена загађења земљишта истраживаног простора .....	125
4.4	Хијерархијска анализа груписања радионуклида, тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта .....	129
4.5	Геостатистичка анализа просторне дистрибуције радионуклида и тешких метала у земљишту истраживаног простора .....	130
4.5.1	Анализа семивариограма.....	130
4.5.2	Мапирање просторних расподела радионуклида и тешких метала на истраживаном простору .....	139
4.6	Радијациони ризик од спољњег озрачивања природних радионуклида за становништво.....	150
4.6.1	Поређење радијационог ризика са другим просторима под утицајем термоелектрана .....	153
4.6.2	Поређење радијационог ризика са околином бивших рудника уранијума на Старој планини.....	155
4.7	Здравствени ризик услед експозиције тешким металима у земљишту...	157
4.7.1	Хронични дневни уноси тешких метала.....	158
4.7.2	Ризик од канцерогенезе .....	161
4.7.3	Ризик од неканцерогених ефеката.....	164
<b>5</b>	<b>ЗАКЉУЧАК.....</b>	<b>172</b>
<b>6</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>177</b>
	<b>ПРИЛОЗИ .....</b>	<b>204</b>
	Прилог 1 Скраћенице и симболи .....	204
	Прилог 2 Параметри за процену ризика за становништво од тешких метала у земљишту .....	211



<b>БИОГРАФИЈА АУТОРА .....</b>	<b>213</b>
<b>НАУЧНИ ДОПРИНОС .....</b>	<b>214</b>
<b>ДОДАТАК .....</b>	<b>215</b>
Изјава о ауторству .....	215
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада.....	216
Изјава о коришћењу.....	217

## 1 УВОД

Као основа терестријалног екосистема, у условима све интензивније експлоатације, индустријског развоја и повећане потребе за енергијом, земљиште је под перманентним утицајем разноврсних полутаната који потичу из различитих антропогених извора. Рад термоелектрана (ТЕ) на фосилна горива, нарочито угаљ, је један од најчешћих и највећих извора загађења који угрожава животну средину и доводи до контаминације ваздуха, воде и земљишта. Сагоревање угља поред главних полутаната какви су лебдеће честице, оксиди угљеника, сумпора и азота, доводи и до емисије тешких метала и радионуклида. Последње две групе завређују посебну пажњу због тога што се за разлику од органских једињења у угљу која потпуно сагоревају до угљендиоксида и воде, депонују у пепелу и шљаци. Одлагање ових нуспроизвода сагоревања, као и задржавање дела тешких метала и радионуклида у аеросолу доводи до хемијског загађења околног земљишта и повећања нивоа основне активности. Повећана забринутост услед загађења земљишта тешким металима и радионуклидима настаје због могућности њиховог уласка у ланац исхране човека и њиховог доспевања у подземне воде чиме се угрожава целокупни живи свет. Последично, контаминација животне средине радионуклидима и тешким металима у околини индустријских објеката, посебно постројења чија је функција производња енергије из фосилних горива, последњих година и деценија завређује пажњу многих мултидисциплинарних истраживања у свету, региону и у нашој земљи.

Земљиште као систем са способношћу филтрације, трансформације, складиштења и са својим пуферским капацитетом је способно да у одређеном обиму компензује ефекте загађења, али у исто време, физичкохемијске карактеристике земљишта утичу на мобилност и биолошку доступност загађујућих супстанци у терестријалном екосистему [1, 2]. Стога су мониторинг и контрола квалитета земљишта неопходни.

Иако је последњих година привредно друштво „ТЕ Никола Тесла“ уложило значајне напоре у смањење утицаја рада ТЕ на животну средину (реконструкција

електрофилтера, унапређење система за транспорт и депоновање пепела и шљаке, изградња постројења за десумпоризацију и редукција  $\text{NO}_x$  примарним мерама, континуално мерење емисије опасних и штетних материја, смањење утицаја депоније пепела на животну средину, спречавање негативног утицаја отпада на земљиште и воду) и даље постоји знатан штетан утицај на животну средину, посебно услед постојања депонија пепела.

Како контаминирано земљиште често захтева ремедијацију и рекултивацију, врло је важно утврдити потенцијално загађен простор, ниво загађења и проценити последични ризик, а све у циљу предузимања одговарајућих мера заштите. Како садржај тешких метала и природних радионуклида у земљишту одређује и минералогичност материјала, односно матичног супстрата од кога се земљиште формирало врло је важно извршити анализу и разликовање природних извора од антропогеног доприноса.

## **1.1 ПРЕДМЕТ ИСТРАЖИВАЊА**

Предмет докторске дисертације је проучавање вишеструке контаминације радионуклидима и тешким металима у околини највећег индивидуалног произвођача електричне енергије у Републици Србији – ТЕ „Никола Тесла А“ у Обреновцу са циљем да се добију релевантни подаци и нова сазнања о миграцији и корелацији анализираних радионуклида и тешких метала у земљишту и утицаја ТЕ на загађивање земљишта као дела животне средине у реалним, тј. нелабораторијским условима.

Фокус до сада објављених студија које су спроведене у Републици Србији у околини ТЕ или угљених копова, био је на анализи радионуклида и тешких метала у водама, површинском и потповршинском слоју земљишта, док се мали број истраживања бавио дубинском расподелом ових полутаната у земљишту. Према објављеним радовима и реализованим пројектима, на простору од интереса за предложену дисертацију до сада није спроведено систематско истраживање утицаја ТЕ на околну земљиште на основу анализе профила земљишта узетих са већег броја локација, која обухвата анализу природних и вештачких радионуклида, тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта. Резултати добијени овим

истраживањем треба да допринесу потпунијем сагледавању контаминације земљишта тешким металима и радионуклидима у околини ТЕ.

## 1.2 Циљ ИСТРАЖИВАЊА

Циљ истраживања докторске дисертације је да се на основу анализе садржаја тешких метала, природних и вештачких радионуклида и физичкохемијских карактеристика у различитим слојевима профила земљишта:

1. одреди специфична активност природних радионуклида ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$ ) и  $^{137}\text{Cs}$ ,
2. измери укупна концентрација тешких метала Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn,
3. да се испитају међусобне корелације између специфичних активности радионуклида, концентрације тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта у различитим слојевима профила земљишта,
4. да се утврди и мапира просторна расподела тешких метала и радионуклида, као и њихова расподела по слојевима земљишта,
5. прихваћеним методолошким поступцима процени радијациони ризик и ризик од контаминације земљишта тешким металима по резидентно становништво, на простору који је угрожен загађивањем услед производње електричне енергије сагоревањем угља.

У циљу добијања информација о нивоу контаминације простора од интереса, измерене вредности специфичних активности радионуклида и концентрације тешких елемената су компариране са њиховим вредностима у неизложеном земљишту, вредностима датим домаћим законодавством и међународним регулативама, као и са резултатима других истраживања сличне тематике. Као помоћни параметри израчунати су и различити показатељи загађења земљишта, као и фактори који описују депозициони ефекат.

Хемометријским методама је испитан обим утицаја ТЕ на садржај тешких метала и радионуклида у различитим слојевима земљишта на испитиваном простору, као и њихова повезаност са физичкохемијским карактеристикама земљишта. Идентификовани су најугицајнији фактори расподеле тешких метала и радионуклида и идентификовани извори загађења земљишта, с обзиром на то да се

ради о простору са вишеструким изворима загађења који могу испољити негативни утицај на животну средину.

Мапирањем просторне и вертикалне расподеле тешких метала и радионуклида на простору од интереса уз помоћ комерцијалних географских информационих система утврђене су локације изложене значајној контаминацији, те просторна зависност загађења у односу на положај ТЕ. Резултати добијени геопросторном анализом се могу искористити за унапређење постојећег или успостављање новог система мониторинга на испитиваном простору.

На основу измерених специфичних активности радионуклида у површинском слоју земљишта процењени су параметри радијационог ризика по становништво који насељава испитивани простор, док је полазећи од садржаја тешких метала по целом профилу процењен је кумулативни потенцијални канцерогени и неканцерогени здравствени ризик за животни век човека.

## 2 ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

### 2.1 Радионуклиди

Радионуклиди (радиоизотопи) су изотопи елемената чија се језгра атома спонтано распадају прелазећи тако у други елемент и емитујући нуклеарне честице са или без пратећег електромагнетног зрачења. Нестабилно језгро има вишак енергије и у процесу радиоактивног распада се ослобађа те енергије. Један радионуклид може проћи кроз више радиоактивних распада док не достигне конфигурацију стабилног језгра [3]. Постоји више врста радиоактивног распада, а основни су  $\alpha$  распад,  $\beta$  распад и  $\gamma$  емисија. Кинетика радиоактивног распада се квантитативно изражава законом радиоактивног распада који је представљен следећом једначином:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.1)$$

где је  $N$  број радиоактивних атома који се није распао након протока времена,  $t/s$ ,  $N_0$  укупан број радиоактивних атома, а  $\lambda/s^{-1}$  константа радиоактивног распада и представља вероватноћу радиоактивног распада. Време полурасапада ( $t_{1/2}$ ) је параметар који дефинише динамику распада и представља време потребно да се распадне половина иницијално присутних атома радионуклида. Ово је једна од најважнијих одредница сваког радионуклида и представља количник природног логаритма броја два и константе радиоактивног распада. Зависно од радионуклида може варирати од  $10^{-18}$  s до  $10^{15}$  па и више година [4].

У односу на начин постанка, радиоактивни нуклиди се могу поделити на природне и вештачке радионуклиде.

#### 2.1.1 Природни радионуклиди

У природи се налази велики број радиоактивних изотопа, а тај број је далеко мањи од познатих вештачких радионуклида. Две су основне групе природних радионуклида: (а) радионуклиди чије је време полурасапада упоредиво са старошћу планете Земље и (б) космогени радионуклиди (лаки радионуклиди).

Прва група радионуклида се назива примордијалним радионуклидима и може се даље раздвојити на радионуклиде који припадају радиоактивним низовима (тешки радионуклиди) и радионуклиде веома дугог времена полураспада који су лакши од олова (средње тешки радионуклиди) [4].

Сви елементи који се могу наћи у природи, чији је редни број већи од 83 (бизмут,  $_{83}\text{Bi}$ ) су радиоактивни. Они припадају ланцима узастопних распада, тако да сви нуклиди у оквиру једног таквог ланца радиоактивног распада чине радиоактивне низове. Постоје три природна радиоактивна низа и у њихов састав улазе сви природни радиоизотопи из овог дела периодног система елемената. Низови су названи према родоначелнику низа који има вишеструко веће  $t_{1/2}$  од осталих чланова низа. Постоје низ торијума ( $^{232}\text{Th}$ ), низ уранијума ( $^{238}\text{U}$ ) и низ актинијума, тј. актиноуранијума ( $^{235}\text{U}$  се у прошлости називао актиноуранијум –  $\text{AcU}$ ). Преци се коначно трансформишу низом  $\alpha$  и  $\beta$  распада у стабилне изотопе олова  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ , респективно. Низови су потпуно независни и нигде се не укрштају. У сваком од низова постоји по један изотоп елемента редног броја 86, тј. радона ( $_{86}\text{Rn}$ ). То су гасовити продукти ових радиоактивних низова. У природи се налазе и трагови елемената који припадају четвртој серији која носи име нептунијумов низ по најдуже живећем члану  $^{237}\text{Np}$  ( $t_{1/2} = 2,14 \times 10^6$  година). За разлику од три природна радиоактивна низа овде нема радона, а завршетак низа трансформација је стабилни изотоп бизмута –  $^{209}\text{Bi}$  [3].

Како су технике за детекцију и мерење радиоактивности усавршаване, тако је и откриван све већи број дугоживећих радионуклида у природи који не припадају радиоактивним фамилијама. Најтежи од њих су  $^{40}\text{K}$ ,  $^{50}\text{V}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{123}\text{Te}$ ,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{148}\text{Sm}$ ,  $^{176}\text{Lu}$ ,  $^{174}\text{Hf}$ ,  $^{187}\text{Re}$  и  $^{190}\text{Pt}$ . Због њиховог дугог времена полураспада претпоставља се да су настали у време формирања сунчевог система и у процесу солидификације земљине коре су заробљени у стенама у којима се акумулирају и производи њиховог распада [4].

Космичка зрачења у атмосфери продукују неутроне и протоне који даље реагују са  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$  итд., резултујући производњом радионуклида који могу бити дугоживећи ( $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{32}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{53}\text{Mn}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ) и краткоживећи ( $^7\text{Be}$ ,  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{28}\text{Mg}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{33}\text{P}$ ,  $^{39}\text{Cl}$ ). Ови радионуклиди се продукују константном

брзином и депонују се на тло атмосферским падавинама. Они се генеришу у екстремно ниским концентрацијама па је њихов глобални инвентар врло низак [4].

### 2.1.2 Вештачки радионуклиди

Број вештачких радионуклида је далеко већи од броја природних радионуклида. Вештачки радионуклиди су резултат човекове активности па се називају и антропогеним радионуклидима. Настају у процесима фисије ( $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , итд.), озрачивањем стабилних изотопа у нуклеарним реакторима ( $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ , итд.) или бомбардовањем различитих мета сноповима наелектрисаних честица високих енергија у циклотронима ( $^{18}\text{F}$ ,  $^{22}\text{Na}$ , и др.) [5].

### 2.1.3 Технолошки повишена природна радиоактивност

Термином технолошки повишена природна радиоактивност (енг. *technologically enhanced naturally occurring radioactive materials*, TENORM) се означава радиоактивност која је промењена у односу на фонске концентрације која је настала као последица различитих технолошких и индустријских активности чија основна намена није добијање радиоактивних извора. Идентификовано је девет категорија активности које доводе до TENORM, а то су: екстракција и обрада уранијумове руде, експлоатација руда метала, индустрија фосфата, производња угља и електричне енергије сагоревањем угља, експлоатација нафте и гаса, индустрија ретких земаља и титан-оксида, производња цирконијума и керамике, примена природних радионуклида (углавном радијума и торијума) и одлагање грађевинског материјала. У европским оквирима, у односу на укупну количину произведеног отпада посебну пажњу завређују прве три категорије, иако и специфична активност радионуклида у производима и отпаду који настају у активностима друге три категорије (међу којима је и производња и сагоревање угља) може бити значајно повишена [6].

### 2.1.4 Радионуклиди у земљишту

Укупни садржај природних радионуклида потиче у највећој мери од матичног супстрата. Њихов садржај је мањи у земљиштима која су образована на базичним или ултрабазичним стенама него у земљиштима формираним на киселим



стенама (нпр. гранитоидима). Садржај природних радионуклида у земљишту може бити и већи у односу на матичну стену, што је случај код земљишта образованих на елувијуму јако карбонатних супстрата какви су кречњаци и доломити. У случају када се земљишта у великој мери разликују од свог супстрата, као код тресетних земљишта, то одступање је још веће [7].

Природна радиоактивност земљишта је последица присуства природних радионуклида и потиче углавном од примордијалних радионуклида који припадају радиоактивним низовима  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$ , те радиоактивног изотопа калијума  $^{40}\text{K}$ , чије енергије зрачења чине 98 % укупне енергије зрачења свих природних радионуклида у земљишту. Изотоп  $^{238}\text{U}$  се дезинтегрише  $\alpha$  распадом са временом полураспада  $4,468 \times 10^9$  година до основног стања  $^{234}\text{Th}$ , док је вероватноћа спонтане фисије веома мала ( $5,45 \times 10^{-5}$  %). Један од најважнијих чланова  $^{238}\text{U}$  низа је  $^{226}\text{Ra}$ . Путем  $\alpha$  емисије се распада до побуђеног нивоа  $^{222}\text{Rn}$  на 186 keV и до његовог основног стања са временом полураспада од 1600 година. Радионуклид  $^{232}\text{Th}$  ( $t_{1/2} = 14,02 \times 10^9$  година) се кроз  $\alpha$  распад трансформише до  $^{228}\text{Rn}$ . Укупна обилност изотопа  $^{40}\text{K}$  у природној смеси калијума је 0,0117 %, а његово време полураспада је  $1,2504 \times 10^9$  година. Дезинтегрише се захватом електрона до  $^{40}\text{Ca}$  у основном стању (89,25 %), до побуђеног нивоа  $^{40}\text{Ar}$  на 1460 keV (10,55 %) и до основног стања  $^{40}\text{Ar}$  (0,2 %), док се  $\beta^+$  распадом трансформише до  $^{40}\text{Ar}$  у основном стању (0,00100 %) [8]. Концентрације ових терестријалних радионуклида у земљишту у светским и европским оквирима су приказане табелом 2.1 [6].

**Табела 2.1** Специфичне активности природних радионуклида у свету и Европи

Територија – регион	$A_s/\text{Bq kg}^{-1}$		
	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$
Свет	412	32	45
Европа	473	33	31
Јужна Европа	333	28	26
Источна Европа	471	33	34
Западна Европа	565	37	38
Северна Европа	523	32	27

Други терестријални радионуклиди као што су радионуклиди из серије  $^{235}\text{U}$  и средње тешки радиоактивни изотопи попут  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{147}\text{Sm}$  и  $^{176}\text{Lu}$ , као и космогени радионуклиди су такође присутни у земљишту, али су њихове концентрације веома ниске [9].

Данас је приликом анализе узорака из животне средине, па тако и земљишта, нужно претпоставити да су контаминирани антропогеним радионуклидима. Тестирање нуклераног оружја, сагоревање сателита у атмосфери, и акциденти на нуклеарним постројењима су довели до глобалне дисперзије вештачких радионуклида. Како су примене вештачких радиоизотопа бројне, они могу доспети у животну средину из других извора [4]. Једном када доспеју у земљиште, вештачки радионуклиди се укључују у геолошко и биолошко кружење материје у природи. Највећу опасност у смислу загађења земљишта представљају вештачки радионуклиди који се дуго задржавају у земљишту као што су  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  и  $^{239}\text{Pu}$ , од којих највише има  $^{137}\text{Cs}$ . Овај радионуклид је фисиони продукт са приносом од 6,136 % [10] кога је у животну средину испуштено укупно 948 PBq у нуклеарним пробама [11], 85 PBq из нуклеарног акцидента у Чернобиљу у Украјини [12] и 6–20 PBq у нуклеарном акциденту у Фукушими у Јапану [13]. Овај  $\beta^-$  емитер је времена полураспада 30,05 година и распада се до  $^{137}\text{Ba}$  у основном стању (5,6 %) и његовог изомерног облика на 661,659 keV.

## 2.2 ТЕШКИ МЕТАЛИ

Термин „тешки метали“ се у различитим публикацијама и законској регулативи користи веома интензивно. Често се користи за групу метала и полуметала (металоида) који се доводе у везу са контаминацијом и потенцијалном (еко)токсичношћу. Регулативна и законодавна тела често наводе списак тешких метала на које се одређени пропис односи, али се ти спискови разликују од случаја до случаја, или се чак и не наводе. Другим речима, термин се употребљава неконзистентно што може довести до конфузије. Уз то, овај термин није дефинисан од стране компетентног тела какво је Међународна унија за чисту и примењену хемију (енг. *International Union for Pure and Applied Chemistry*, IUPAC). Постоји више дефиниција које се базирају на густини метала, на релативној атомској маси елемента, на редном броју елемента, на ретким хемијским особинама или

токсичности. Становиште научне заједнице је да треба извршити хемијску класификацију металних елемената у контексту њихове токсичности и екотоксичности без позивања на њихове „тежине“, а таква класификација може поћи од места датог елемента у периодном систему (s, p, d, f елементи) или њиховог понашања као Луисових база [14].

Са хемијског, биолошког, токсиколошког и еколошког становишта, тешки метали представљају хетерогену скупину елемената. У овом раду ће се под тешким металима сматрати метали и металоиди који од стране Агенције за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава (енг. *United States Environmental Protection Agency*, US EPA) дефинисани као елементи од примарног интереса. То су метали и металоиди чија органска и неорганска једињења потенцијално могу штетно да делују на људе и животну средину [15] и дати су у табели 2.2.

**Табела 2.2** Метали и металоиди од примарног интереса за US EPA

Елемент	Симбол	Елемент	Симбол	Елемент	Симбол
Алуминијум	Al	Гвожђе	Fe	Олово	Pb
Антимон	Sb	Жива	Hg	Селен	Se
Арсен	As	Кадмијум	Cd	Сребро	Ag
Бакар	Cu	Калај	Sn	Стронцијум	Sr
Баријум	Ba	Кобалт	Co	Талијум	Tl
Берилијум	Be	Манган	Mn	Хром	Cr
Бор	B	Молибден	Mo	Цинк	Zn
Ванадијум	V	Никл	Ni		

Ид наведених метала, у овом раду су одређиване концентрације бакра, гвожђа, кадмијума, кобалта, мангана, никла, олова, хрома и цинка.

У хемијски састав земљишта улазе скоро сви познати хемијски елементи, а просечан садржај појединих елемената може да варира у широком интервалу. Према њиховој просечној заступљености у педосфери, сви хемијски елементи, па и тешки метали се могу поделити у две основне групе, и то: маикроелементи, са заступљеношћу у земљишту већом од 0,10 % и микроелементе, са уделом мањим од 0,10 % [7].

Тешки метали у земљишту могу имати различито порекло: (а) литогени елементи који воде порекло из литосфере, односно стенског материјала, (б) педогени који воде такође порекло из литосфере, али су се у земљишту нашли као резултат његовог формирања, тј. у процесима педогенезе, и (в) антропогени који су депоновани на или у земљиште као резултат људске активности [2].

### 2.2.1 Литогено порекло тешких метала

Први процес који је укључен у формирање земљишта је трансформација примарних минерала родитељске стене физичким и хемијским процесима под утицајем времена (енг. *weathering*) чији је главни покретач соларна енергија. Овај процес се хемијски може описати преко процеса растварања, хидрације, хидролизе, оксидације, редукције и карбонизације који резултују формирањем минерала и хемијских компонената које су релативно стабилне у специфичним земљишним условима. При томе врло важну улогу играју микроорганизми и производи њиховог распадања кроз ослобађање угљене киселине која се формира од CO<sub>2</sub> емитованог током декомпозиције органске материје и настанак органских хелата. Фонске концентрације тешких метала од интереса у земљиној кори у светским размерама су приказане у табели 2.3 [1].

**Табела 2.3** Светске средње вредности фонских концентрација (*c*) тешких метала у земљиној кори и земљиштима

Средина	<i>c</i> /mg kg <sup>-1</sup>							
	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Земљина кора	0,1	10	100	55	900	20	15	70
Земљиште	0,41	11,3	59,5	38,9	488	29	27	70

Понашање различитих тешких метала зависи од средине у којој се одвија распадање стенског материјала, као што је и приказано табелом 2.4. Мобилност ових елемената је најпре одређена стабилношћу минерала у чијем саставу се налазе, а затим и од електрохемијских карактеристика самог елемента. За гвожђе као најчешћи катјон који се може наћи у различитим оксидационим стањима је познато да утиче на понашање са њиме повезаних катјона. Образац расподеле метала је јако

осетљив на промене под којима се распадање стена одвија и условљен је хемијском природом самог метала која је одраз његове електронегативности и величине јона [1].

**Табела 2.4** Мобилност тешких елемената у различитим геохемијским условима (В-велика, С-средња, М-мала, вМ-веома мала)

Средина	Тешки метал									
	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
Оксидациона и кисела	С	вМ		С	(в)М					С
Неутрална или алкална			(в)М	(в)М	(в)М	М	(в)М			В
Редукциона	вМ		вМ	вМ			вМ	вМ		
Углавном кисела	С		С	С			С			
Редукциона са променљивим Eh	С	С	С		С	С				

### 2.2.2 Педогено порекло тешких метала

Други ступањ у образовању земљишта представља педогенеза, тј. формирање профила земљишта и његових хоризоната. Распадање стенског материјала под утицајем временских услова и педогенетски процеси се не могу лако разлучити због тога што се могу одвијати истовремено на истом месту и међусобно су условљени. Главни типови педогених процеса су подзолизација, алкализација, алуминизација, латеризација, салинизација, хелација и хидроморфолошки процеси. Педогенетски процеси могу бити конструктивне и деструктивне природе, а фактори који у највећем степену одређују врсту земљишта која ће се на крају формирати су клима, вегетација и земљишна биота, врста матичне стене, топографија, време и антропогена активности. Концентрације микро и макроелемената због свега овога могу знатно да варирају зависно од групе којој припадају. Укупне концентрације тешких метала у земљишту се разликују од типа земљишта, што се може уочити из табеле 2.5 у којој су представљене фонске концентрације тешких метала у земљиштима света [1].

**Табела 2.5** Опсежи и средње вредности концентрација одабраних тешких метала у површинском слоју за различите групе земљишта у светским размерама (средње вредности су дате у заградама)

Тешки метал, $c/mg\ kg^{-1}$	Група земљишта <sup>1</sup>				
	Подзол	Камбисол	Калцисол/ Лептосол	Кастанозем/ Чернозем	Хистосол
Cd	0,01–2,7 (0,37)	0,08–1,61 (0,45)	0,38–0,84 (0,62)	0,18–0,71 (0,44)	0,19–2,2 (0,78)
Co	0,1–65 (5,5)	3–58 (10)	1–70 (12)	0,5–50 (7,5)	0,2–49 (4,5)
Cr	1,4–530 (47)	4–1100 (51)	5–500 (83)	11–195 (77)	1–100 (12)
Cu	1–70 (13)	4–100 (23)	6,8–70 (23)	6,5–140 (24)	1–113 (16)
Mn	7–2000 (270)	45–9200 (525)	50–7750 (445)	100–3907 (480)	7–2200 (456)
Ni	1–110 (13)	3–110 (26)	2–450 (34)	6–61 (25)	0,2–119 (12)
Pb	2,3–70 (22)	1,5–70 (28)	10–50 (26)	8–70 (23)	1,5–176 (44)
Zn	3,5–220 (45)	9–362 (60)	10–570 (100)	20–770 (65)	5–250 (50)

### 2.2.3 Антропогено порекло тешких метала

Функције земљишта какве су филтрација, пуферски капацитет, способност складиштења и трансформације штите земљиште од ефеката загађења и одржавају његов квалитет све док су капацитет измене катјона и његова биолошка активност

<sup>1</sup> Земљишне групе на основу Светске референтне базе (енг. *World Reference Base, WRB*) Организације за храну и пољопривреду (енг. *Food and Agriculture Organization, FAO*): Подзол – земљишта са значајном потповршинском акумулацијом чернозема и/или оксида (група земљишта са значајним процентом Fe и Al); Камбисол – умерено развијена земљишта (група земљишта без или са малом диференцијацијом профила); Калцисол – акумулације секундарних карбоната (група акумулација слабије растворљивих соли или несланих супстанци); Лептосол – плитка или изразито шљунковита земљишта (група земљишта са ограниченом могућношћу за развој корена због плитког пермафроста или присуства камења); Кастанозем – земљиште са тамним површинским слојем и секундарним карбонатима, Чернозем – земљиште са врло тамним површинским слојем и секундарним карбонатима (група земљишта са наглашеном акумулацијом органске материје у минералном површинском слоју); Хистосол – група земљишта са дебелим органским слојем [177].

сачувани. Честа асоцијација загађења металима са киселим кишама умногоме усложњава укупне ефекте на земљиште и читаву животну средину. Као назначајнији антропогени извори тешких метала су препознати индустрија (рударско-топионичарска делатност, производња цигала и цеви, производња цемента, индустрија керамике и стакла, хемијска индустрија, итд.), производња електричне енергије (сагоревање фосилних горива, нуклеарно-енергетска постројења, сагоревање комуналног отпада), пољопривреда (употреба канализационог муља као додатка земљишту, ђубрење земљишта стајским и минералним ђубривом, третирање пестицидима, фумигација земљишта), саобраћај, урбанизација, локални, регионални и глобални транспорт полутаната [2].

### **2.3 ЗЕМЉИШТЕ**

Земљиште је танак растресити површински слој литосфере формиран дуготрајним узајамним међуделовањима геолошке подлоге, тј. матичне стене, климе и живих бића [16]. Дебљина земљишног покривача може варирати од неколико милиметара до неколико метара. То је биоминерални динамички систем који је у сталној материјалној и енергетској интеракцији са спољњом средином и игра велику улогу у опстанку живог света [7].

#### **2.3.1 Састав земљишта**

У погледу саставних компоненти земљиште представља систем састављен од чврсте, течне и гасовите компоненте.

Чврста фаза која је сачињена од минералних и органских материја чини око 50 % укупне запремине земљишта. Минералне материје чине више од 95 % чврсте фазе осим у тресетним и органогеним земљиштима. Настају физичким и хемијским распадањем матичног стенског супстрата (фрагменти матичне стене, примарни и секундарни минерали и аморфне материје).

Удео органске материје у чврстој фази је око 5 % (0,5 до 10 %) и потиче од земљишне флоре и фауне која опстаје на површини или испод површине земљишта. У састав органске материје земљишта улази и новообразовани органски материјал – хумус. Хумус представља хетероген динамички комплекс високомолекуларних

азотних органских једињења формираних приликом разлагања органских остатака у земљишту.

Укупна запреминска порозност земљишта је око 50 %, а течна и гасовита фаза испуњавају порозни простор између чврсте материје. Вода у земљишту (земљишни раствор) је присутна као последица падавина и активности подземних извора и игра кључну улогу у транспорту материје у земљишту у облику суспензија или раствора и одржању флоре и фауне у земљишту. Гасови у земљишту потичу из приземног слоја атмосфере и дисања организама који су настањени у земљишту. Састав ваздуха у земљишту је веома променљив и зависи од бројних фактора, а измене гасовите фазе су најизраженије у површинском слоју [7].

### 2.3.2 Загађивање земљишта

Земљиште спада у тешко обновљиве ресурсе, јер се образује веома споро (1 cm земљишта се формира 100 до 300 година). Иако један од најважнијих природних ресурса услед кумулативног ефекта експлоатације природе и њених добара у прошлости и све интензивнијег и свеобухватног социјалног, економског, технолошког и индустријског раста у савременом добу долази до његове деградације. У случају оштећења и поремећаја функција или квалитета земљишта, ремедијација земљишта може бити тешка и скупа, понекад и немогућа, те је заштита земљишта један од примарних задатака савременог друштва [7].

Термини, контаминација земљишта (енг. *soil contamination*) и загађење земљишта (енг. *soil pollution*) се у литератури различито дефинишу. Тако је по дефиницији коју је предложио Кнокс (Кнох) са сарадницима [1, р. 14], контаминирано земљиште оно чије хемијско стање одступа од нормалног, али без испољавања штетних ефеката на организме. Загађењем се сматра присуство елемената или једињења у земљишту у концентрацијама које су веће од природних (фонских) концентрација (енг. *background*) и које су резултат људске активности и имају штетне ефекте по животну средину и њене компоненте.

У овом раду коришћене су дефиниције загађења и контаминације које су дате у домаћем законодавству [17]:



- *загађивање земљишта* је уношење загађујућих материја на или у земљиште, узроковано људском делатношћу или природним процесима, које има или може имати штетне последице на квалитет животне средине и здравље људи,
- *контаминиране локације* јесу локалитети на којима је потврђено присуство, опасних и штетних материја узроковано људском активношћу, у концентрацијама које могу изазвати значајан ризик по људско здравље и животну средину.

### **2.3.3 Физичкохемијске карактеристике земљишта**

Доказано да физичкохемијске карактеристике земљишта могу имати велики утицај на миграцију и адсорпцију радионуклида и тешких метала у земљишту [18–34]. Када елементи који потичу из различитих извора доспеју до земљишта, њихова даља судбина зависи од физичкохемијских карактеристика земљишта и посебно од њихове специјације. Иако су се хемијом тешких метала и радионуклида бавиле многе студије, познавање понашање ових полутаната је далеко од комплетног. Њихово задржавање у земљишту је знатно дуже него у другим деловима биосфере. Када се једном акумулирају у земљишту, њихов садржај се споро смањује путем испирања, апсорпције од стране биљака, ерозије или дефлације земљишта. Њихово понашање и судбина у земљишту зависе од многих процеса који се могу генерализовати као: растварање, сорпција, комплексирање, миграција, преципитација, оклузија, дифузија у минералима, везивање за органску материју, апсорпција и адсорпција од стране микробиоте и волатилизација. Свим овим процесима управља неколико карактеристика земљишта од којих су најутицајнији рН вредност и редокс потенцијал земљишта. Стога се растворљивост и покретљивост ових елемената у земљишту приказује као функција рН вредности у зависности од врсте и количине органске материје. Такође важну улогу у миграцији тешких метала и радионуклида играју и други фактори као што су капацитет размене катјона, карбонати, оксиди и хидроксиди Fe и Mn, минерали глине и fine механичке фракције земљишта [1].

### 2.3.3.1 Реакција земљишта – рН вредност

У односу на сва доступна мерења за карактеризацију земљишта, мерење рН вредности (активност  $H^+$  јона) је несумњиво најшире коришћења. Земљишта са екстремним рН вредностима су под јаким утицајем садржаја соли у њима, од врло киселих сулфатних земљишта до врло базних карбонатних земљишта. рН вредност карактерише средину земљишта на одређеном месту и резултат је равнотеже контролисане од стране различитих фактора земљишта:

- у случају екстремних рН вредности, утицајем великих количина врло растворљивих киселих или базних соли и у мањем обиму органским и неорганским једињењима и свих других једињења које могу узроковати киселу хидролизу,

- у земљиштима са уобичајеним рН вредностима, земљишни систем је у највећем степену завистан од парцијалног притиска  $CO_2$  и од елемената укључених у размену јона, који делују пуферским механизмом на могуће варијације рН вредности кроз сталну размену јона ( $H^+$  јони, јони метала) између земљишта и земљишног раствора [35].

Сезонске варијације у влажности земљишта, температури, микробиолошкој активности и расту биљака доводе до варијација рН вредности земљишта. Интеракције ових фактора и њихових ефеката на рН земљишта нису у потпуности проучене. Сматра се да су сезонске варијације резултат губитака, формирања или нагомилавања соли током различитих годишњих доба. Концентрација соли варира са влажењем и сушењем земљишта. Како се земљиште суши, концентрација соли расте, растворљиви катјони замењују разменљиве хидронијум јоне ( $H_3O^+$ ) или јоне алуминијума и земљишни раствор постаје киселији. Сезонске температурне осцилације утичу на растворљивост угљендиоксида у води, а самим тим и на реакцију земљишног раствора. Угљендиоксид је више растворљив на нижим температурама и чини земљиште киселијим кроз формирање угљене киселине. Супротно томе, угљендиоксид се у земљишном раствору мање раствара током топлијих доба године, али респирација микроорганизама доводи до веће продукције  $CO_2$ , па су и укупне варијације мање предвидиве. Такође и сезонске промене у количини карбонатних и бикарбонатних јона у раствору доводе до промене рН вредности земљишта [36].

У зависности од тога да ли се јони водоника у земљишту налазе у слободном или адсорбованом стању, разликују се два облика земљишне киселости, тј. рН вредности: активна и потенцијална. Активна киселост, тј. киселост земљишног раствора, условљена је присуством слободних  $H^+$  јона у земљишном раствору и зависи од присуства слободних минералних и органских киселина, киселих соли и степена њихове дисоцијације. Како се слободне минералне киселине у земљишном раствору у знатним количинама срећу веома ретко, то је активна киселост условљена углавном угљеном киселином и њеним киселим солима. Јако кисела земљишта се карактеришу веома интензивним распадањем примарних и секундарних минерала, које прати испирање различитих материја у дубље хоризонте земљишта. Та земљишта садрже и повећане количине биодоступних јона Al, Fe и Mn, али и других метала који у тим концентрацијама делују токсично на живи свет, посебно на биљке. Активна киселост чини мање од 1 % укупне киселости земљишта и одређује се у воденој суспензији земљишта. Потенцијална киселост (киселост чврсте фазе) је узрокована постојањем размењивих  $H^+$  и  $Al^{3+}$  јона у адсорптивном комплексу земљишта. Извор размењивих  $H^+$  јона су органске киселине које се образују при декомпозицији и хумификацији органских остатака, као и угљена киселина. Главним изворима  $Al^{3+}$  јона сматра се алуминијумска кристална решетка филосиликата и несиликатне форме  $Al_2OH_3$ . У зависности од карактера десорпције јона разликују се две форме потенцијалне киселости: супституциона и хидролитичка. Супституциона киселост се испољава при узајамном дејству земљишта са раствором неутралне соли (KCl, NaCl,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$  и сл.). Вредност супституционе рН не може бити већа од активне рН. Хидролитичка киселост се јавља при узајамном дејству земљишта са растворима хидролитички алкалних соли као што су  $CH_3COONa$  и  $(CH_3COO)_2Ca$  [7].

Вредност рН земљишта служи за оцену његове реакције на основу које се земљишта различито класификују. У табели 2.6 је наведена класификација земљишта према његовој активној киселости тј. рН вредности у воденој суспензији [37] и супституционој киселости у 1 М раствору KCl [38].

**Табела 2.6** Класификација земљишта према рН вредностима

Реакција земљишта	рН у Н <sub>2</sub> О	Реакција земљишта	рН у 1 М КСl
Ултра кисела	< 3,5	Врло јако кисела	< 4,0
Екстремно кисела	3,5–4,4	Јако кисела	4,0–4,5
Веома јако кисела	4,5–5,0	Средње кисела	4,5–5,0
Јако кисела	5,1–5,5	Слабо кисела	5,0–5,5
Средње кисела	5,6–6,0	Неутрална	5,5–6,5
Слабо кисела	6,1–6,5	Слабо алкална	6,5–7,5
Неутрална	6,6–7,3	Алкална	> 7,5
Слабо алкална	7,4–7,8		
Средње алкална	7,9–8,4		
Јако алкална	8,5–9,0		
Веома јако алкална	> 9,0		

### 2.3.3.2 Специфична електрична проводљивост

Термин салинитет се односи на присуство растворених неорганских јона ( $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) у воденом узорку. Међутим, ако се примењује на земљиште, онда се односи на суму растворених и потенцијално растворљивих соли у земљишту или у воденом екстракту узорка земљишта. Салинитет се квантитативно изражава њиховом концентрацијом у земљишном раствору или преко специфичне електричне проводљивости водене суспензије. Електрична проводљивост (енг. *electrical conductivity*, *EC*) представља нумерички приказ инхерентне способности средине да преноси електричну струју. Зато што су *EC* и концентрација укупно растворених соли у воденом екстракту блиско повезане, у науци о земљишту *EC* се најчешће користи за квантификацију концентрације укупно растворених соли, иако је ова величина под великим утицајем температуре узорка и мобилности, валенце и релативне концентрације појединачних јона у раствору. Такође, не егзистирају све растворене супстанце у раствору као наелектрисане врсте, неке нису у дисосованом облику, а неки од јона формирају јонске парове који су мање наелектрисани (или чак неутрални) па стога мање доприносе електричној проводљивости када су потпуно дисосовани.

Електролитичка проводљивост је зависна од температуре и расте око 1,9 % са порастом температуре за 1 °C, па је неопходно да се вредности *EC* прикаже на референтној температури. Као референтна се узима температура од 25 °C [39].

Најзначајнији извор свих соли у земљишту је матични стенски материјал и минерали из земљине коре из које се соли ослобађају током хемијског и физичког распадања стена. У влажним областима, растворљиве соли се транспортују наниже кроз профил земљишта уз помоћ атмосферске воде. У сушним областима долази до акумулирања соли у зони корења биљака услед мале количине падавина, велике евапорације и транспирације биљака [40]

Сланим земљиштима се сматрају она чија је *EC* воденог екстракта већа од 4 dS m<sup>-1</sup>. Класе салинитета земљишта на основу специфичне електричне проводљивости земљишта су презентоване у табели 2.7 [37].

**Табела 2.7** Класе земљишта на основу вредности специфичне електричне проводљивости (*EC*) стандардизоване на 25°C водене суспензије земљишта

Класа	<i>EC</i> (25°C)/dS m <sup>-1</sup>
Неслана земљишта	0–2
Врло слабо слана	2–4
Слабо слана	4–6
Умерено слана	6–8
Врло слана	≥16

Нека лабораторијска испитивања и теренски експерименти показују да повећање салинитета може да повећа мобилност метала. Два главна механизма који играју значајну улогу у овом процесу су комплексациони капацитет анјона соли са тешким металима и компетитивност катјона соли са позитивно наелектрисаним специја тешких метала према сорпцијским местима чврсте фазе земљишта. Али не може се очекивати да се сви метали понашају на исти начин са порастом укупно растворених соли у раствору. Обим мобилизације зависи како од природе самог тешког метала тако и од самих соли у земљишту. Утврђено је да је мобилизација Pb, Cd, Cu и Zn регулисана са неколико механизма, од којих су најважнији: конкуренција са Ca за сорпцијска места, комплексација са хлоридима,

комплексација са сулфатима и конкуренција са Mg и/или Ca. Присуство хлорида повећава мобилност Pb и Cd више него што то чини присуство сулфата, што значи да је хлоро-комплексација важан механизам и мобилизацији ова два метала, док је ситуација у случају Cu и Zn обрнута [41].

### 2.3.3.3 Органска материја у земљишту

Органске супстанце играју значајну улогу у биохемијским процесима распадања матичног супстрата, а самим тим и геохемијском кружењу тешких метала и радионуклида. Највећи део земљишне органске материје потиче од биолошког распадања остатака биоте. Крајњи продукт процеса деградације јесу хумусне супстанце (хуминске киселине, фулво-киселине и хумини), високо и нискомолекуларне органске киселине, угљенихидрати, протеини, пептиди, аминокиселине, липиди, воскови, полициклични ароматични угљоводоници и фрагменти лигнина. Органска материја у земљишту контролише неколико својстава земљишта. Органске супстанце могу да повећају способност размене катјона. Велики сорпцијски капацитет органске материје према микроелементима може да редукује, док адсорпција неких метала (Cd, Ni и Cu) може значајно да повећа њихову биодоступност. Хумусне супстанце су структуре намотаних полимерних ланаца и садрже велики број функционалних група ( $\text{CO}_2$ , OH,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{COOH}$ , SH,  $\text{CO}_2\text{H}$ ) због чега поседују велики афинитет за интеракцију са јонима метала и грађење комплекса са већином од њих (површинска сорпција, хелација, коагулација и пептизација). Ти комплекси могу бити растворљиви и нерастворљиви у води. Органска материја и неки продукти декопозиције органског материјала могу да се понашају и као редукујући агенси који асистирају у мобилизацији неких елемената. Стабилност металних комплекса са хуминским и фулво-киселинама у много случајева се повећава са повећањем рН вредности од 3 до 7. Јони  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  се у раствору са рН < 5 се јако вежу за фулво-киселине тако да се не може очекивати њихова лака измена другима катјонима. У конкуритивном односу у јоноизмењивачким процесима према хуминским и фулво-киселинама се налази  $\text{Ca}^{2+}$  према  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Неколико тешких метала као што су Cr, Cu, Hg, Fe и Pb су познати по формирању јако стабилних комплекса са органским једињењима у земљишту.

Хумусне супстанце у земљишту и води се лако адсорбују од стране глина и оксида, па испољавају и значајан утицај на интеракцију између ових конституената земљишта и катјона метала. Такође, органске материје имају важно место у снабдевању корена биљака микроелементима.

#### 2.3.3.4 Карбонати у земљишту

Карбонати су соли угљене киселине. Калцит ( $\text{CaCO}_3$ ), доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) и гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) представљају главне природне изворе калцијума у земљишту, али је калцит најобилнија и релативно најмобилнија форма карбоната у земљишту. У земљишту су добро дисперговани и играју велики утицај на рН вредност земљишта [1]. *In situ* измерене рН вредности земљишта између 7,5 и 8,5 су индикација присуства карбоната. Веће рН вредности (око 10) могу бити индикација присуства  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [37]. У земљишту се налазе различити карбонати, али углавном преовлађују карбонати Са и Mg. Карбонати Са и Mg у земљишту су у највећем делу наслеђени од кречњачких стена, а  $\text{Ca}^{2+}$  је у највећем броју случајева доминантни катјон у земљишном раствору. Микроелементи могу да копреципитирају са карбонатима, могу да буду инкорпорирани у њихову структуру или да буду сорбовани од стране оксида (углавном Fe и Mn) који су преципитирали на карбонатима или другим честицама земљишта. Највећи афинитет према реакцији са карбонатима показују Co, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U и Zn. Широк спектар елемената у различитим педолошким срединама може супституисати Са у различитим пропорцијама [1].

#### 2.3.3.5 Механичка структура земљишта

Квантитативни однос или процентуална заступљеност честица различитих величина у земљишту назива се механички (гранулометријски, текстурни) састав земљишта. Границе између појединих фракција заправо и нема, пошто постоје и честице различитих величина унутар одређене фракције, али као основа за класификацију служе ипак поједине величине фракција, које су носиоци одређених карактеристика земљишта. У основи све класификације деле честице земљишта на скелет, песак, прах и прашину [42]. Постоји више различитих класификација честица земљишта на основу њихове величине, а за потребе ове тезе биће

коришћена класификација Министарства пољопривреде Сједињених Америчких Држава (енг. *United States Department of Agriculture, USDA*) која је представљена табелом 2.8 [43].

**Табела 2.8** Класификација механичких елемената земљишта према USDA

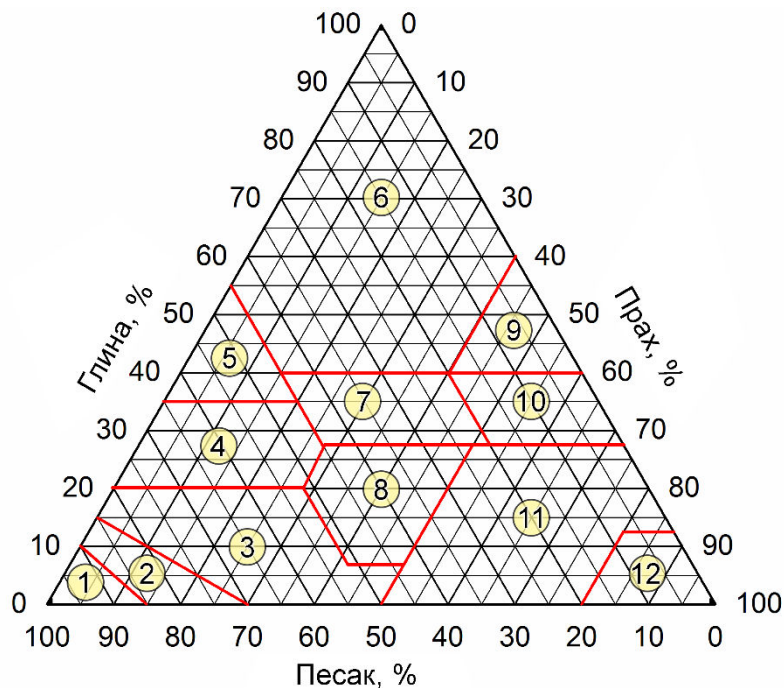
Фракција	Честица земљишта	Пречник, mm
Скелет	Камен	> 250
	Облуци	76–250
	Шљунак	2–76
Песак	Врло крупан	1,0–2,0
	Крупан	0,5–1,0
	Средњи	0,25–0,5
	Ситан	0,05–0,10
Прах		0,002–0,05
Глина		< 0,002

Фракције скелета се ретко налазе у бољим пољопривредним земљиштима, али су зато присутне у брдским и планинским земљиштима, алувијалним и колувијалним наносима. Фракција песка има знатно мању укупну површину у поређењу са честицама праха и глине, те је и њихова активност у земљишту незнатна. Основна улога песка у земљишту се у највећем степену огледа у утицају на аерацију, кретање воде, побољшање текстуре и термодинамичка својства. Фракције праха имају знатно већу површину у односу на честице песка, а нарочито ситнијег дијаметра, док се крупније честице понашају слично фракцијама финог песка. Честице глине због своје високе дисперзности поседују велику укупну површину са којом су у вези сва битна својства земљишта, како физичка, тако и хемијска и биогена. Способност и степен адсорпције, задржавање воде, апсорпција гасова условљена су садржајем глине, и то посебно колоидне глине честица мањих од 0,0002 mm [42].

Класификација земљишта се по механичком саставу врши на основу релативног садржаја механичких фракција на основу којих се одређују текстурне класе. Постоји мноштво класификација, а у овом раду ће се примењивати текстурна



класификација USDA [43]. Код свих класификација, па и ове, текстурне класе се најлакше одређују помоћу троугаоних дијаграма. Текстурни дијаграм USDA класификације је приказана на слици 2.1.



**Слика 2.1** Текстурне класе земљишта према USDA (1-пескуша, 2-иловаста пескуша, 3-песковита иловача, 4-песковита глиноваста иловача, 5-песковита глина, 6-глинуша, 7-глинаста иловача, 8-иловача, 9-прашкаста глинуша, 10-прашкасто глинаста иловача, 11-прашкаста иловача, 12-прах)

Минерали глина могу садржати као структурне компоненте занемарљиво мале концентрације микроелемената, али њихова сорпцијска способност према микроелементима игра најважнију улогу. Способност глина да вежу металне јоне за себе је начешће директно пропорционална са њиховим капацитетом размене катјона [1].

#### 2.3.3.6 Густина земљишта

Густина сувог земљишта (запреминска маса, волумна густина, енг. *bulk density*) представља масу апсолутно сувог земљишта у природном стању укључујући целокупну порозност. Представља масу чврсте фазе исушеног земљишта у јединици запремине. Овај показатељ је директни индикатор збијености

(растреситости) земљишта. Запреминска маса са дужином расте као последица притиска горњих слојева, што није случај и код земљишта слојевите конзистенције [44]. Вредности јој варирају у јако широком интервалу од  $1,30 \text{ g cm}^{-3}$  у неким тресетним до више од  $1,80 \text{ g cm}^{-3}$  у збијеним илувијалним хоризонтима. У већини минералних земљишта ова вредност се креће у опсегу  $1,30\text{--}1,35 \text{ g cm}^{-3}$ . У органогеним хоризонтима ова вредност зна да буде знатно мања од  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ , а хумусном хоризонту се креће од  $1,00$  до  $1,30 \text{ g cm}^{-3}$ . Песковита земљишта се карактеришу већим вредностима густине сувог земљишта него земљишта тежег механичког састава која су оструктурена у већем степену. Подаци о овој величини имају јако широку примену – за израчунавање укупне порозности, залиха воде, соли, хумуса, итд [7].

Густина чврсте фазе земљишта (средња густина земљишних честица, енг. *particle density*) је маса чврсте фазе земљишта без пора, односно маса минералних и органских честица земљишта. Служи за израчунавање укупне порозности, као и код анализе механичког састава земљишта, а даје и значајне информације о минералном саставу земљишта, као и о односу минералних и органских честица. Вредности густине чврсте фазе пољопривредних земљишта не варирају значајније, а најчешће се налазе у опсегу од  $2,55$  до  $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ . Код земљишта која су богатија органским материјама ова вредност је мања, па хумусни хоризонт има ниже вредности [44]. Вредности густине чврсте фазе земљишта са дужином најчешће расту, као последица опадања садржаја органске материје, чија је густина од  $1,20$  до  $1,50 \text{ g cm}^{-3}$  [45]. У илувијалним хоризонтима достиже вредност  $2,70\text{--}2,75 \text{ g cm}^{-3}$ , а у неким тропским земљиштима богатим Fe једињењима износи и  $2,80\text{--}2,85 \text{ g cm}^{-3}$  [7]. Многи пескови су углавном сачињени од кварца, па се за земљишта у којима су пескови примарна фракција претпоставља вредност од  $2,66 \text{ g cm}^{-3}$ . Густина чврсте фазе за пескуше развијене из гранита и кречњака може бити и већа. Земљишта са високим садржајем фракције праха обично имају густину чврсте фазе око  $2,68 \text{ g cm}^{-3}$ . Густина чврсте фазе за глиновита земљишта се креће у опсегу од  $2,60$  до  $2,80 \text{ g cm}^{-3}$ . Земљишта која садрже велику количину лискуна и земљишта са значајним уделом хематита или магнетита могу да имају врло велике вредности ове густине које се крећу од  $2,75$  до  $3,30 \text{ g cm}^{-3}$  [46]. Вредности чврсте фазе посредно дају представу о хемијском и минералном саставу земљишта

(садржај органских материја и тешких минерала). Вредности ове величине улазе у рачунске формуле за одређивање укупне порозности и за израчунавање брзине седиментације честица при извођењу механичке и микроагрегатне анализе [7]. Вредност ове величине је неопходна за калкулације (посебно у процени ризика) покретљивости честица уз помоћ ветра и воде [45].

#### **2.4 САГОРЕВАЊЕ УГЉА КАО ИЗВОР РАДИОНУКЛИДА И ТЕШКИХ МЕТАЛА**

Према процени Међународне агенције за енергетику (енг. *International Energy Agency*, IEA), у периоду од 2012. до 2040. године се очекује увећање потрошње примарне енергије за 37 %. Процењује се да ће сагоревање угља у сврху добијања електричне енергије у светским размерама порастати са 9204 TWh у 2012. до око 12239 TWh у 2040. години. Удео угља у светској производњи енергије 2012. године је био 41 %, док су процене да ће 2040. године тај удео бити 31 %, што значи да ће угаљ остати фосилно гориво са највећим доприносом светској производњи енергије [47].

Република Србија није изузетак из овог тренда. Резерве квалитетних енергената као што су нафта и гас су симболичне и чине мање од 1 % билансних и ванбилансних резерви високог степена истражености, док преосталих 99 % енергетских резерви чине различите врсте угљева, највећим делом лигнита са уделом преко 95 % у билансним резервама. Тако јака енергетска зависност од угља је условила најважнију улогу овог енергента у домаћој производњи електричне енергије, па ТЕ на угаљ (претежно лигнит) у систему електропривреде Србије представљају 64,1 % укупних капацитета [48].

Због свега претходно реченог, а како је један од захтева економије по највероватнијом сценарију глобалног развоја поред коришћења релативно „чисте“ енергије, експлоатације обновљивих извора енергије и економске ефикасности и производња и потрошња „зелене“ енергије уз што мање штетних ефеката на животну средину [48], од изузетно значаја је мониторинг полутаната који потичу из ТЕ на угаљ.

### 2.4.1 Угаљ

Угаљ је хемијски и физички хетерогена, „запаљива“ стена која се састоји од органског и неорганског материјала. Органски део се примарно састоји од угљеника, водоника, кисеоника и мањих количина сумпора и азота. Неорганска фаза садржи широк спектар једињења од којих настаје пепео и која су различито распоређена у угљу. Њихов садржај може варирати од неколико процената, па све до реда  $\mu\text{g kg}^{-1}$  [49].

Угаљ садржи детектабилне концентрације практично свих елемената периодног система елемената. Многи од тих елемената, укључујући и потенцијално токсичне елементе, могу бити обогаћени у угљу у односу на њихову концентрацију у земљиној кори и до неколико редова величина [50]. Бројне студије су показале да се расподела елемената у угљевима разликује између угљева који потичу из различитих извора, па чак и у угљевима који потичу из истог копа [51]. Облици у којима се тешки метали појављују у угљевима су различити. Тако на пример, Cd у угљу се претежно јавља у сфалериту, док су мање количине повезане са другим, углавном сулфидним минералима. Хемијски облици Cr у угљу су различити, па он може бити повезан са органским материјама, минералима глина или са другим минералима ситне механичке структуре. Кобалт се углавном јавља у сулфидним минералима, највише у пириту. Галенит је доминантни појавни облик Pb у угљу, али се могу јавити и његове асоцијације са другим сулфидним минералима. Највећи део Mn у каменим угљевима се јавља у карбонатним минералима сидериту и анкериту као супституент Fe, док у мрком угљу и лигниту може бити везан за органску фракцију. У највећем броју угљева Ni је повезан са органском материјом, али ако се јавља у неорганској фази, то је најчешће у сулфидним минералима [52].

Сва фосилна горива укључујући и угаљ садрже природне радиоактивне елементе из  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  серије као и  $^{40}\text{K}$ . Просечна специфична активност уранијума и торијума у угљу је око  $20 \text{ Bq kg}^{-1}$  (опсег  $5\text{--}300 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) [6]. У општем случају, радиоактивност угљева није већа од радиоактивности земљине коре. Табелом 2.9 је приказан садржај тешких метала у угљу у светским размерама [53].

**Табела 2.9** Средње вредности и опсеги концентрација ( $c$ ) тешких метала у светским угљевима

Метал	$c/\text{mg kg}^{-1}$	
	Средња вредност	Опсег
Cd	0,093	0,01–0,19
Co	4,5	1,2–7,8
Cr	17,6	2,9–34
Cu	10,8	1,8–20
Mn	40	8–93
Ni	11,1	1,5–21
Pb	7,0	1,1–22
Zn	12,7	5,1–18

Концентрација природних радионуклида у угљу зависи пре свега од геолошке формације из које угљ потиче и може бити врло различита, као што се да видети из табеле 2.10 у којој су приказане специфичне активности природних радионуклида у угљу пореклом из различитих земаља света [54].

**Табела 2.10** Средње вредности и опсеги специфичних активности ( $A_s$ ) природних радионуклида у угљевима из различитих земаља света

Држава	$A_s/\text{Bq kg}^{-1}$		
	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$
Аустралија	23–140	19–24	11–69
Бразил	–	72	62
Египат	–	26	8
Немачка	10–700	10–145	10–63
Грчка	–	44–206	–
Мађарска	30–384	–	12–97
Италија	–	218	18
Пољска	< 785	–	< 785
Румунија	–	126	62
Велика Британија	55–314	7,8–21,8	7–19
САД	–	8,9–59,2	3,7–21,1

## 2.4.2 Продукти сагоревања угља

Конвенционална ТЕ снаге 1000 MW која користи пулверизовани угаљ потроши у просеку 12 000 t угља дневно и произведе око 1 Mt отпада годишње. Количина метала у продуктима сагоревања угља зависи од концентрације тих елемената у угљу, физичких и хемијских елемената у угљу, услова сагоревања, врсте уређаја за контролу емисије и његове способности пречишћавања [53].

Продукти сагоревања угља који су од примарног интереса за животну средину су сумпор-диоксид ( $\text{SO}_2$ ), оксиди азота ( $\text{NO}_x$ ), лебдеће суспендоване честице (енг. *particulate matter*, PM) и угљендиоксид ( $\text{CO}_2$ ). Остали продукти сагоревања угља су летећи пепео (енг. *fly ash*), котловски пепео (енг. *bottom ash*), шљака (енг. *boiler slag*), материјал из система за одсумпоравање димних гасова (енг. *flue gas desulfurization*, FGD). Летећи пепео представља фракцију најфиније механичке структуре која остаје у суспензији са димним гасом, а прикупља се у електрофилтерима (електрофилтерски пепео). Котловски пепео представља пепео крупне механичке структуре који се акумулира на дну ложишта котла у којем се одвија сагоревање угља. Шљака је истопљени неоргански материјал који се прикупља на дну котлова. Пепео и шљака се различитим системима одводе до депонија где се складиште заједно или одвојено. У јединицама за одсумпоравање димних гасова се за отклањање  $\text{SO}_2$  користе реагенси на бази калцијума, чиме се генерише велика количина синтетичког гипса који представља смешу гипса ( $\text{CaSO}_4$ ) и калцијум сулфита ( $\text{CaSO}_3$ ), али може да садржи и летећи пепео и неизреагован кречњак или кречно млеко [49]. Са аспекта загађења животне средине последњих деценија летећи пепео завређује највише пажње.

Још су 1964. године Ејсенбад и Петро (Eisenbud, Petro) [55] објавили да постројења која употребљавају фосилна горива за производњу електричне енергије емитују релативно високе количине радиоактивних материја у атмосферу у поређењу са нуклеарним електранама исте снаге. Угаљ припада групи природних радиоактивних материјала (енг. *Naturally Occurring Radioactive Materials*, NORM), а рударство и сагоревање угља је сврстано у изворе TENORM (одељак 2.1.3). Фактор обогаћења природних радионуклида у пепелу у односу њихов садржај у угљу је различити и креће се у опсезима 5–15, 1–10 и 10–50 за  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$ ,

редом [54]. Садржај природних радионуклида у различитим продуктима сагоревања угља у више држава света је приказан у табели 2.11 [56–72].

**Табела 2.11** Специфичне активности ( $A_s$ ) природних радионуклида у различитим продуктима сагоревања угља у термоелектранама у различитим државама (ЛП-летећи пепео, КП-котловски пепео, П-пепео, ДГ-димни гас, Ш-шљака)

Држава	Продукт	$A_s/\text{Bq kg}^{-1}$		
		$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$
Белгија [56]	ДГ	700	700	–
Бразил [57]	ЛП	650 (471–1144)	1990 (1442–2718)	58 (43–95)
	КП	486 (422–525)	2411 (1387–3621)	62 (45–92)
Грчка [58]	ЛП	297 (204–382)	366 (142–605)	50 (27–68)
Грчка [59]	ЛП	270	276	51
Индија [60]	ЛП	37,2 (43,6–200)	78,8 (60,6–106)	61,7 (19,8–125)
	КП	9,5 (6,5–12,1)	41,4 (32,7–51,3)	24,4 (11,3–37,9)
Индија [61]	ЛП	352,0	118,6	147,3
Кина [62]	ЛП	790	66,8	149
	КП	785	53,7	131
Куба [63]	КП	57,9	127,5	51,0
Малезија [64]	КП, Ш	291,2	138,7	108,0
Пољска [65]	ЛП	689	85,4	100,8
Русија [66]	ЛП	75–427,2	65,8–153,3	51,24–190
	КП	89,76–510,1	81,55–165,3	15,46–125,1
Турска [67]	ЛП	359,0	360,5	66,6
Турска [68]	ЛП	899 (850–1085)	82 (55–98)	81 (70–94)
	КП	835 (754–992)	89 (80–98)	77 (64–85)
Турска [69]	ЛП	94,15	149,43	57,97
	Ш	375,89	49,96	24,72
Хрватска [70]	П, Ш	312	1490	7,53
Хонг Конг [71]	ЛП	178	140	155
	КП	132	100	100
Шпанија [72]	ЛП	860	128	88

Табела 2.12 даје приказ концентрација одабраних тешких метала у продуктима сагоревања угља [73].

**Табела 2.12** Концентрације тешких метала (*c*) у продуктима сагоревања угља у термоелектранама

<i>c</i> /mg kg <sup>-1</sup>	Летећи пепео	Котловски пепео	Шљака	Отпад из система FGD
Cd	3,4 (0,01–76)	3,1 (0,05–5,5)	40,5 (0,01–40,5)	3,9 (0,005–81,9)
Cr	136 (3,6–437)	120 (3,4–350)	–	–
Co	35,9 (4,9–79)	24 (7,1–60,4)	–	–
Cu	112 (0,2–655)	61,1 (2,39–146,3)	32 (1,37–156)	46,1 (0,04–251)
Mn	250 (24,5–750)	297 (56,7–769)	–	–
Ni	77,6 (0,1–1270)	79,6 (1,9–1267)	83 (3,3–177)	68,1 (3,7–191)
Pb	56,8 (0,02–273)	13,2 (0,86–843)	8 (0,4–120)	25,3 (0,01–527)
Zn	148 (0,28–2200)	52,6 (3,8–717)	35,8 (4,43–530)	90,9 (0,01–5070)

### 2.4.3 Расподела елемената током сагоревања

Више студија је показало да се елементи заступљени у угљу током сагоревања различито понашају у различитим деловима система ТЕ и различито распоређују међу продуктима сагоревања [51]. На основу тога је направљено више класификација елемената, које као критеријум узимају различит степен концентрације појединих елемената у продуктима сагоревања. Класификација која је наведена у овом раду полази од вредности фактора релативног обогаћења (енг. *relative enrichment*, *RE*) појединог елемента у пепелу у односу на његов садржај у угљу, а који је одређен једначином:

$$RE = \frac{c_{\text{ash}}(X)}{c_{\text{coal}}(X)} \times \frac{c_{\text{coal}}(\text{ash})}{100} \quad (2.2)$$

где су  $c_{\text{ash}}(X)$  и  $c_{\text{coal}}(X)$  концентрације елемента *X* у пепелу и угљу, респективно, и  $c_{\text{ash}}(\text{coal})$  процентуални садржај пепела у угљу. Вредност *RE* зависи од врсте пепела и особина самог елемента. На основу вредности овог параметра сви елементи присутни у угљу могу бити груписани у три класе [74]:



– класа I: елементи који је испаравају током сагоревања угља и чија је концентрација једнака у свим врстама пепела (вредност  $RE$  се креће око 1),

– класа II: елементи који кондензују у оквиру ТЕ инсталације (вредност  $RE$  у котловском пепелу је мања од 0,7 због тога што елементи иницијално присутни у гасној фази не могу да кондензују на честицама котловског пепела; фактор  $RE$  је за елементе из ове класе око 1 за летећи пепео који је задржан електрофилтерима, а између 1,3 и 4 за најфиније честице летећег пепела које могу да се нађу у димним гасовима који пролазе електростатички филтер),

– класа III: елементи чија је температура кондензације ниска и који парцијално кондензују у оквиру система ТЕ постројења, па у одсуству система за одсумпоравање могу да буду делимично или потпуно емитовани у животну средину преко димних гасова (вредност  $RE$  у пепелу је знатно мања од 1).

У зависности од вредности  $RE$  у летећем пепелу, елементи класе II се даље могу поделити на подкласе IIa, IIb, IIc. Концентрација елемента класе IIa је већа у крупнијим него у ситнијим честицама летећег пепела, док је концентрација елемената класе IIc нешто већа у летећем пепелу финије механичке структуре. У табели 2.13 су представљене класе елемената на основу њиховог понашања у ТЕ постројењу са одговарајућим  $RE$  и најважнијим представницима [74].

**Табела 2.13** Класификација елемената у угљу на основу њиховог понашања током сагоревања и фактора релативног обогаћења ( $RE$ ) у пепелу (КП-котловски пепео, ЛП-летећи пепео, ЕФ-електрофилтер)

Класа	$RE$			Елемент
	КП	ЛП (пре ЕФ)	ЛП (после ЕФ)	
I	~ 1	~ 1	~ 1	Al, Sa, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th, Ti
IIa	< 0,7	~ 1	> 4	As, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Tl, Zn
IIb	< 0,7	~ 1	$2 < RE \leq 4$	Ba, Cr, Mn, Na, Rb
IIc	< 0,7	~ 1	$1.3 < RE \leq 2$	Be, Co, Cu, Ni, P, U, V, W
III	≪ 1	≪ 1		B, Br, C, Cl, F, Hg, I, N, S, Se

#### 2.4.4 Утицај термоелектрана на животну средину

Два су главна пута преко којих тешки метали и радионуклиди који потичу из процеса сагоревања доспевају у животну средину: атмосферска емисија путем димњака (гасовити продукти и елементи који су кондензовани у лебдећим честицама и летећем пепелу) и испирање продуката сагоревања (летећи пепео и шљака) након њиховог одлагања на пепелишта [75]. Летећи пепео чини 95 % укупног пепела [76], а 1 % од њега се ослобађа атмосферским путем и може бити преношен ваздушним струјањима на велика растојања [77]. Летећи пепео и шљака се обично одлажу у сувом или мокрој стању на велике депоније. Депоноване пепела суспендованог са водом служи за заштиту од еолске ерозије, али са друге стране омогућава и убрзава лужење у њему присутних елемената [78]. Како пепео из ТЕ на угаљ може бити обогаћен у садржају тешких метала и радионуклида, следећи процеси могу довести до контаминације земљишта у близини депонија пепела: транспорт водне суспензије пепела, испирање атмосферским и површинским водама и ресуспензија површинског слоја ветром [1].

У последњих неколико деценија публикован је велики број радова чија је тематика утицај ТЕ на животну средину у смислу загађења радионуклидима [59, 62, 64, 69, 72, 79–99], тешким металима [75, 76, 100–115] и истовремене контаминације са обе врсте полутаната [77, 116–118].

#### 2.5 ПРОЦЕНА РИЗИКА

Процена ризика за људе представља систематски процес који се састоји од неколико фаза: (а) прикупљање података о простору истраживања који су релевантни за људско здравље, (б) процена експозиције (процена нивоа стварног или потенцијалног људског излагања), (в) процена токсичности (одређивање штетних ефеката повезаних са излагањем различитим супстанцама) и (г) карактеризација ризика (сумирање и комбиновање излазних података процене експозиције и токсичности) [119]. Када се ради процена излагања људи различитим супстанцама присутним у земљишту најчешће се примењује посебан прилаз карактеристичан за излагање људи, посебно водећи рачуна о различитим нивоима излагања одраслих и деце. Додатно, обим излагања и, последично, унос или доза

контаминираног земљишта је увек различита код различитих јединки. Стога је као апроксимација уведен прорачун ризика за цео животни век, тј. укупно излагање одређеној супстанци из земљишта током целог живота. Други параметри који могу бити специфични за одређену локацију (или простор) се узимају као константе за цео период за који се ризик прорачунава, за све супстанце у земљишту, с обзиром да њихов утицај постаје мање значајан за тако дуг временски период.

### 2.5.1 Процена радијационог ризика

Домаћим законодавством радијациони ризик је дефинисан као угрожавајући здравствени ефекат при излагању јонизујућим зрачењима, узимајући у обзир и вероватноћу таквог излагања, било који ризик везан за сигурност, укључујући и екосистеме у животној средини, који може настати као последица излагања јонизујућим зрачењима, присуство радиоактивних материјала, укључујући и радиоактивни отпад, или њихово испуштање у животну средину, губитак контроле над језгром нуклеарног реактора, нуклеарном ланчаном реакцијом, радиоактивним извором или било којим другим извором јонизујућих зрачења [120].

#### 2.5.1.1 Дозиметријски параметри

Основна физичка величина у заштити од јонизујућих зрачења је апсорбована доза јонизујућих зрачења,  $D$ , која се користи за све врсте јонизујућих зрачења и за било коју геометрију озрачивања. Дефинише се као количник средње вредности енергије,  $d\bar{\epsilon}$ , депоноване у елементу материје масе  $dm$  и дата је једначином (2.3).

$$D = \frac{d\bar{\epsilon}}{dm} \quad (2.3)$$

Јединица у међународном систему јединица (фр. *Système international d'unités*, SI) је  $\text{J kg}^{-1}$ , са посебним именом „греј“ (Gy) [121].

Јачина апсорбоване дозе,  $\dot{D}$ , је прираштај апсорбоване дозе у јединици времена, а карактерише брзину нагомилавања дозе и може расти и опадати са временом,  $t$ . Јединица јачине апсорбоване дозе је  $\text{Gy s}^{-1}$  (греј по секунди), мада се

најчешће јачина апсорбоване дозе због практичности изражава у Gy h<sup>-1</sup>. Јачина апсорбоване дозе је дата једначином (2.4):

$$\dot{D} = \int_0^t D(t) dt \quad (2.4)$$

Величине заштите од јонизујућих зрачења се употребљавају за одређивање граница доза у циљу осигурања појаве стохастичких здравствених ефеката испод неприхватљивог нивоа и спречавања реакција ткива на излагање јонизујућим зрачењима. Њихово одређење се базира на усредњеној вредности апсорбоване дозе,  $D_{T,R}$ , у запремини одређеног органа или ткива,  $T$ , услед излагања јонизујућем зрачењу врсте  $R$ . Јонизујуће зрачење  $R$  је одређено врстом и енергијом инцидентног зрачења или зрачења које потиче од радионуклида у телу. Еквивалентна доза у органу или ткиву,  $H_T$ , је дефинисана релацијом:

$$H_T = \sum_R w_R D_{T,R} \quad (2.5)$$

где је  $w_R$  радијациони тежински фактор јонизујућег зрачења  $R$ . Сумирање се врши за све врсте јонизујућих зрачења којима се врши озрачивање. Јединица у SI систему је J kg<sup>-1</sup> специјалног назива „сиверт“ (Sv). Ефективна доза,  $E$ , се дефинише на основу вредности  $H_T$ , и одређена је једначином:

$$E = \sum_T w_T H_T \quad (2.6)$$

у којој је  $w_T$  ткивни тежински фактор за ткиво  $T$ , а збир  $w_T$  за све органе и ткива у организму је једнак јединици. Сумирање производа  $w_T$  и  $H_T$  се врши за све органе и ткива у организму човека. Јединица мере у SI систему је „сиверт“ (Sv). Вредности  $w_R$  и  $w_T$  су наведени у Публикацији 103 Међународне комисију за радиолошку заштиту (енг. *International Commission on Radiological Protection, ICRP*) [121]. Јачина еквивалентне и ефективне дозе се дефинише аналогно једначини (2.4).

Два су главна пута излагања људи радионуклидима из животне средине – унутрашње и спољње излагање. Када се извор зрачења налази изван организма онда се говори о спољњем излагању, а ако извор зрачења доспе у унутрашњост организма (ингестија, инхалација, преко повреда на кожи) о унутрашњем излагању [5].

Радиолошка заштита се бави са две врсте штетних ефеката. Високе дозе јонизујућих зрачења ће проузроковати детерминистичке ефекте (оштећење ткива), често акутне природе, који се јављају само у случају када су дозе зрачења веће од прага дозе. Детерминистички ефекти настају услед великог броја смрти ћелија или узрокованих оштећења ћелија и поремећаја њихових нормалних функција. Озбиљност реакције ткива, укључујући и смањење капацитета за опоравак ткива је директно пропорционална вредности дозе. На основу резултата биолошких и клиничких студија, прагом се сматра вредност еквивалентне дозе од 100 mSv. Са друге стране, стохастички ефекти (канцер и наследни ефекти) се могу јавити и при ниским и при излагању високим дозама и могу бити детектовани у виду пораста инциденце тих ефеката у дугом временском периоду након експозиције. Стохастички ефекти су пробабилистичке природе и настају као последица мутација соматских ћелија или наследних болести код потомака услед индукованих мутација гермитивних ћелија [121].

Концепт радијационог ризика је заснован на претпоставци да је вероватноћа појаве радијационог оштећења линеарно сразмерна дози зрачења без постојања прага дозе за стохастичке ефекте, а који је сумиран у линеарном моделу без прага (енг. *linear-non-threshold*, LNT). Према овом моделу и при минималном озрачивању постоји ризик од појаве стохастичких ефеката. Радијациони ризик представља вероватноћу да се код јонизујућем зрачењу изложене једнике појави неки од стохастичких ефеката. Фактор пропорционалности је коефицијент номиналне вероватноће ризика (енг. *detriment-adjusted nominal risk coefficient*, *R*) за канцер и наследне ефекте и представља број озрачених једники које су задобиле радијациону повреду стохастичког типа на 10 000 озрачених јединки. Овај коефицијент је за канцерогенезу једнак  $5,5 \times 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$  за целокупну популацију, а за наследне ефекте  $0,2 \times 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$ . У том смислу, радијациони ризик током животног века (енг. *excess lifetime risk*, *ELR*) представља разлику између броја јединки код којих је развијен одређени стохастички ефекат или код којих се догодио смртни исход у популацији која је изложена деловању јонизујућих зрачења и одговарајућег броја јединки у популацији која је није била изложена јонизујућим зрачењима [121].

## 2.5.2 Процена здравственог ризика за становништво од тешких метала у земљишту

Процена здравственог ризика за људе је врло комплексан процес, па се за њега користе различити модели. Такви модели су најразвијени у Европи [122] и Америци [123–129]. Иако су ови модели компатибилни, много практичнији је модел развијен од стране US EPA и који је доступан преко платформе Информационог система за процену ризика (енг. *The Risk Assessment Information System*, RAIS), која је подржана са токсиколошким профилима развијеним и обједињеним од стране US EPA Интегрисаног информационог система за ризик (енг. *Integrated Risk Information System*, IRIS) и Агенције за токсичне супстанце и регистар болести САД (енг. *US Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, ATSDR) [119]. Овај модел подразумева бројне сценарије који обухватају процену ризика од супстанци које се налазе у различитим срединама преко различитих експозиционих рута и омогућава процену ризика од канцерогенезе и развоја неканцерогених ефеката, како за радионуклиде тако и за остале агенсе, укључујући и тешке метале, присутне у средини од интереса.

### 2.5.2.1 Процена канцерогеног ризика

Основна једначина за прорачун ризика од карциногенезе током животног века (енг. *excess lifetime cancer risk*,  $ELR_{\text{cancer}}$ ) је дата следећим изразом:

$$ELR_{\text{cancer}} = CDI \times SF \quad (2.7)$$

где је  $CDI$  хронични дневни унос или доза (енг. *chronic daily intake*) изражен у  $\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ , а  $SF$  фактор нагиба карциногенезе (енг. *slope factor*) који се изражава у  $\text{mg}^{-1} \text{kg d}$ . Вредност  $SF$  представља токсиколошку величину која квантитативно дефинише однос између дозе и одговора организма и представља поуздану горњу границу вероватноће (95 %) развоја канцера код појединца у случају експозиције датој супстанци током животног века.  $ELR_{\text{cancer}}$  је бездимензиона величина која представља инкремент вероватноће развоја канцера код појединца током живота као резултат излагања датом канцерогену преко одређеног пута излагања [119].

### 2.5.2.2 Процена ризика од некарциногенних ефеката

За процену системске токсичности, односно здравственог ризика од некарциногенних ефеката који изазива супстанца односно елемент од интереса путем одређеног пута излагања, користи се бездимензиона величина – коефицијент неканцерогеног ризика ( $HQ$ , енг. *hazard quotient*). Ова величина не приказује вероватноћу појаве штетних здравствених ефеката, али што је њена вредност већа, расте и забринутост због појаве здравствених ефеката који не подразумевају развој канцера. Израчунава се као количник  $CDI$  и хроничне референтне дозе ( $RfD$ /mg kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, енг. *reference dose*) и дефинисан је једначином (2.8) [119].

$$HQ = CDI \times RfD^{-1} \quad (2.8)$$

Све врсте ризика су кумулативног карактера, стога је могуће израчунати и укупни ризик од карциногенезе током животног века ( $ELR_{\text{cancer}}^{\text{total}}$ ) и укупни коефицијент неканцерогеног ризика, који се у том случају зове индекс неканцерогеног ризика ( $HI$ , енг. *hazard index*), а који су дефинисани једначинама (2.9) и (2.10), респективно [119]:

$$ELR_{\text{cancer}}^{\text{total}} = \sum_{E, X} ELR_{\text{cancer}}^E(X) \quad (2.9)$$

$$HI = \sum_{E, X} HQ_E(X) \quad (2.10)$$

где је  $E$  начин излагања организма, а  $X$  сваки појединачни агенс за кога се врши процена ризика.

## 2.6 МУЛТИВАРИЈАЦИОНА АНАЛИЗА

Мултиваријациона анализа представља скуп статистичких метода које симултано анализирају вишедимензиона мерења добијена за сваку јединицу посматрања из скупа испитиваних објеката. Методи мултиваријационе анализе података се последњих неколико деценија интензивно користе у великом броју научних области, чему је у многоме допринео развој информатичких технологија и комплексност истраживања која захтева анализу истовремене међузависности више варијабли [130]. Управо су таква истраживања из области заштите и контроле

стања животне средине у којима проучаване феномене карактерише висок ниво сложености, а између опсервираних и мерених променљива скоро увек постоји знатан степен међусобног утицаја.

Методе мултиваријационе анализе се могу сврстати у две групе: методе зависности и методе међузависности. Уколико је циљ истраживања испитивање зависности између два скупа променљивих при чему је могуће направити разлику између скупа зависних и независних променљивих, примењују се методе зависности какви су мултиваријациона регресија, каноничка корелациона анализа, дискриминациона анализа, мултиваријациона анализа варијансе и логит анализа. Уколико не постоји *a priori* основа за раздвајање променљивих на зависне и независне, користе се методе међузависности, код којих се за разлику од метода зависности којима се настоји да се зависне променљиве објасне или предвиде на основу скупа независних променљивих, покушава поједноставити инхерентна комплексна структура података преко редукције димензије података. У методе зависности спадају анализа главних компонената, факторска анализа, анализа груписања, вишедимензионо пропорционално приказивање и логлинеарни модели [130].

Анализа главних компонената и анализа груписања су једни од најшире примењиваних метода у истраживањима животне средине, па ће у наредном тексту они бити детаљније објашњени у обиму који је довољан за њихово разумевање. Детаљнији опис ових метода се може наћи у уџбеницима и приручницима посвећеним мултиваријационој анализи [131, 132]. Ови хеометријски методи су успешно коришћени за идентификацију и карактеризацију извора загађења (природни или антропогени загађивачи), за идентификацију фактора који значајно утичу на дистрибуцију и мобилност тешких метала и радионуклида у испитиваној средини, али и за класификацију земљишта на основу садржаја микроелемената и радионуклида [133–139].

### **2.6.1 Анализа главних компонената**

Анализа главних компонената (енг. *principal component analysis*, PCA) је метод који се користи за смањење великог броја узајамно корелираних варијабли уз истовремено задржавање максимално могућег варијабилитета кога ти подаци



садрже, тј. одређивање неколико узајамно некорелисаних линеарних комбинација оригиналних променљивих максималне варијансе оригиналних података. Те линеарне комбинације, односно нове променљиве, се називају главне компоненте (енг. *principal component, PC*). Смањењем оригиналног скупа података олакшава се његова интерпретација [130].

Уколико се оригинални скуп података о броју објеката  $i = 1, 2, \dots, n$ , описан бројем варијабли  $j = 1, 2, \dots, p$ , представи матрицом података:

Објекат	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$\dots$	$X_p$	
1	$x_{11}$	$x_{12}$	$x_{13}$	$\dots$	$x_{1p}$	
2	$x_{21}$	$x_{22}$	$x_{23}$	$\dots$	$x_{2p}$	(2.11)
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
$n$	$x_{n1}$	$x_{n2}$	$x_{n3}$	$\dots$	$x_{np}$	

у којој  $X_j$  представља варијаблу, а  $x_{ij}$  њену вредност за објекат  $i$ , тада ће главне компоненте имати облик дат изразом (2.12):

$$\begin{aligned}
 PC_1 &= \alpha_{11}X_1 + \alpha_{12}X_2 + \dots + \alpha_{1p}X_p \\
 PC_2 &= \alpha_{21}X_1 + \alpha_{22}X_2 + \dots + \alpha_{2p}X_p \\
 &\vdots \\
 PC_p &= \alpha_{p1}X_1 + \alpha_{p2}X_2 + \dots + \alpha_{pp}X_p
 \end{aligned}
 \tag{2.12}$$

где су  $\alpha_{ij}$  коефицијенти линеарне комбинације  $j$ -променљиве за  $i$ -ту  $PC$ .

Коефицијент линеарне комбинације (енг. *loading*) близак нули значи да одговарајућа оригинална променљива значајно не партиципира у формирању  $PC$  на коју се односи. Полазећи од оцењених коефицијената линеарне комбинације могу се израчунати вредности опсервација за појединачне  $PC$  које се називају скорови (енг. *scores*) и представљају вредност  $PC$  за сваки објекат посматрања. Уколико се у анализи задржи само неколико првих  $PC$ , тада се стављањем у однос добијене суме и одговарајуће варијансе оригиналне променљиве добија пропорција варијансе те променљиве која је објашњена задржаним  $PC$ . Ова пропорција се назива комуналитет (енг. *communalities*) и може се сматрати коефицијентом детерминације варијансе оригиналне променљиве задржаним главним компонентама [130].

Код извођења РСА није могуће претходно одредити број  $PC$  да би се обухватио релевантан износ укупне варијансе, те је по завршеној анализи неопходно извршити избор одговарајућих  $PC$ . Први начин избора полази од *a priori* одређивања кумулативне пропорције укупне варијансе која је објашњена укупно издвојеним бројем  $PC$ . То значи да се у зависности од предмета истраживања изабере кумулативна пропорција нпр. од 80 % укупне варијансе, па се број  $PC$  које се задржавају повећава све до достизања задате вредности. Други приступ подразумева задржавање оних  $PC$  чија је варијанса већа од просечне вредности. Када се за РСА користи корелациона матрица уместо коваријационе, просечна вредност варијансе је једнака јединици па се овај критеријум може приказати кроз правило да се задрже оне  $PC$  чија је варијанса (карактеристични корен, енг. *eigenvalues*) већи од један, и познат је под називом Кајзеров (Kaiser) критеријум. Према једном сличном приступу  $PC$  се задржава уколико је њен карактеристични корен већи од геометријске средине свих карактеристичних корена. Један од најшире примењиваних критеријума је Кателов (Cattell) критеријум према коме се  $PC$  одређују на основу дијаграма превоја (енг. *scree plot*), тј. графичког приказа вредности карактеристичних корена за све  $PC$  према њиховом редном броју. Број  $PC$  се одређује идентификацијом тачке превоја након које крива прелази у праву линију уз задржавање свих  $PC$  изнад тачке превоја [130]. Најтачнији је, међутим, метод паралелне анализе. У овој процедури карактеристични корени се пре извршене ротације упоређују са онима из матрице насумичних вредности истих димензија ( $p$  променљивих и  $n$  објеката) и задржавају се оне  $PC$  код којих је карактеристични корен већи од насумичних података [140].

Последњи корак у РСА је ротација компонената, јер најчешће иницијална факторска матрица (матрица компонената) не даје компоненте које могу да се интерпретирају, јер су у корелацији са великим бројем оригиналних променљивих. Ротацијом се таква матрица трансформише у једноставнији облик са крајњим циљем да се у ротираној компоненти појави што мање оригиналних променљивих са што већим коефицијентима линеарне комбинације. Постоји две врсте ротација: ортогонална и коса. Код ортогоналне ротације врши се ротирање координатних  $PC$  оса за одређени угао при чему њихов међусобни однос остаје ортогоналан, тј. међу собом заклапају угао од  $90^\circ$ . Као последица тога, ротиране  $PC$  остају некорелиране.

Од техника ортогоналне ротације (*varimax*, *quartimax*, *orthomax*, *biquartimax* и *equamax*) *varimax* је најчешће коришћена. Циљ *varimax* ротације је упрошћавање компоненти максималним повећањем линеарних коефицијената комбинације унутар *PC*. Напуштањем захтева за ортогоналношћу између оса, развијене су технике неортогоналне (косе, енг. *oblique*) ротације, при чему се осе постављају у најбољу позицију без обзира на положај осталих. Најпознатије технике косе ротације су *oblimax*, *quartimin*, *biquartimin*, *oblimin* и Харис-Кајзерова (Harris-Kaiser) [130].

### 2.6.2 Анализа груписања

Мултиваријациони статистички метод који се користи за груписање објеката, тако да објекти у оквиру формираних група буду максимално међусобно слични, а објекти у различитим групама различити, назива се анализа груписања или кластер анализа (енг. *cluster analysis*, *CA*). Да би се постигло груписање, неопходно је дефинисати мере блискости између два објекта, на основу којих су развијени различити методи груписања, односно правила придруживања објеката у групе на основу мере блискости. Методи груписања се у основу могу класификовати на хијерархијске и нехијерархијске методе. Код хијерархијских метода анализе груписања (енг. *hierarchical cluster analysis*, *HCA*) разликују се хијерархијски методи удруживања и хијерархијски методи деобе. Код хијерархијских метода удруживања се објекти у свакој од итерација (корака) сврставају у претходно формирану групу или са другим објектима формирају нову. Сваким следећим кораком се обједињавају постојеће групе све док се не комплетира хијерархијска структура целокупног скупа објеката, односно док сви објекти не буду у једној групи. Хијерархијски методи деобе полазе од групе која обухвата све објекте из које се издваја један по један објекат (или група) све до расчлањивања на појединачне објекте. *HCA* искључује могућност премештања објекта из једне у другу групу. Могућност преласка објеката из једне у другу групу нуде нехијерархијски методи груписања. У њиховој основи лежи иницијална подела скупа објеката на унапред изабрани број група, а најпопуларнији међу њима је метод *k*-средина [130]. Ови методи *CA* се у истраживањима знатно мање користе, тако да о њима у даљем тексту неће бити речи.

Мера блискости између објеката или променљивих представља полазну основу за СА. Када се ради о груписању објеката, мера блискости најчешће представља узајамне разлике између два објеката и мери степен међусобног растојања, па је мера блискости заправо мера одстојања између објеката. У случају груписања варијабли, мера блискости мери сличност између променљивих и назива се мером сличности. Међу мерама разлике (одстојања) најпознатије су Еуклидска мера одстојања, квадрат Еуклидског одстојања, одстојање Минковског (Minkowski), одстојање типа „градског блока“, Махаланобисово одстојање (Mahalanobis), а међу мерама сличности – Пирсонов (Pearson) корелациони коефицијент, косинусни коефицијент и итд [130].

На основу тога како се мери сличност или разлика између формираних група, тј. кластера, разликује се пет најпознатијих метода повезивања: једноструко повезивање (енг. *single linkage*), потпуно повезивање (енг. *complete linkage*), просечно повезивање (енг. *average linkage*), метод центроида и Вордов (Ward) метод. Метод једноструког повезивања удружује објекте на основу најкраћег растојања између њих, док се код метода потпуног повезивања одстојање између група одређује према највећем одстојању објеката који припадају двама групама. Одређивање одстојања према средњем одстојању свих објеката који припадају двама групама својствено је методу просечног повезивања. Код метода центроида два кластера се удружују у нови ако су њихови центроиди најмање удаљени међу собом у односу на узајамну удаљеност свих могућих парова група које егзистирају на посматраном нивоу груписања. Код Вордовог метода или метода минималне суме квадрата, два кластера се удружују у нови, ако њиховом асоцијацијом дође до најмањег повећања суме квадрата унутар група у односу на повећање суме квадрата до кога је дошло спајањем ма која друга два кластера на датом нивоу удруживања. Метод просечног повезивања, центроида и Вордов метод се чешће користе из разлога мање осетљивости на присуство нестандартних опсервација [130].

Хијерархијска структура објеката се графички представља путем хијерархијског дрвета уз коју се наводи и скала са вредностима мере одстојања у сваком кораку удруживања група. Овакав графички приказ се назива дендрограм.

Не постоји јасно дефинисано правило за одређивање броја кластера. Једно од могућих решења је пресецање дендрограма на одговарајућем кораку или

одстојању на начин да се омогући смислена интерпретација на тај начин добијених група. Један од најједноставнијих и најефектнијих приступа одређивања броја група је праћење вредности мере одстојања при којој се две групе удружују у једну. Ако се у посматраном кораку примети велика промена у вредности мере одступања између група, узима се број група који је постојао у претходном кораку [130].

## **2.7 ГЕОСТАТИСТИКА**

Геостатистика је примењена грана математичке статистике која се бави анализом просторних података у циљу квантификације и моделирања њихове просторне расподеле [141]. Геостатистичка анализа повезана са географским информационим системима (ГИС), а посебно са неким од метода мултиваријационе анализе представља веома моћан алат у еколошким истраживањима, јер омогућава квантификацију просторне димензије загађења и помаже у идентификацији загађивача [18, 20, 28, 32, 33, 90, 91, 96, 101, 104, 135, 137, 142–149].

Просторна анализа података се заснива на теорији регионалне променљиве која приказује њену просторну аутокорељацију [150].

### **2.7.1 Регионална променљива**

Како у геостатистици није од интереса само сама вредност анализираних променљиве већ и њен положај у простору, због њеног просторног одређења уведен је појам регионалне променљиве. Услед њеног просторног континуитета она има својства и детерминистичке и стохастичке променљиве. Регионална варијабла има тачно одређену вредност у свакој тачки простора. Основне карактеристике регионалне варијабле су локализованост, мање или више стабилни континуум у њеној просторној варијацији и различите врсте анизотропије, тј. својство да у различитим смеровима показује различита просторна обележја [150]. Вредност регионалне променљиве је позната само у мерним тачкама простора, а на основу њих се реконструише просторна дистрибуција регионалне варијабле у читавом простору.

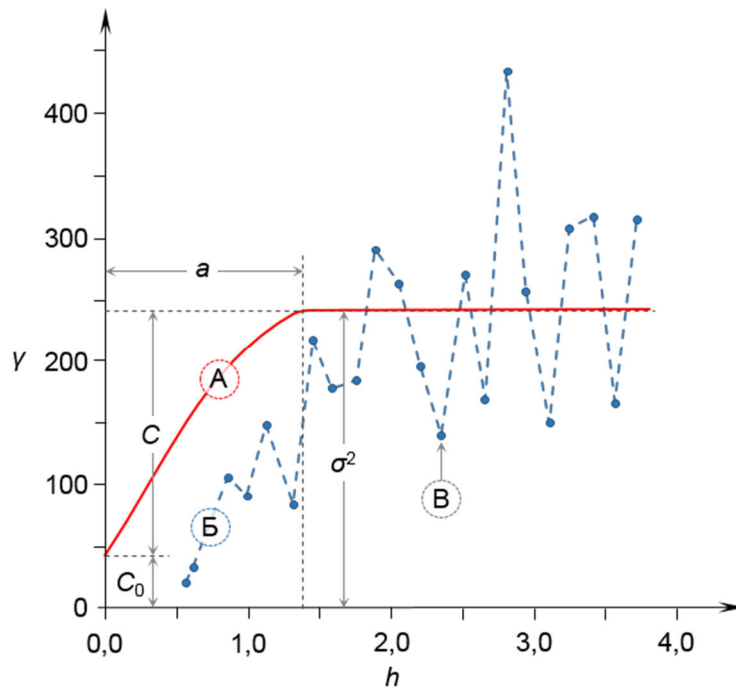
## 2.7.2 Вариограм

Вариограм представља основну методу за просторну анализу у геостатистици и користи се за одређивање понашања регионалне варијабле, односно за дефинисање њене просторне зависности. Функцију семивариограма,  $\gamma(h)$ , је иницијално дефинисао Жорж Матерон (Georges Matheron) [150] и дата је изразом:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \times \sum_{n=1}^{N(h)} [z(u_n) - z(u_n + h)]^2 \quad (2.13)$$

где су:  $N(h)$  – број парова мерних тачака који се пореде на растојању  $h$ ,  $z(u_n)$  – вредност регионалне променљиве  $Z$  на локацији  $u_n$ ,  $z(u_n + h)$  – вредност променљиве регионалне  $Z$  на локацији  $u_n + h$ . Функција семивариограма  $\gamma(h)$  и вариограма,  $2\gamma(h)$ , су идентичне, а једначина вариограма се добија када се лева и десна страна израза (2.13) помноже са два [151].

Слика 2.2 приказује експерименталну и теоријску семивариограмску криву на којој су приказани основни параметри семивариограма. Са слике се могу уочити следећи параметри: (а) одступање,  $C_0$  (енг. *nugget*), (б) структурна варијанса,  $C$  (енг. *structure variance*), (в) домет,  $a$  (енг. *range*), (г) праг,  $\sigma^2$  (енг. *sill*), (д) удаљеност или корак,  $h$  (енг. *distance*). Одступање представља случајну компоненту регионалне променљиве, а читава се у тачки у којој кривуља семивариограма сече ординату у позитивној вредности и упућује на разлику у вредностима променљиве у врло блиским мерним тачкама које се у пракси могу сматрати јединственом локацијом. Праг представља варијансу анализираниог скупа података, а након достизања прага крива семивариограма најчешће престаје правилно да расте и наставља да осцилира око вредности прага. Укупна вредност прага је једнака збиру одсупања и структурне варијансе. Домет је вредност на којој крива семивариограма први пут достиже праг, а после које не постоји просторна зависност података. Удаљеност се односи на растојање између мерних тачака на коме се упоређују вредности променљиве, те свака удаљеност чини једну класу. Тој вредности се може доделити заостатак (енг. *lag*), тј. толеранција која обично износи  $0,5 h$ , што значи да се границама класе додаје вредност заостатка ширећи тако класу чиме се повећава број парова и добија бољи резултат [151].



**Слика 2.2** Криве експерименталног семивариограма и теоријског модела са параметрима семивариограма (А-крива теоријског модела семивариограма, Б-крива експерименталног семивариограма, В-пар мерних тачака,  $a$ -домет,  $C$ -структурна варијанса,  $C_0$ -одступање,  $\sigma^2$ -праг)

Теоријски (семи)вариограм представља најприближнију математичку апроксимацију експерименталног (семи)вариограма. Параметри теоријског модела се користе код решавања једначине кригинга, па је што бољи фит теоријског и експерименталног вариограма од круцијалне важности за геостатистичку анализу. Сферни, експоненцијални, Гаусов, линеарни теоријски модел чије су једначине дате изразима од (2.14) до (2.17) су најчешће употребљавани, а међусобно се разликују према прагу и према понашању криве око координатног почетка (2.3) [151].

$$\gamma(h) = C_0 + C \left[ \left( \frac{3h}{2a} \right) - \left( \frac{h^3}{2a^3} \right) \right], h \leq a \quad (2.14)$$

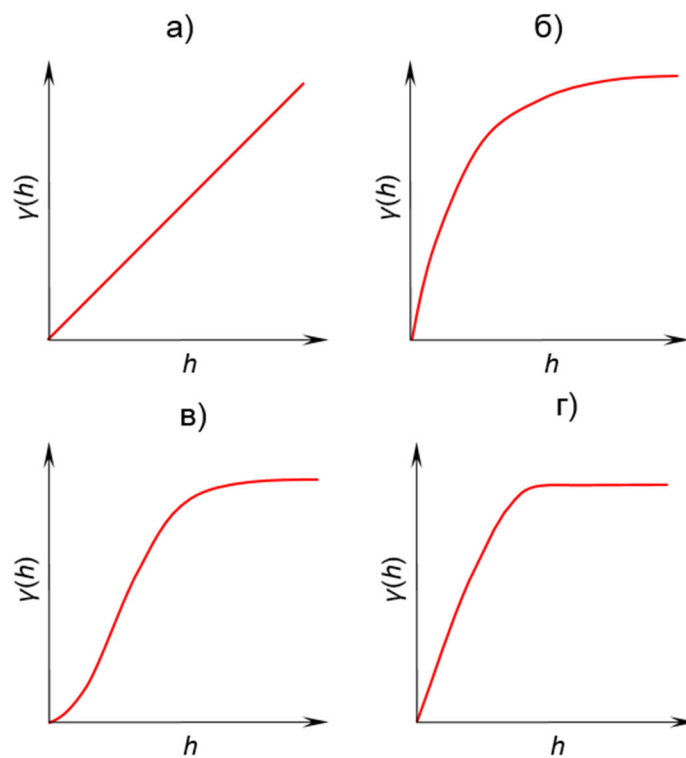
$$\gamma(h) = C_0 + C, h > a$$

$$\gamma(h) = C_0 + C \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h}{a}\right) \right], h > a \quad (2.15)$$

$$\gamma(h) = C_0 + C \left[ 1 - \exp\left(-\frac{h^2}{a^2}\right) \right], h > a \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \gamma(h) &= C_0 + C \left(-\frac{h}{a}\right), 0 < h \leq a \\ \gamma(h) &= C_0 + C, h > a \end{aligned} \quad (2.17)$$

Сферни модел представља модификовану квадратну функцију и примењује се у случају постојања великих разлика између вредности променљиве на малим растојањима и постојања нестандартних опсервација (екстремне вредности, енг. *outlier*) што се манифестује брзим растом криве експерименталног вариограма према вредности прага, након чијег достизања не постоји аутокорељација вредности променљиве парова мерних тачака.



**Слика 2.3** Теоријски модели семивариограма: а) линеарни, б) експоненцијални, в) Гаусовски, г) сферични

Када крива експерименталог вариограма постепено расте према прагу, а уз то је и вредност домета већа користи се експоненцијални модел. Другим речима,



примењује се на скупу података који чије вредности постепено варирају са растојањем, а екстремне вредности нису толико изражене. Овај модел је сличан сферном моделу, а разликују се по томе што крива модела никада не достиже вредност прага. Гаусов модел је користи када је расподела вредности променљиве најближа нормалној расподели. Линеарни модел не поседује праг, а користи се када вредности података постепено расту са повећањем растојања [151, 152].

Апроксимацију криве експерименталног вариограма је могуће реализовати преко угнеженог модела вариограма (енг. *nested variogram*) који представља сложени модел компонован од два или више основних теоријских модела, као што је приказано једначином (2.18) [151].

$$\gamma(h) = \gamma_1(h) + \gamma_2(h) + \dots + \gamma_n(h) \quad (2.18)$$

### 2.7.3 Кригинг

Кригинг представља метод геостатистичке интерполације којом се  $z_k$ , тј. вредност регионалне варијабле,  $Z$ , на посматраној локацији ( $k$ ) процењује на основу њених познатих околних вредности,  $z_i$ , на  $n$  локација ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), тј. мерних тачака, и дата је једначином:

$$z_k = \sum_{i=1}^n \lambda_i \times z_i \quad (2.19)$$

где је  $\lambda_i$  тежински коефицијент познате вредности регионалне променљиве на локацији  $i$  [151]. Једноставније речено, тежински коефицијент је умножак измерене вредности у одговарајућој мерној тачки којим јој се даје одговарајућа веродостојност у односу на друге познате вредности и процењује њен утицај на предикцију непознате вредности у посматраној тачки простора. Тежински коефицијент је обрнуто пропорционалан квадрату стандардне девијације, а код готово свих техника кригинга (осим једноставног) његове вредности су нормализоване, тако да је њихов укупни збир једнак јединици [141].

Кригинг као геостатистичка метода интерполације обједињује више техника. То су једноставни, обични, индикаторски, универзални и дисјунктивни кригинг. Обични кригинг (енг. *ordinary kriging*) је техника која се у истраживањима животне средине најчешће користи, а полази од претпоставке да локална средња

вредност регионалне променљиве унутар радијуса претраживања<sup>2</sup> није приближна или једнака средњој вредности целокупног скупа података регионалне променљиве на свим познатим локацијама (мерним тачкама). Технику обичног кригинга за  $n$  улазних познатих вредности  $z_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) је могуће представити у облику матрице и записати са  $(n + 1)$  линеарних једначина са  $(n + 1)$  непознатих:

$$\begin{bmatrix} \gamma(z_1 - z_1) & \gamma(z_1 - z_2) & \cdots & \gamma(z_1 - z_n) & 1 \\ \gamma(z_2 - z_1) & \gamma(z_2 - z_2) & \cdots & \gamma(z_2 - z_n) & 1 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & 1 \\ \gamma(z_i - z_1) & \gamma(z_i - z_2) & \cdots & \gamma(z_i - z_n) & 1 \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & 1 \\ \gamma(z_n - z_1) & \gamma(z_n - z_2) & \cdots & \gamma(z_n - z_n) & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \vdots \\ \lambda_i \\ \vdots \\ \lambda_n \\ \mu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma(z_1 - z_k) \\ \gamma(z_2 - z_k) \\ \vdots \\ \gamma(z_i - z_k) \\ \vdots \\ \gamma(z_n - z_k) \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

где је  $\mu$  Лангражеов модификатор који представља линеарни фактор спољашњег ограничења улазног скупа података којим се минимизира износ варијансе кригинга [141, 151].

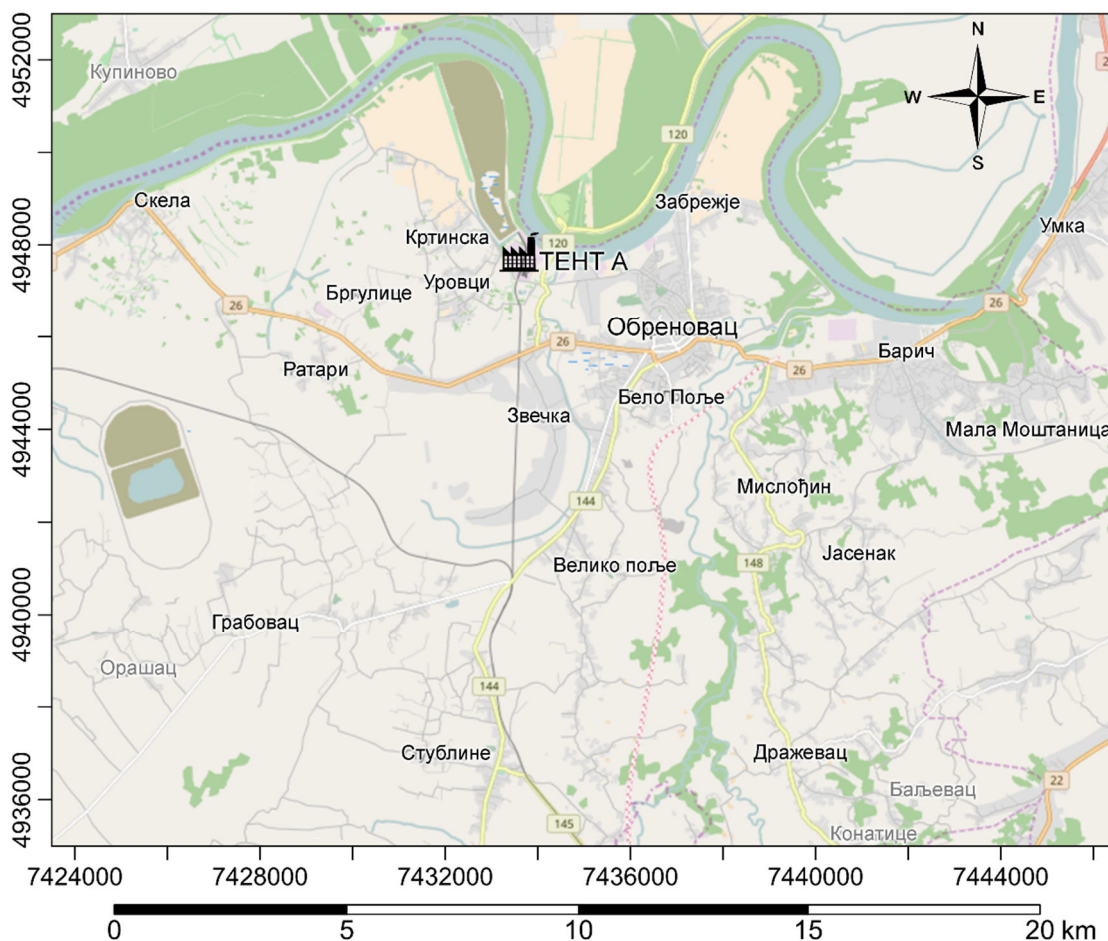
---

<sup>2</sup> Подручје претраживања подразумева круг, односно елипсу, са центром у тачки или блоку чија се вредност процењује. Само мерења која се налазе унутар круга дефинисаног радијусом претраживања се употребљавају за израчунавање матрице кригинга. Уколико се израчунава вредност у следећој тачки, круг (елипса) се промера, те се за процену вредности регионалне променљиве у тој тачки користи другачији скуп мерених вредности [73].

### 3 МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ РАДА

#### 3.1 ИСТРАЖИВАНИ ПРОСТОР

Истраживани простор је био околина ТЕ „Никола Тесла А“ (ТЕНТ А), јужно од реке Саве (десна обала) до растојања 10-11 km од ТЕ, који административно припада градској општини Обреновац (Град Београд). Мапа истраживаног простора је приказана на слици 3.1, на којој су дате Гаус-Кригерове координате (7. меридијанска зона, Беселов елипсоид, Hermannskogel датум) [153]. Гаус-Кригерове координате су коришћене у целом раду.



Слика 3.1 Мапа истраживаног простора

Површина истраживаног простора је око 200 km<sup>2</sup>, а на тој површини је смештено једно градско и 17 сеоских насеља са укупно 64209 становника [154].

### 3.1.1 Термоелектрана „Никола Тесла А“

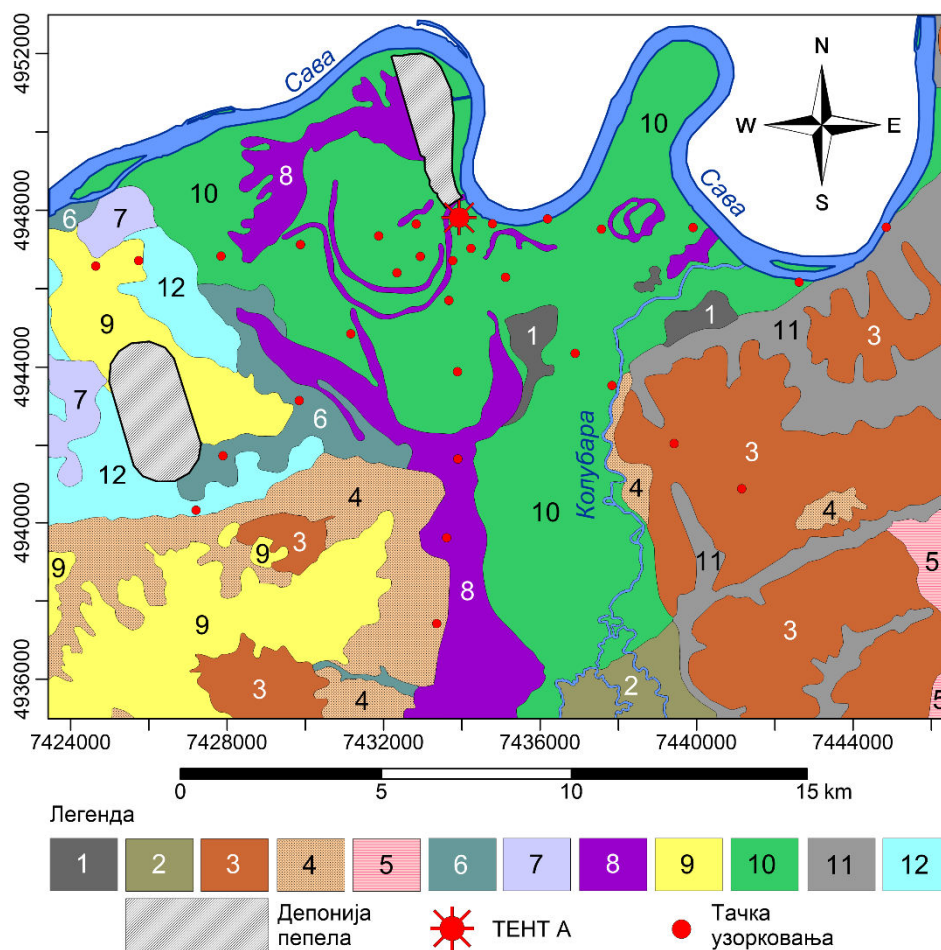
Термоелектрана „Никола Тесла А“, са укупно инсталисаним капацитетом од 1650 MW у њених шест блокова, је највећи индивидуални произвођач електричне енергије и најважнији део српског електроенергетског система. Годишње производи око  $8 \times 10^9$  kWh електричне енергије. Смештена је на десној обали реке Саве (44°40'15,0" N, 10 10'14,4" E), у непосредној близини Обреновца, 35 km узводно од Београда. Њен први блок (A1) снаге 210 MW пуштен је у рад 7. марта 1970. године и од тада је ова ТЕ у перманентном раду. Последњи, шести, блок је пуштен у рад 1979. године. ТЕНТ А користи лигнит из површинских копова Рударских басена „Колубара“, који се до електране допрема железничким транспортом. Просечна потрошња угља је 2510 t h<sup>-1</sup> [155]. Просечна калоријска вредност лигнита је 7800 kJ kg<sup>-1</sup> чијим сагоревањем настаје 19,5 % пепела [156]. Гасовити продукти сагоревања се ослобађају кроз два димњака висине 220 m и 150 m. Емисија чврстих честица је мања од 50 mg kg<sup>-1</sup>, што је постигнуто модернизацијом електрофилтерског постројења [155]. ТЕНТ А производи око  $2,4 \times 10^6$  t пепела годишње који се одлаже на депонији пепела површине 3 km<sup>2</sup> која се налази северозападно у непосредној околини електране [157]. На депонији се врши механичко таложење пепела из суспензије пепела и воде, при чему настају преливне и дренажне отпадне воде које се испуштају у реку Саву. Утицај депоније пепела на животну средину се смањује применом активних мера: биолошком рекултивацијом, одржавањем воденог огледала, квашењем површина које нису покривене воденим огледалом и квашењем новоизграђених насипа [155]. У оквиру истраживаног простора (10 km југозападно од ТЕНТ А) се налази и депонија пепела ТЕ „Никола Тесла Б“ (ТЕНТ Б) чија је површина 6 km<sup>2</sup>. Пепео је алкалне природе и до депоније пепела се транспортује хидраулички, системом цеви, у облику суспензије са односом пепео:вода 1:10. Пепео садржи 80-85 % летећег пепела, 15–20 % котловског пепела и шљаке и 0,2–2,0 % пепела који није сагорео [157].

### 3.1.2 Геолошке и педолошке карактеристике

Према регионалној подели истраживани простор се налази на контакту панонске и перипанонске Србије, но ако се границом између низије и обода панонског басена сматрају реке Сава и Дунав, онда истраживани простор припада перипанонској Србији. У регионалном смислу, део истраживаног простора који се простире западно од Колубаре припада Западној Србији, док делови источно од Колубаре припадају Шумадији. На истраживаном простору заступљене су седиментне стене кенозојске старости, док се најстарије миоценске наслага налазе само у његовом југоисточном делу (Мала Моштаница, Барич). У геолошком смислу су најмлађи пескови, шљункови и суглине који су смештени уз корита Саве и Колубаре. Неогене творевине су трансресивно положене преко наслага палеозојске и мезозојске старости, а наталожене су као продукт Панонског мора у току миоцена и плиоцена у маринским, бракичним, каспибракичним и слатководним режимима. Стене су представљене слабевезаним творевинама, лапорцима, шљунковима, песковима и глинама [158].

На истраживаном простору се издвајају различити генетски типови земљишта, приказани на слици 3.2 [159]. У наредном тексту ће поред назива типа земљишта по номенклатури основне педолошке карте бити приказани и називи усклађени према WRB класификацији [160]. У истраживаном простору су најзаступљенија алувијална земљишта: алувијално земљиште, иловасто – *Haplic Fluvisol (Siltic)* и алувијално земљиште, некарбонатно – *Greyic Fluvisol*. која се простиру уз десну обалу Саве, јужно до Обреновца и даље уз реку Колубару. Мочварно-глејно земљиште, хипоглејно, минерално (*Haplic Gleysol*) је заступљено у фрагментима у врату меандра Саве. Ритска црница – *Haplic Gleysol (Clayic)* и ритска црница, некарбонатна (*Mollic Luvisol Gleysol*) се налазе у западном делу истраживаног простора и настављају се на мочварно-глејно земљиште. На истраживаном простору се јављају два типа еутричног смеђег земљишта: типично (гајњача) – *Haplic Cambisol (Eutric)* и илимеризовано (у лесивирању) – *Cutanic Cambisol (Eutric)*. Такође је присутно илимеризовано земљиште, на силикатнио-карбонатним супстратима, типично (гајњача лесивирана) – *Albic Luvisol (Endeutric)*. Гајњача типична, је нешто лакшег механичког састава у односу на подтип у лесивирању и она је настала на лесу или меканим кречњацима и обично

се налази на брежуљцима (десна обала Колубаре), док је други подтип у лесивирању, настао на глиновитим терцијерним језерским седиментима, а то су обично увале и благи брежуљци (југоисточни део истраживаног простора). Смоница на алувијалним седиментима (*Haplic Vertisol*) се простире јужно од ушћа Тамнаве у Колубару, док се чиста смоница може запазити у централном делу у виду два изолована фрагмента.



**Слика 3.2** Упрощена педолошка карта истраживаног простора (1-смоница, 2-смоница на алувијалним седиментима, 3-еутрично смеђе земљиште, типично, 4-еутрично смеђе земљиште, илимеризовано, 5-илимеризовано земљиште, на силикатно-карбонатним супстратима, типично, 6-ритска црница, 7-ритска црница, некарбонатна, 8-мочварно-глејно земљиште, хипоглејно, минерално, 9-псеудоглеј, 10-алувијално земљиште, иловасто, 11-делувијално земљиште (колувијум), 12-алувијално земљиште, некарбонатно)

Псеудоглеј тј. параподзол (*Planosol*) се на истраживаном простору јавља у два варијетета, равничарски и оброначни. Равничарски тип заузима простор југозападно од Обреновца и јавља се у широј речној долини реке Саве уз алувијуме и ритске црнице правцем северозапад-југоисток. Оброначни се јавља на благим заравнима и падинама у југозападном делу истраживаног простора у виду широког појаса који је смештен између гајњача у лесивирању и чистих гајњача. Колувијално земљиште (*Colluvic Regosol*) обухвата ниже делове испитиваног подручја, око мањих река, где је спирање земљишта са околних брда однело превагу у односу на утицај водних токова и заступљено је западно од реке Колубаре [159, 161, 162]. Као последица рада ТЕНТ А и ТЕНТ Б, на истраживаном простору се јављају антропогена земљишта као последица одлагања пепела на депонијама (*Technosols*). На неким подручјима је преко техногених земљишта насут слој алохтоних природних земљишта, као што је случај са насипањем земљишта преко неактивних касета депоније пепела ТЕНТ А.

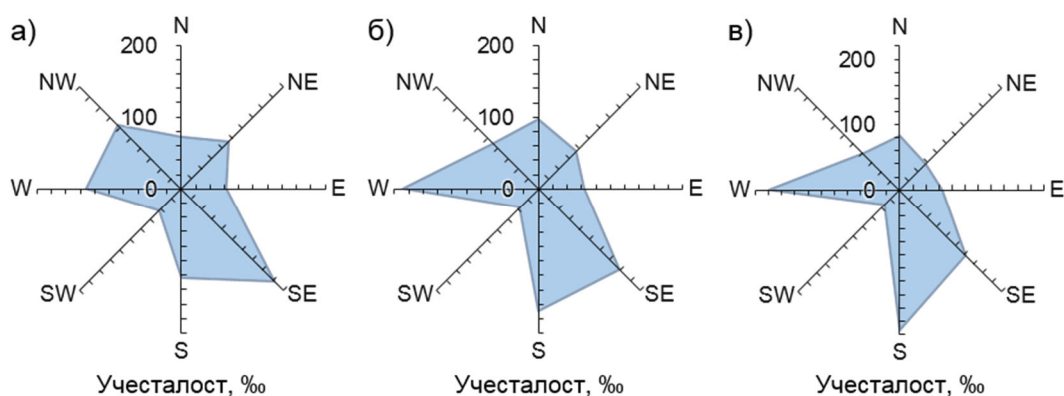
### 3.1.3 Климатски услови

Климатске карактеристике истраживаног простора су условљене његовим географским положајем, рељефом и широком отвореношћу према Панонској низији. Одликује се умерено-континенталном климом коју карактеришу топла лета и хладне зиме. Просечна месечне температуре<sup>3</sup> варирају од 1,4 °C у јануару до 23,0 °C у јулу, док је средња годишња температура 12,5 °C. Средња годишња количина падавина је 691 dm<sup>3</sup> m<sup>-2</sup>, а најобилније су у пролеће и јесен. Најфреквентнији ветар са највећом просечном брзином дува из југоисточног квадранта. Средња вредност релативне влажности ваздуха је 68 %, а ваздушног притиска 1001 mb. Доминантни верови су из праваца југ-југоисток, запад-северозапад, југоисточни и западни ветар са релативном учесталашћу од 121 ‰, 106 ‰, 105 ‰ and 99 ‰, респективно. Средња годишња брзина ветра је 2,3 m s<sup>-1</sup>. Руже ветрова за истраживани простор у годинама узорковања је приказана на слици 3.3 [163]. Ружа ветрова за период од 1981. до 2010. године је приказана у оквиру

---

<sup>3</sup> Наведене вредности климатских параметара су за период од 1981. до 2010. године за синоптичку станицу Београд – Врачар [164].

слике 3.4 [164]. Правац ветра је веома значајан због распореда појединих загађивача. Са тог становишта највећи значај имају северозападни и западни ветрови, али су јако значајни и ветрови из југоисточног квадранта. Положај депонија пепела на истраживаном простору је такав да ветрови из западног и северозападног квадранта директно угрожавају истраживани простор. С друге стране, доминантност ветра из југоисточног квадранта има за последицу доношење полутаната са површинског копа лигнита на читав истраживани простор [158, 164].

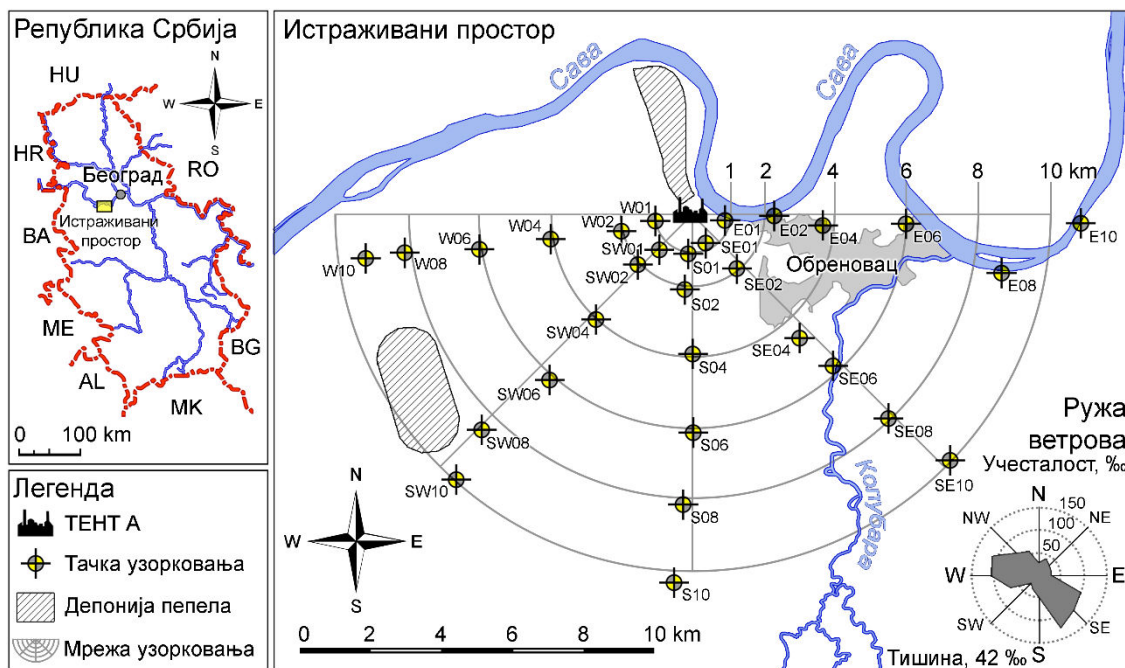


**Слика 3.3** Ружа ветрова за истраживани простор у годинама узорковања:  
а) 2011. година, б) 2012. година, в) 2013. година

### 3.2 САКУПЉАЊЕ И ПРИПРЕМА УЗОРАКА ЗЕМЉИШТА

Узорковање је реализовано у периоду од лета 2011. до пролећа 2013. године на 30 локација на основу радијалне мреже узорковања, са ТЕНТ А у њеном центру [165, 166]. Растојање између тачака узорковања и ТЕНТ А је било око 1 km, 2 km, 4 km, 6 km, 8 km, and 10 km у западном (W), југозападном (SW), јужном (S), југоисточном (SE) и источном (E) правцу. Шематски приказ истраживаног простора са локацијама узорковања је дат сликом 3.4.





**Слика 3.4** Шематски приказ истраживаног подручја са положајем локација на којима је извршено узорковање профила земљишта (ружа ветрова за период од 1981. до 2010. године је дата у доњем десном углу)

Пре почетка узорковања, уклоњен је површински слој земљишта који је био покривен вегетацијом и другим материјалом. Профил земљишта димензија  $50\text{ cm} \times 50\text{ cm} \times 50\text{ cm}$  је потом отворен ашовом, након чега су одвојени слојеви дебљине  $10\text{ cm}$  (од површине до дубине  $50\text{ cm}$ ) помоћу пластичне лопатице. Да би се осигурала репрезентативност узорка, на свакој локацији је отворено четири оваква профила (темена квадрата  $2\text{ m} \times 2\text{ m}$ ) од којих је формиран композитни узорак за сваки појединачни слој. Слојеви су означени на следећи начин:  $d_{10}$  ( $0\text{--}10$ )  $\text{cm}$ ,  $d_{20}$  ( $10\text{--}20$ )  $\text{cm}$ ,  $d_{30}$  ( $20\text{--}30$ )  $\text{cm}$ ,  $d_{40}$  ( $30\text{--}40$ )  $\text{cm}$  и  $d_{50}$  ( $40\text{--}50$ )  $\text{cm}$ . Приближно  $2\text{ kg}$  земљишта по сваком слоју са једне тачке узорка је било упаковано у пластичну врећу и транспортовано у лабораторију. Тачна локација (географска ширина и географска дужина) је одређена уз помоћу уређаја за глобално позиционирање са тачношћу  $\pm 10\text{ m}$ .

Сви прикупљени узорци земљишта су након допремања у лабораторију додатно очишћени од заосталог страног материјала. Узорци су у танком слоју сушени  $15$  дана на отвореном ваздуху, а сваки узорак је до константне масе доведен сушењем у сушници на температури од  $60\text{ }^\circ\text{C}$  у трајању од  $6\text{ h}$ . Након тога су узорци

уситњени механичким мешањем пластичном лопатицом у суду запремине  $8 \text{ dm}^3$  који је направљен од истог материјала као и лопатица. У циљу постизања униформне величине честица извршено је просејавање узорака земљишта коришћењем сита пора пречника  $2 \text{ mm}$  и механичке вибрационе тресилице. Додатна хомогенизација је изведена методом „четвртина“ (енг. *quarter method*) којом је и одабран део узорка за анализе.

За одређивање радионуклида узорци су смештени у посуде са маринели (Marinelli) геометријом од полипропилена са поклопцем од полиетилена, запремине  $0,5 \text{ dm}^3$ . Пре смештања узорака у маринели посуде, измерена је маса празних посуда са поклопцем, а затим и укупна маса узорака у поклопљеној посуди из чије разлике је добијена маса узорка. Маринели посуде су херметички затворене и затопљене парафином ради задржавања радона. Тако затопљени узорци су остављени да одстоје 40 дана ради постизања радиоактивне равнотеже између  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{222}\text{Rn}$ . Део узорка који је био намењен за одређивање физичкохемијских карактеристика земљишта је пре анализе био смештен у лабораторијски очишћене полиетиленске посуде. За потребе одређивања тешких метала, репрезентативна проба ( $50 \text{ g}$ ) за сваки појединачни узорак је спршена у керамичком авану са тучком, просејана кроз сито пора полупречника  $0.149 \text{ mm}$  и затворена у полиетиленску врећицу.

За превођење тешких метала у раствор примењена је метода мокре кисело-пероксидне дигестије US EPA 3050B. Ова техника се спроводи у отвореном систему, при чему се метали из матрикса земљишта екстрахују његовим разарањем и загревањем у присуству концентроване азотне киселине, хлороводоничне киселине и водоник пероксида. Ово није апсолутна техника дигестије, али раствара већину елемената који могу постати доступни у земљишном раствору. Концентрације које се добију у узоцима припремљеним овим методом се називају „псеудоукупне“ концентрације, јер се силикати не могу потпуно разорити применом ове методе [167].

### 3.3 АНАЛИЗА УЗОРАКА ЗЕМЉИШТА

Специфичне активности радионуклида су одређене методом гамаспектрометрије, концентрације тешких метала атомском апсорпционом

спектрометријом, док су физичкохемијске карактеристике земљишта одређене стандардним лабораторијским педолошким процедурама.

### 3.3.1 Гамаспектрометријска анализа

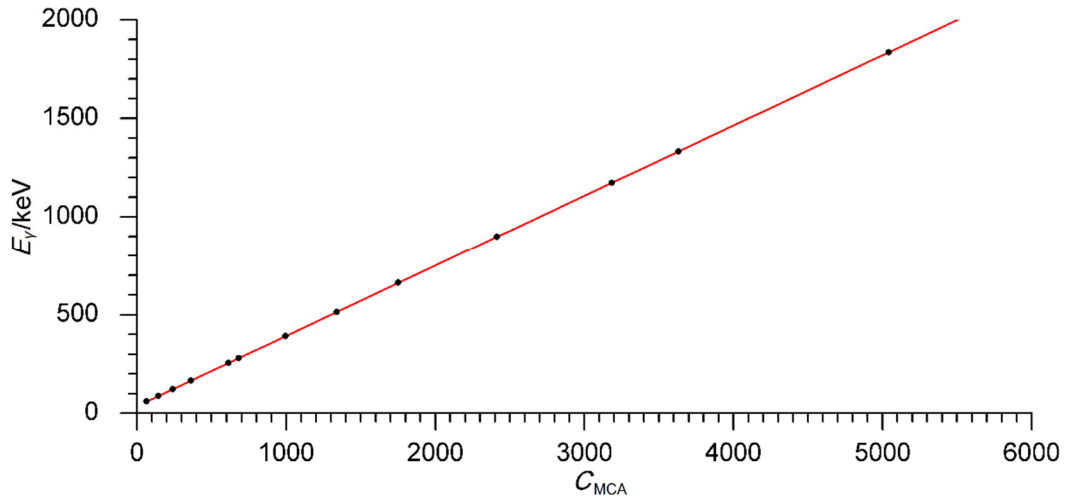
За одређивање специфичне активности радионуклида ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) у узорцима земљишта коришћен је полупроводнички германијумски детектор високе чистоће (енг. *high purity germanium*, HPGe) p-типа ORTEC-AMETEC GEM 50195-P. Детектор је био енергијске резолуције 1,95 keV на гама линији енергије 1,33 MeV која потиче од  $^{60}\text{Co}$  и релативне ефикасности 46 %. За време мерења узорак и детектор су били смештени у нискофонско заштитно кућиште од олова дебљине зидова 10 cm и укупне специфичне активности мање од 50 Bq kg<sup>-1</sup>. Унутрашњост заштитног кућишта је била обложена бакром дебљине 2 mm, кадмијумом дебљине 1 mm и 4 mm плексигласа. Излазни сигнал је обрађиван вишеканалним анализатором 92x-II Spectrum Master. Снимања спектра су вршена на 8192 канала. Рачунарски програм који је коришћен за анализу и чување спектра и израчунавање активности је био Gamma Vision 32, верзија 5.3 [168]. Гамаспектрометријска мерења узорака земљишта су вршена према стандардној методи Међународне агенције за атомску енергију (енг. *International Atomic Energy Agency*, IAEA) [10].

#### 3.3.1.1 Калибрација детектора

Енергијска калибрација и калибрација ефикасности HPGe детектора извршене су помоћу калибрационог извора MBSS 2 (број 220710-1265006, Czech Metrological Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation), запремине  $500,0 \pm 5,00 \text{ cm}^3$ , густине  $0,985 \pm 0,01 \text{ g cm}^{-3}$  и масе 492,5 g, који садржи смешу радионуклида познате активности ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{139}\text{Ce}$ ,  $^{57}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ) затопљених у епоксидној смоли, исте геометрије као и маринели посуде у којима су смештени узорци земљишта. Укупна активност калибрационог извора је била 38,335 keV на дан 3.8.2010. године. Спектар калибрационог стандарда је сниман 6000 s.

Енергијском калибрацијом је извршено придруживање редног броја канала мултиканалног анализатора ( $C_{\text{MCA}}$ ) одговарајућој енергији гама зрака ( $E_{\gamma}$ )

радионуклида из калибрационог стандарда. Крива енергијске калибрације је приказана на слици 3.5.



**Слика 3.5** Крива енергијске калибрације ( $E_\gamma$  /keV) по редном броја канала ( $C_{MCA}$ ) HPGe детектора

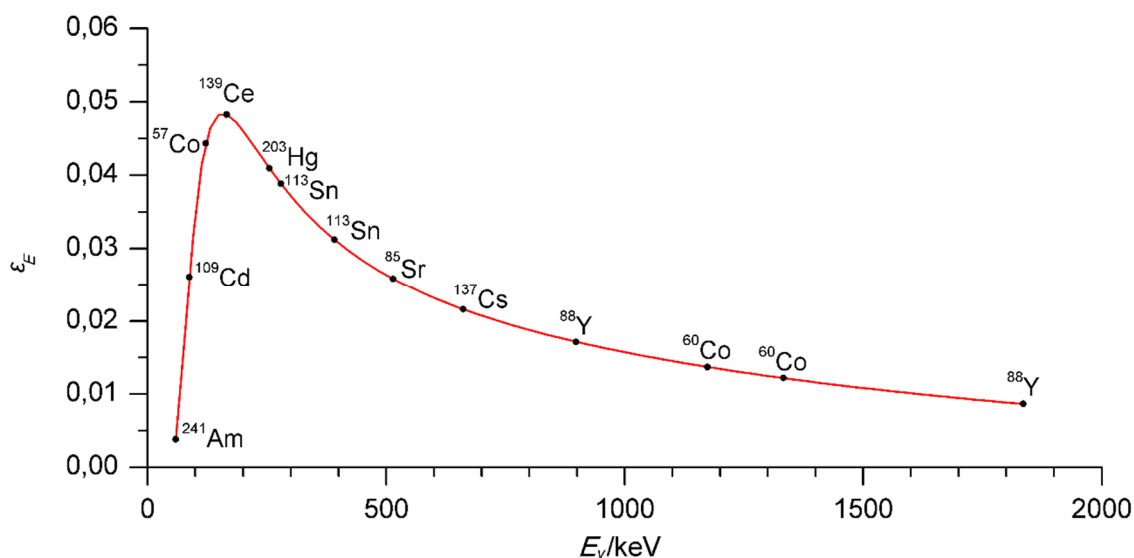
Крива енергијске калибрације је дата квадратном једначином (3.1) [168], а вредности параметара  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  су износиле 36,4064, 0,656871 и  $1,09348 \times 10^{-8}$ , респективно.

$$E_\gamma = a_1 + a_2 C_{MCA} + a_3 C_{MCA}^2 \quad (3.1)$$

Ефикасност детектора ( $\varepsilon_E$ ) је бездимензиона величина која представља однос броја детектованих фотона одређене енергије ( $E_\gamma$ ) емитованог из калибрационог стандарда током мерења. Однос између ефикасности детектора,  $\varepsilon_E$ , на енергији  $E_\gamma$ /keV и те енергије је описан полиномском функцијом шестог реда [168]:

$$\ln \varepsilon_E = \sum_{i=1}^6 a_i E_\gamma^{2-i} \quad (3.2)$$

где су  $a_i$  кофицијенти апроксимације који износе:  $a_1 = -0,565728$ ,  $a_2 = -3,874432$ ,  $a_3 = 0,315594$ ,  $a_4 = -0,027633$ ,  $a_5 = 0,000177$ ,  $a_6 = 3,41724 \times 10^{-8}$ . Крива калибрације ефикасности је дата сликом 3.6.



**Слика 3.6** Крива калибрације ефикасности HPGe детектора ( $\epsilon_E$ ) по енергији гама зрачења ( $E_\gamma/\text{keV}$ )

### 3.3.1.2 Одређивање специфичне активности

Време мерења,  $t$ , сваког узорка је било 60000 s. Специфична активност радионуклида ( $A_s/\text{Bq kg}^{-1}$ ) израчуната из гама линије на енергији  $E_\gamma$  преко једначине:

$$A_s = \frac{N_E}{\epsilon_E \times I_a \times t \times m} \quad (3.3)$$

где су:  $N_E$  – површина испод фотопика на енергији  $E_\gamma$ ,  $\epsilon_E$  – ефикасност детектора на тој енергији,  $I_a$  – апсолутни интензитет гама распада на датој енергији,  $t/s$  – време мерења и  $m/\text{kg}$  – маса узорка.

Специфична активност  $^{226}\text{Ra}$  је одређена из гама линија 609,3 keV, 1120,3 keV и 1764,5 keV које припадају  $^{214}\text{Bi}$  и 295,2 keV и 351,9 keV које потичу од  $^{214}\text{Pb}$ . Пикови гама фотона енергија 911,2 keV и 969,0 keV ( $^{228}\text{Ac}$ ) и 238,6 keV ( $^{212}\text{Pb}$ ) су искоришћени за израчунавање специфичне активности  $^{232}\text{Th}$ . Специфичне активности  $^{40}\text{K}$  и  $^{137}\text{Cs}$  су директно одређене из њихових гама линија на 1460,8 keV и 661,66 keV, редом.

Пре мерења узорака, измерен је спектар основне активности (фон) са празном маринели посудом под истим условима у којима су мерени узорци

земљишта. На основу спектра основне активности извршена је корекција специфичне активности мерених радионуклида у узорцима земљишта на основно зрачење.

### 3.3.1.3 Несигурност мерења и минимална детектабилна активност

Вредности специфичних активности радионуклида су приказане на нивоу несигурности  $2\sigma$  (95 %). Укупна несигурност мерења специфичне активности радионуклида ( $\sigma_t$ ) је одређена путем једначине [168]:

$$\sigma_t = \left( \sum \sigma_{ri}^2 + \frac{1}{3} \sum \sigma_{si}^2 \right)^{\frac{1}{2}} = \left\{ \left[ \frac{(N + 2B)^{\frac{1}{2}}}{N} \right]^2 + \frac{0,05^2}{3} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

где су:  $\sigma_{ri}$  – случајна грешка мерења која укључује грешку бројања, коинцидентно сумирање и корекцију на апсорпцију гама зрачења,  $\sigma_{si}$  – систематска грешка мерења која обухвата несигурност калибрационог извора, неизвесност калибрације ефикасности на датој енергији, корекцију на геометрију мерења и несигурност коришћење библиотеке радионуклида,  $N$  – укупан одброј, односно површину испод фотопика радионуклида на датој енергији, а  $B$  – укупан одброј испод тог фотопика за основну активност.

Минимална детектабилна специфична активност,  $A_s^{\text{MDA}}/\text{Bq kg}^{-1}$ , представља најмању вредност специфичне активности радионуклида која се може измерити у датим условима мерења. Ова вредност за анализирани радионуклиде је израчуната према ORTEC методи „2 сигма“ [168] према изразу (3.5) чији су параметри дефинисани у претходним једначинама.

$$A_s^{\text{MDA}} = \frac{2(1 + 2B)^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon_E \times I_a \times t \times m} \quad (3.5)$$

Вредности  $A_s^{\text{MDA}}$  су износиле 0,4 Bq kg<sup>-1</sup> за <sup>226</sup>Ra, 0,8 Bq kg<sup>-1</sup> за <sup>232</sup>Th и 0,4 Bq kg<sup>-1</sup> за <sup>40</sup>K.

### 3.3.2 Атомска апсорпциона спектрометрија

Концентрације тешких метала (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) у узорцима земљишта су одређене методом пламене атомске апсорпционе спектрометрије (ААС) на атомском апсорпционом спектрометру Shimadzu 7000АА, уз корекцију на позадинску апсорпцију коришћењем деутеријумске лампе. Контрола рада инструмета је спровођена рачунарским програмом WizAArd AA7000 Ver.5.01.

#### 3.3.2.1 Одређивање концентрације тешких метала

Квантитативна анализа је вршена на фиксној таласној дужини мерењем и упоређивањем апсорбације стандардних раствора испитиваних елемената (Assu Standard, Carlo Erba Reagenti) припремљених на исти начин као и мерени узорци и раствори узорака. Резултати су добијени преко аналитичке криве зависности апсорбације од концентрације елемента у раствору  $A = f(c)$ . Крива је конструисана помоћу серије стандардних раствора различитих познатих концентрација. Услови мерења су презентовани у табели 3.1.

**Табела 3.1** Услови мерења концентрације тешких метала од интереса пламеном ААС.

Елемент	Таласна дужина, nm	Спектрална ширина разреза, nm	Врста пламена	Проток, dm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>
Cd	228,8	0,7	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,8
Co	240,7	0,2	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,6
Cr	357,9	0,7	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,8
Cu	324,8	0,7	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,8
Fe	248,3	0,2	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,2
Mn	279,5	0,2	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,0
Ni	232,0	0,2	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,6
Pb	217,0	0,7	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,0
Zn	213,9	0,7	Ваздух-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,0

### 3.3.2.2 Границе детекције и контрола квалитета

Провера присуства могућих нечистоћа садржаних на коришћеном лабораторијском посуђу и у хемикалијама је вршена анализом слепе пробе, при чему је примењен исти поступак као код дигестије и анализе мерених узорака. Вредности границе детекције (енг. *limit of detection*, LOD),  $c_{LOD}$ , и границе квантификације (енг. *limit of quantification*, LOQ),  $c_{LOQ}$ , анализираних тешких метала су одређена на основу вредности концентрација слепе пробе добијених мерењем са пет понављања. Вредност  $c_{LOD}$  анализираних метала је израчуната као средња вредност концентрације којима одговара сигнал слепе пробе на одговарајућој таласној дужини увећана за троструку вредност стандардне девијације сигнала слепе пробе, док вредност  $c_{LOQ}$  представља средњу вредност концентрације на одговарајућој таласној дужини којима одговара сигнал слепе пробе увећан за десетоструку вредност стандардне девијације сигнала слепе пробе.

Прецизност примењене методе је изражена као релативна стандардна девијација серије мерења (три мерења у серији) испитиваног узорка. Релативна стандардна девијација је била у опсегу 3–10 %. Контрола квалитета одређивања концентрације тешких метала извршена је анализом сертифициваног референтног материјала SRM 2711 Националног института за стандарде и технологију САД (енг. *National Institute of Standards and Technology*, NIST).

### 3.3.3 Одређивање физичкохемијских карактеристика земљишта

Вредности рН земљишта су одређене стакленом електродом и стандардним лабораторијским рН-метром (Eutech EC-FG-73504 стаклена електрода, Ag/AgCl; Eutech Instruments, CyberScan рН 510). Активна киселост земљишта, рН(H<sub>2</sub>O) је одређена у воденој суспензији са односом земљишта и дејонизоване воде 1:2,5. Супституциона киселост је одређена у 1 mol (KCl) dm<sup>-1</sup> раствору са истим односом земљишта и раствора [35]. Специфична електрична проводљивост,  $EC(25^{\circ}C)$ , је одређена у воденом екстракту земљишта добијеног мешањем земљишта и дејонизоване воде у односу 1:5, помоћу WinLab Data Line кондуктометра са стандардном LF електродом са интегрисаном температурном сондом [169]. Садржај укупног органског угљеника (енг. *total organic carbon*),  $c(ТОС)$ , је одређен



дихроматном методом базираној на Волкли-Блековој (Walkley-Black) процедури, спектрофотометријском детекцијом (Spectrophotometer Digital WPA S104D) јона  $\text{Cr}^{3+}$  на таласној дужини 600 nm [170]. Садржај карбоната у земљишту,  $c(\text{CaCO}_3)$ , је одређен титриметријском методом [169]. Густина сувог земљишта ( $\rho_b$ ) је одређена методом сушења до константне масе помоћу узорака у ненарушеном стању помоћу цилиндара Копецког (Кореску), док је густина чврсте фазе земљишта ( $\rho_p$ ) измерена пикнометром [171]. Гранулометријска анализа је изведена традиционалним методом пипетирања [172]. Након оксидације органске материје помоћу 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а из заостале минералне фракције су одређене гранулометријске фракције песка (0,05–2 mm), праха (0,002–0,05 mm) и глине (< 0,002 mm).

### 3.4 ПРОЦЕНА РИЗИКА ЗА СТАНОВНИШТВО

Депоновани тешки метали и радионуклиди могу лако доспети до људи преко њиховог укључивања у ланац исхране, инхалације или дермалног контакта. Томе треба додати и повећани ризик по људе услед излагања јонизујућим зрачењима као резултат повећања концентрације природних и вештачких радионуклида у земљишту, јер је познато да значајни допринос (16 %) укупном озрачивању становништва потиче од спољњег излагања јонизујућим зрачењима који потичу од радионуклида из земљишта [6].

#### 3.4.1 Процена радијационог ризика од природних радионуклида

Два су метода процене спољашње озрачености од стране природних радионуклида. Први начин је једноставно *in situ* мерење јачина апсорбованих доза гама зрачења од којих се одузима јачина дозе космичког зрачења. Уз помоћ овако измерене јачине дозе гама зрачења применом одговарајућих једначина израчунавају се еквивалентна и ефективна доза. Други метод се темељи на извођењу јачине апсорбоване дозе гама зрачења на 1 m висине од тла из измерених специфичних активности радионуклида у земљишту множењем дозним коефицијентима. У овом раду је примењен други метод.

### 3.4.1.1 Јачина дозе гама зрачења

Радијациони ризик услед спољњег озрачивања које потиче од природних радионуклида је процењен методом који се темељи на извођењу јачине апсорбоване дозе гама зрачења на 1 m висине од тла,  $\dot{D}_{out}/n\text{Gy h}^{-1}$ , из измерених специфичних активности  $^{238}\text{U}$  (односно  $^{226}\text{Ra}$ ),  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  помоћу одговарајућих дозних коефицијената,  $C_D/n\text{Gy h}^{-1} \text{Bq}^{-1} \text{kg}$ . Дозни коефицијенти износе 0,462, 0,604 и 0,0417  $n\text{Gy h}^{-1} \text{Bq}^{-1} \text{kg}$  за радионуклиде из серије  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  и изотоп  $^{40}\text{K}$ , респективно, тако да формула за израчунавање  $\dot{D}_{out}$  изгледа [6]:

$$\dot{D}_{out} = 0,462 A_s(^{226}\text{Ra}, d_{10}) + 0,604 A_s(^{232}\text{Th}, d_{10}) + 0,0417 A_s(^{40}\text{K}, d_{10}) \quad (3.6)$$

где су  $A_s(^{226}\text{Ra}, d_{10})$ ,  $A_s(^{232}\text{Th}, d_{10})$  и  $A_s(^{40}\text{K}, d_{10})$  специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  у површинском слоју земљишта  $d_{10}$  (0–10 cm) изражене у  $\text{Bq kg}^{-1}$ , пошто је то слој земљишта који највише доприноси спољњем озрачењу.

### 3.4.1.2 Годишња ефективна доза

Годишња ефективна доза на отвореном простору,  $E_{out}/n\text{Sv}$  је израчуната као производ јачине апсорбоване дозе,  $\dot{D}/n\text{Gy h}^{-1}$ , дате једначином (3.6), времена проведеног на том простору,  $t/h$ , конверзионог коефицијента  $C_E/\text{Sv Gy}^{-1}$ , и фактора  $F_{out}$  који представља удео укупног времена који је проведени на отвореном, односно ван стамбеног и радног затвореног простора. Конверзиони фактор  $C_E$  за одрасле особе износи  $0,7 \text{Sv Gy}^{-1}$ , фактор  $F_{out}$  има вредност 0,2 (20 %) [9], а како једна година има 8760 h, једначина за израчунавање  $E_{out}/n\text{Sv}$  је дата изразом (3.7).

$$E_{out} = \dot{D} \times 8760 \times 0,7 \times 0,2 \quad (3.7)$$

### 3.4.1.3 Радијациони ризик од карциногенезе

Радијациони ризик од карциногенезе током животног века услед спољњег озрачивања гама зрачењем које потиче од природних радионуклида  $ELR_{RN, cancer}^{ex, out}$  је израчунат као производ годишње ефективне дозе,  $E_{out}/n\text{Sv}$ , коефицијента номиналне вероватноће ризика од карциногенезе,  $R$  ( $5,5 \times 10^{-2} \text{Sv}^{-1}$ ), и просечног трајања животног века,  $t_{life}$  (70 a) [121], па једначина има облик као у изразу (3.8).

$$ELR_{RN, cancer}^{ex, out} = E_{out} \times 0,055 \times 70 \quad (3.8)$$

#### 3.4.1.4 Индекси ризика од спољњег озрачења

Индекс ризика од спољњег озрачења од гама зрачења природних радионуклида,  $HI_{RN}^{ex, out}$  (бездимензиона величина) и еквивалентна специфична активност радијума,  $A_s^{eq}(^{226}\text{Ra})/\text{Bq kg}^{-1}$ , су израчунати на основу формула [173]:

$$HI_{RN}^{ex, out} = \frac{A_s(^{226}\text{Ra}, d_{10})}{370} + \frac{A_s(^{232}\text{Th}, d_{10})}{259} + \frac{A_s(^{40}\text{K}, d_{10})}{4810} \quad (3.9)$$

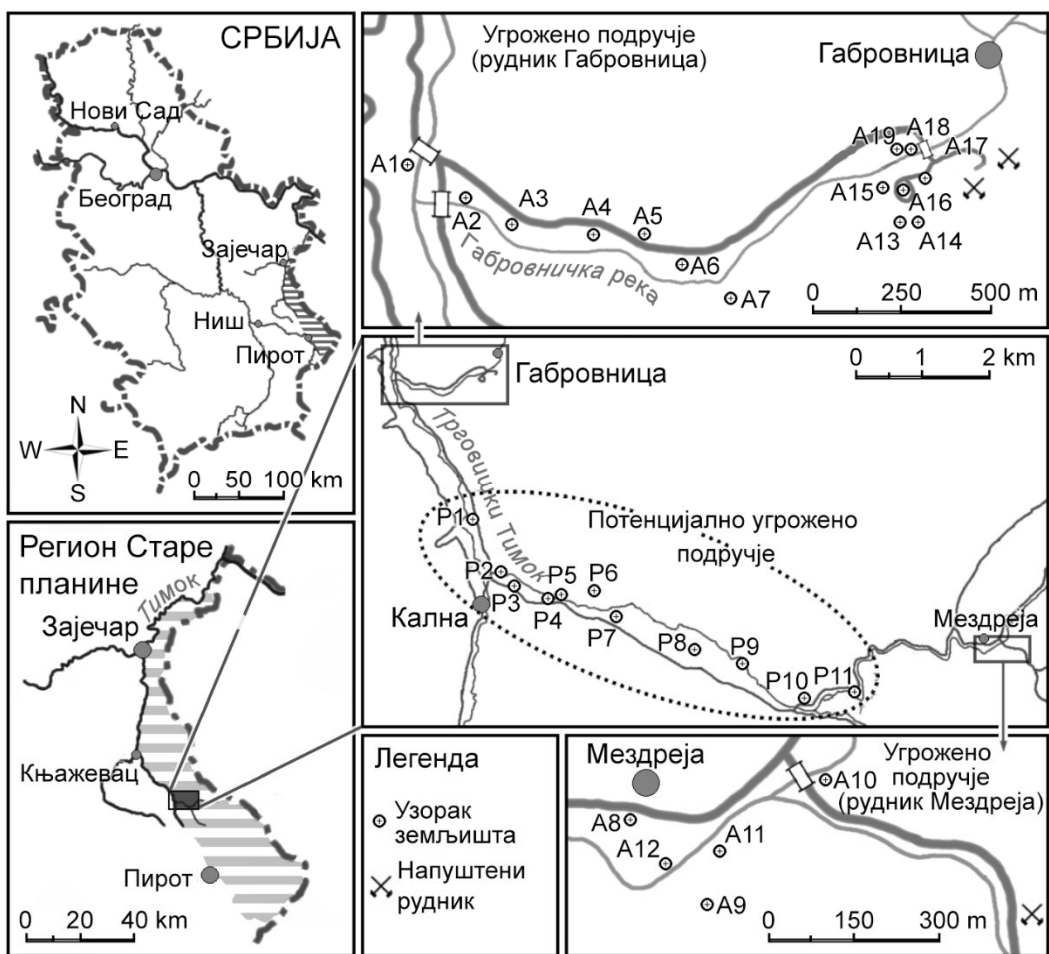
$$A_s^{eq}(^{226}\text{Ra}) = A_s(^{226}\text{Ra}, d_{10}) + 1,43 A_s(^{232}\text{Th}, d_{10}) + 0,077 A_s(^{40}\text{K}, d_{10}) \quad (3.10)$$

Ова два индекса су уведена да би се специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  представиле преко једне величине која урачунава ризик од ових радионуклида. Годишња ефективна доза за вредност  $A_s^{eq}(^{226}\text{Ra})$  од  $370 \text{ Bq kg}^{-1}$  одговара граници дозе од  $1 \text{ mSv}$  за становништво. Вредност  $HI_{RN}^{ex, out}$  треба бити мања од јединице да би се радијациони ризик од ове врсте озрачивања сматрао занемарљивим.

#### 3.4.1.5 Радијациони ризик од природних радионуклида у околини других извора TENORM у Србији

За компарацију параметара радијационог ризика за становништво услед спољњег озрачивања гама зрачењем природних радионуклида у земљишту на отвореном простору околине ТЕНТ А у односу на просторе угрожене другим изворима TENORM у Србији изабрана је околина бивших рудника уранијума на Старој планини. Рудници Габровница и Мездреја су били у функцији од 1960. до 1966. године, а максимална производња уранијумове руде у овим рудницима је била  $200 \text{ t}$  и  $60 \text{ t}$ , респективно. Експлоатација и обрада руде уранијума је прва на листи извора TENORM, те је и поред кратког времена у коме су ови рудници и флотациона постројења били оперативни њихов утицај на околну земљиште евидентан. Површински слој земљишта до дубине од  $10 \text{ cm}$  је узоркован са 19 локација (A1–A19) у централном делу региона Старе планине, у непосредној околини рудника за које се зна да је подручје које је било директно угрожено производним процесом у рудницима и са 11 локација (P1–P11) које се налазе

између два рудника за које важи претпоставка да су биле потенцијално угрожена рударским активностима на основу њиховог положаја, хидрографије и геохемијских карактеристика региона. Такође је у сврху поређења са параметрима радијационог ризика услед фонских активности природних радионуклида, узорковано и 25 узорака (В1–В25) са подручја Старе планине на којима никада нису спровођене рударске активности. Распоред тачака узорковања у угроженом и потенцијално угроженом подручју је дат на слици 3.7, док су географске координате тачака В1–В25 су представљене у табели 3.2.



**Слика 3.7** Шематски приказ локација узорковања у региону Старе планине

Узорковање земљишта, припрема узорака и мерење специфичних активности  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  је извршено на исти начин као и код земљишта у околини ТЕНТ А. На основу измерених специфичних активности израчунати су параметри радиолошког ризика претходно описани у пододелцима 3.4.1.1–3.4.1.4.

**Табела 3.2** Географске координате тачака узорковања у региону Старе планине који није био изложен утицају бивших рудника уранијума

Тачка	Географска ширина (N)	Географска дужина (E)	Тачка	Географска ширина (N)	Географска дужина (E)
B1	43°41'54"	22°22'11"	B14	43°35'48"	22°24'57"
B2	43°41'19"	22°22'46"	B15	43°36'15"	22°26'33"
B3	43°40'48"	22°23'44"	B16	43°35'56"	22°27'43"
B4	43°39'37"	22°23'41"	B17	43°34'57"	22°28'46"
B5	43°39'35"	22°25'09"	B18	43°34'28"	22°24'52"
B6	43°38'43"	22°25'14"	B19	43°37'42"	22°22'42"
B7	43°39'14"	22°25'41"	B20	43°40'15"	22°21'35"
B8	43°39'17"	22°27'06"	B21	43°37'16"	22°23'51"
B9	43°38'46"	22°27'14"	B22	43°38'23"	22°20'56"
B10	43°37'54"	22°23'39"	B23	43°39'37"	22°23'50"
B11	43°37'56"	22°26'01"	B24	43°38'04"	22°21'55"
B12	43°37'16"	22°27'15"	B25	43°34'50"	22°25'28"
B13	43°36'16"	22°23'33"			

### 3.4.2 Процена ризика од тешких метала у земљишту

Три су главна пута излагања људи супстанцама садржаним у земљишту: инхалација, орална и дермална експозиција. За прорачун наведених врста ризика од тешких метала у земљишту за становништво (одрасле особе) разматрана су сва три пута експозиције, иако је ризик који настаје дермалним контактом са прашином око 100 пута мањи од оног индукованог инхалацијом или ингестијом [174].

Како RAIS платформа у обзир узима дубину слоја земљишта, за процену ризика од карциногенезе и неканцерогених ефеката су употребљене средње вредности концентрације тешких метала у целом профилу ( $d_{10-50}$ ) на одређеној тачки узорковања. Процена је извршена за минималне, средње и максималне вредности концентрација тешких метала на целом истраживаном простору.

Како RAIS платформа не дозвољава унос метеоролошких и климатских параметара карактеристичних за простор од интереса (осим просечне брзине ветра)

већ за процену користи предефинисане вредности за US EPA климатске регионе, употребљен је климатски регион са вредностима које су најприближније истраживаном простору (Обреновац, Београд), а то је US EPA климатска зона 5 (град Линколн, Небраска).

Приликом процене ризика од присуства испитиваних тешких метала уз земљишту примењене су вредности параметара за тешке метале које користи RAIS платформа које су наведене у прилогу бр. 2.

### 3.4.2.1 Израчунавање ризика од карциногенезе током животног века

Основна једначина процене канцерогеног ризика узорокованог присуством тешких метала у земљишту је дата у пододељку 2.5.2.1, изразом (2.7). За рачунање ризика од канцерогенезе током животног века за одрасле услед оралног уношења тешких метала из земљишта ( $ELR_{cancer}^{ing}$ ), њихове инхалације ( $ELR_{cancer}^{inh}$ ) и дермалног контакта ( $ELR_{cancer}^{derm}$ ) биће коришћене следеће једначине:

$$ELR_{cancer}^{ing} = CDI_{cancer}^{ing} \times SF_{ing} \quad (3.11)$$

$$ELR_{cancer}^{inh} = CDI_{cancer}^{inh} \times UR_{inh} \quad (3.12)$$

$$ELR_{cancer}^{derm} = CDI_{cancer}^{derm} \times \frac{SF_{ing}}{ABS_{gi}} \quad (3.13)$$

где су  $CDI_{cancer}^{ing}$ ,  $CDI_{cancer}^{inh}$  и  $CDI_{cancer}^{derm}$  хронични дневни уноси тешких метала кроз ингестију, инхалацију и дермалну експозицију, респективно,  $SF_{ing}$  фактор нагиба криве карциногенезе ( $mg^{-1} kg d$ ) за орално излагање,  $UR_{inh}/m^3 \mu g^{-1}$  фактор јединачног инхалационог ризика, а  $ABS_{gi}$  је бездимензиона величина која представља удео контаминанта који је апсорбован кроз гастроинтестинални тракт. Ове вредности су дате у прилогу бр. 2.

Израчунавање хроничног дневног уноса за случајну ингестију земљишта,  $CDI_{cancer}^{ing} /mg kg^{-1} d^{-1}$ , инхалацију честица земљишта,  $CDI_{cancer}^{inh} /\mu g m^{-3}$ , и за дермални контакт са прашином,  $CDI_{cancer}^{derm} /mg kg^{-1} d^{-1}$ , се врши према једначинама (3.14) до (3.16).

$$CDI_{cancer}^{ing} = \frac{c(HM) \times IFS_{adj} \times RBA \times F'_c}{t_{life}}, \text{ где је} \quad (3.14)$$

$$IFC_{adj} = \frac{t_{child}^{ED} \times EF_{child} \times IRS_{child}}{m_{child}^{BW}} + \frac{(t_{adult+child}^{ED} - t_{child}^{ED}) \times EF_{adult} \times IRS_{adult}}{m_{adult}^{BW}}$$

$$CDI_{cancer}^{inh} = \frac{c(HM) \times EF_{adult+child} \times t_{adult+child}^{ED} \times t_{ET} \times F_t \times \left( \frac{1}{VF_{soil}} + \frac{1}{PEF_{wind}} \right)}{t_{life} \times F_c''} \quad (3.15)$$

$$CDI_{cancer}^{derm} = \frac{c(HM) \times DFS_{adj} \times ABS_{derm} \times F'_c}{t_{life}}, \text{ где је}$$

$$DFC_{adj} = \frac{t_{child}^{ED} \times EF_{child} \times S_{child} \times AF_{child}}{m_{child}^{BW}} + \frac{(t_{adult+child}^{ED} - t_{child}^{ED}) \times EF_{adult} \times S_{adult} \times AF_{adult}}{m_{adult}^{BW}} \quad (3.16)$$

Значења величина и параметара употребљених у овим једначинама су дефинисана у табели 3.3.

**Табела 3.3** Величине и параметри једначина за прорачун хроничног дневног уноса за израчунавање фактора ризика од карциногенезе и коефицијента неканцерогеног ризика

Симбол	Јединица	Значење
$ABS_{derm}$	1	Удео контаминанта дермално апсорбован из земљишта
$AF_{adult}$	$mg\ cm^{-2}$	Фактор адхеренце (пријањање) за одрасле (0,07)
$AF_{child}$	$mg\ cm^{-2}$	Фактор адхеренце (пријањање) за децу (0,2)
$c(HM)$	$mg\ kg^{-1}$	Средња вредност концентрације тешког метала у профилу земљишта
$DFS_{adj}$	$mg\ kg^{-1}$	Дермални контактни фактор (103390)
$EF_{adult}$	$d\ a^{-1}$	Учестаност експозиције за одрасле (350)
$EF_{adult+child}$	$d\ a^{-1}$	Укупна учестаност експозиције за одрасле и децу (350)
$EF_{child}$	$d\ a^{-1}$	Учестаност експозиције за децу (350)
$F'_c$	$kg\ mg^{-1}$	Концентрациони конверзиони фактор ( $10^{-6}$ )
$F_c''$	$mg\ \mu g^{-1}$	Концентрациони конверзиони фактор ( $10^{-3}$ )

Симбол	Јединица	Значење
Табела 3.3, <i>наставак</i>		
$F_t$	$d h^{-1}$	Временски конверзиони фактор ( $24^{-1}$ )
$IFS_{adj}$	$mg d^{-1}$	Дневна стопа ингестије (36750)
$IRS_{adult}$	$mg d^{-1}$	Дневна стопа ингестије за одрасле (100)
$IRS_{child}$	$mg d^{-1}$	Дневна стопа ингестије за децу (200)
$m_{adult}^{BW}$	kg	Телесна маса одраслих (80)
$m_{child}^{BW}$	kg	Телесна маса деце (15)
$PEF_{wind}$	$m^3 kg^{-1}$	Фактор ресуспензије ветром
$RBA$	1	Релативна биолошка доступност
$S_{adult}$	$cm^2$	Површина коже за одрасле (2373)
$S_{child}$	$cm^2$	Површина коже за одрасле (6032)
$t_{adult}^{ED}$	a	Време експозиције за одрасле (20)
$t_{adult+child}^{ED}$	a	Збирно време експозиције за одрасле и децу (26)
$t_{child}^{ED}$	a	Време експозиције за децу (6)
$t_{life}^{adult}$	d	Усредњено време експозиције за одрасле (9490)
$t_{life}$	d	Укупни животни век становника (25550)
$t_{ET}$	$h d^{-1}$	Дневно учестаност експозиције становника (24)
$VF_{soil}$	$m^3 kg^{-1}$	Фактор волатализације

#### 3.4.2.2 Израчунавање ризика од некарциногенних ефеката

Једначина за прорачун коефицијента неканцерогеног ризика је представљена једначином (2.8) у пододелјку 2.5.2.2. За рачунање здравственог ризика од неканцерогених ефеката током животног века за одрасле (коефицијента неканцерогеног ризика) услед уношења тешких метала из земљишта, ингестијом ( $HQ_{ing}$ ), инхалацијом ( $HQ_{inh}$ ) и дермалним путем ( $HQ_{derm}$ ) биће коришћене следеће једначине:

$$HQ_{ing} = CDI_{nc}^{ing} \times RfD_{ing}^{-1} \quad (3.17)$$

$$HQ_{inh} = CDI_{nc}^{inh} \times RfC_{inh}^{-1} \quad (3.18)$$



$$HQ_{\text{derm}} = CDI_{\text{nc}}^{\text{ing}} \times (RfD_{\text{ing}} \times ABS_{\text{gi}})^{-1} \quad (3.19)$$

где су  $CDI_{\text{nc}}^{\text{ing}}$ ,  $CDI_{\text{nc}}^{\text{inh}}$  и  $CDI_{\text{nc}}^{\text{derm}}$  хронични дневни уноси тешких метала кроз ингестију, инхалацију и дермалну експозицију, респективно,  $RfD_{\text{ing}}$  референтна доза за одговарајући агенс ( $\text{mg}^{-1} \text{kg d}$ ) за ингестију и  $RfC_{\text{inh}}/\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$  референтна концентрација за инхалациони ризик. Ове вредности су дате у прилогу бр. 2.

Израчунавање хроничног дневног уноса за одрасле особе за случајну ингестију земљишта,  $CDI_{\text{nc}}^{\text{ing}}/\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ , инхалацију честица земљишта,  $CDI_{\text{nc}}^{\text{inh}}/\mu\text{g m}^{-3}$ , и за дермални контакт са прашином,  $CDI_{\text{nc}}^{\text{derm}}/\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ , се врши према изразима:

$$CDI_{\text{nc}}^{\text{ing}} = \frac{c(\text{HM}) \times EF_{\text{adult}} \times t_{\text{adult}}^{\text{ED}} \times IRS_{\text{adult}} \times RBA \times F'_c}{t_{\text{life}}^{\text{adult}} \times m_{\text{adult}}^{\text{BW}}} \quad (3.20)$$

$$CDI_{\text{nc}}^{\text{inh}} = \frac{c(\text{HM}) \times EF_{\text{adult}} \times t_{\text{adult+child}}^{\text{ED}} \times t_{\text{ET}} \times F_t \times \left( \frac{1}{VF_{\text{soil}}} + \frac{1}{PEF_{\text{wind}}} \right)}{t_{\text{life}}^{\text{adult}}} \quad (3.21)$$

$$CDI_{\text{nc}}^{\text{derm}} = \frac{c(\text{HM}) \times EF_{\text{adult}} \times t_{\text{adult+child}}^{\text{ED}} \times S_{\text{adult}} \times AF_{\text{adult}} \times DFS_{\text{adj}} \times ABS_{\text{derm}} \times F'_c}{t_{\text{life}}^{\text{adult}} \times m_{\text{adult}}^{\text{BW}}} \quad (3.22)$$

за које су употребљене величине и параметри дати табелом 3.3.

### 3.5 ПОКАЗАТЕЉИ ЗАГАЂЕЊА ЗЕМЉИШТА

Еколошки ризик од присутних тешких метала у земљишту процењен је поређењем са вредностима датим одговарајућим домаћим документима [175] и холандским стандардима (The Dutch List) [176], чије се прекорачење у еколошким истраживањима сматра индикатором озбиљног угрожавања функционалних карактеристика земљишта у смислу штетног утицаја на живи свет. Ови стандарди су усвојени домаћом легислативом путем програма за систематско праћење квалитета земљишта у Републици Србији [17]. Поред тога, коришћени су и различити показатељи којима је могуће утврдити постојање загађења земљишта, односно његове контаминације.

### 3.5.1 Фактор обогаћења

Степен загађења земљишта истраживаног простора тешким металима у односу на средње вредности концентрација тешких метала у незагађеном земљишту европског континента је представљен преко фактора обогаћења (енг. *enrichment factor*,  $EF$ ) путем једначине [177]:

$$EF = \frac{c_{sa}(HM, d) \times c_{sa}(Fe, d)^{-1}}{c_{Eur}(HM, d) \times c_{Eur}(Fe, d)^{-1}} \quad (3.23)$$

где су  $c_{sa}(HM, d)/\text{mg kg}^{-1}$  и  $c_{sa}(Fe, d)/\text{mg kg}^{-1}$  концентрације тешког метала и гвожђа у одређеном слоју профила,  $d$ , на истраживаном простору, а  $c_{Eur}(HM, d)/\text{mg kg}^{-1}$  и  $c_{Eur}(Fe, d)/\text{mg kg}^{-1}$  те концентрације за земљиште Европе (табела 3.4). За израчунавање  $EF$  за слојеве  $d_{10}$ ,  $d_{20}$  и  $d_{30}$ , коришћене су вредности за површински слој (0–25 cm), а за  $d_{40}$  и  $d_{50}$ , за потповршински слој (25–50 cm) европског земљишта [178].

**Табела 3.4** Средње вредности концентрација тешких метала у Европи за незагађено земљиште ( $c_{Eur}$ ) на различитим дубинама ( $d$ )

$d/\text{cm}$	$c_{Eur}/\text{mg kg}^{-1}$								
	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
0–25	0,284	8,91	32,6	16,4	21700	524	30,7	23,9	60,9
25–50	0,186	9,47	35,4	16,5	23200	466	33,9	15,5	54,6

Концентрација гвожђа је искориштена за нормализацију концентрације испитиваних тешких метала, јер је његово геохемијско понашање у земљишту слично понашању тешких метала, а због његовог претежно природног порекла концентрације су уједначене [179]. На основу вредности  $EF$  земљиште се може сврстати у једну од категорија:  $EF < 2$  – без обогаћења до минимално обогаћење,  $2 < EF < 5$  – средње обогаћење,  $5 < EF < 20$  – значајно обогаћење,  $20 < EF < 40$  – врло велико обогаћење и  $EF > 40$  – екстремно обогаћење [180].

### 3.5.2 Геоаккумуляциони индекс

Геоаккумуляциони индекс ( $I_{geo}$ ) је првобитно примењен за процену загађења земљишта испитиваног простора поредећи тренутне концентрације са концентрацијама у пре индустријском добу [181]. У овом раду је  $I_{geo}$  израчунат према једначини:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{c_{sa}(HM, d)}{k \times c_{Eur}(HM, d)} \quad (3.24)$$

где је  $k$  корекциони фактор за матрикс земљишта којима се коригују природне флукуације у садржају тешких метала и минорни антропогени утицаји, а за његову вредност се узима 1,5. Према вредности  $I_{geo}$  земљиште се може поделити у следеће класе: неконтаминирано ( $I_{geo} \leq 0$ ), неконтаминирано до умерено контаминирано ( $0 < I_{geo} \leq 1$ ), умерено контаминирано ( $1 < I_{geo} \leq 2$ ), умерено до тешко контаминирано ( $2 < I_{geo} \leq 3$ ), тешко контаминирано ( $3 < I_{geo} \leq 4$ ), тешко до екстремно контаминирано ( $4 < I_{geo} \leq 5$ ) и екстремно контаминирано ( $I_{geo} > 5$ ) [181].

### 3.5.3 Фактор контаминације

Фактор контаминације (енг. *contamination factor*,  $CF$ ) представља количник измерене концентрације тешког метала у узорку земљишта са истраживаног простора и фонске концентрације тог метала, а у овом раду је израчунат према модификованој изворној једначини [182] која је дата релацијом (3.25).

$$CF = \frac{c_{sa}(HM, d)}{c_{Eur}(HM, d)} \quad (3.25)$$

Постоји четири категорије контаминације земљишта на основу вредности  $CF$ : неконтаминирано земљиште ( $CF < 1$ ), умерена ( $1 \leq CF < 3$ ), значајна ( $3 \leq CF < 6$ ) и врло велика контаминација ( $CF \geq 6$ ) [182].

### 3.5.4 Индекс укупног загађења

Индекс укупног загађења (енг. *pollution load index*,  $PLI$ ) је коефицијент који је уведен да би се једном вредношћу изразио ниво загађења свим полутантима (у

овом случају – тешким металима) од интереса [183]. Вредност  $PLI$  се рачуна према формули:

$$PLI = \sqrt[n]{CF(HM_1) \times CF(HM_2) \times \dots \times CF(HM_n)} \quad (3.26)$$

где су  $CF(HM_1)$  до  $CF(HM_n)$  фактори контаминације свих анализираних тешких метала. Вредност  $PLI > 1$  имплицира постојање контаминације земљишта на датој локацији.

### 3.5.5 Депозициони параметар

Ефекат депозиције природних радионуклида у односу на површински,  $d_{10}$ , и потповршински слој,  $d_{20}$ , је израчунат преко  $K$  параметра који представља однос специфичне активности природног радионуклида у површинском,  $A_s(RN, d_{10})$  /Bq kg<sup>-1</sup>, и потповршинском слоју профила,  $A_s(RN, d_{20})$ /Bq kg<sup>-1</sup> и дат је једначином (3.27) [91].

$$K(RN) = \frac{A_s(RN, d_{10})}{A_s(RN, d_{20})} \quad (3.27)$$

Вредност  $K > 1$  је индиција да постоји депозиција одговарајућег природног радионуклида на земљишту, те је градијент  $A_s$  одговарајућег радионуклида са дубином профила опадајући.

### 3.6 СТАТИСТИЧКА ОБРАДА ПОДАТАКА

Статистичка обрада добијених података (дескриптивна статистика, једнофакторска анализа варијансе, корелациона анализа, РСА и НСА) је извршена помоћу рачунарског програма SPSS 20.0 [184], док су за геостатистичку анализу коришћени алати више ГИС програма.

За сваку променљиву,  $x$ , су израчунати дескриптивни статистички параметри, тј. основне мере статистичких серија према следећем: средња вредност ( $\bar{x}$ ), медијана ( $M_e$ ), модус ( $M_o$ ), стандардна девијација ( $\sigma$ ), коефицијент варијације ( $V$ ), интервал варијације ( $I$ ), коефицијент асиметрије ( $\alpha_3$ ), коефицијент спљоштености ( $\alpha_4$ ), минимална ( $x_{\min}$ ) и максимална вредност ( $x_{\max}$ ).

Применом Шапиро-Вилковог (Shapiro-Wilk) теста испитана је нормалност расподеле за сваки појединачни сет података [185], а Грабсовим (Grubbs) тестом је испитано постојање нестандартних екстремних вредности [186]. У циљу унапређења резултата, пре спровођења корелационе анализе, РСА, НСА и геостатистичке анализе, извршена је Бокс-Коксова (Box-Cox) трансформација сетова улазних података за које је Шапиро-Вилков тест показао расподелу која одступа од нормалне [187, 188]. Ако је  $X$  позитивна случајна променљива, након спровођења ове трансформације добија се променљива  $Y$  која је дефинисана изразом:

$$Y = \begin{cases} \frac{X^\lambda - 1}{\lambda}, & \lambda \neq 0 \\ \ln \lambda, & \lambda = 0 \end{cases} \quad (3.28)$$

где за повољно изабрану вредност  $\lambda$ , трансформисана променљива има приближно нормалну расподелу.

### 3.6.1 Корелациона анализа

Корелација између физичкохемијских између испитиваних величина, тј. физичкохемијских карактеристика земљишта, концентрације тешких метала и специфичне активности радионуклида је анализирана преко Пирсоновог коефицијента линеарне корелације,  $r$ , као мере јачине и смера повезаности између две променљиве величине. Коефицијент  $r$  може имати вредност од -1 до 1. Предзнак показује да ли је корелација позитивна или негативна, док апсолутна вредност коефицијента показује јачину везе. Када је  $|r| = 1$ , постоји потпуна линеарна корелација, а за  $r = 0$  корелације између варијабли нема.

### 3.6.2 Једнофакторска анализа варијансе

Утицај дубине узорковања ( $d$ ), растојања профила од ТЕНТ А ( $l$ ) и правца (стране света) у коме се тачка узорковања налази у односу на ТЕНТ А (категоријске независне променљиве) на расподелу тешких метала и природних радионуклида (зависне променљиве) на истраживаном простору испитан је применом једнофакторске анализе варијансе (енг. *one-way analysis of variance*, ANOVA).

Једнофакторска ANOVA пореди варијанску између и унутар група путем омнибус  $F$  теста, који се изражава преко  $F$  фактора чија је вредност количник ове две варијансе. Што је вредност  $F$  фактора већа, већа је и варијабилност зависне величине између група него унутар сваке групе [131]. Статистички значајне разлике средњих вредности исказане преко  $F$  фактора тестираних зависних варијабли су раздвојене на нивоу  $p = 0,05$ . Као показатељ величине утицаја независне на зависну променљиву примењен је ета квадрат ( $\eta^2$ ) који представља количник збира квадрата одступања резултата од њихове средње вредности између група и укупног збира квадрата одступања (збир квадрата одступања резултата од средње вредности између и унутар група). Значење  $\eta^2$  је аналогно коефицијенту линеарне детерминације. Како статистички значајан  $F$  фактор показује само постојање разлике између средње вредности између анализираних група, а не и које су групе међусобно различите, примењен је накнадни Тукејев (Tukey) тест „заиста значајне различитости“ (енг. *honest significant difference*, HSD).

**Табела 3.5** Групе узорака земљишта за поређење применом једнофакторске ANOVA

Независна променљива	Група	Профили
Дубина	$d_{10}, d_{20}, d_{30}, d_{40}, d_{50}$	Сви профили
Растојање	1 km	E01, SE01, S01, SW01, W01
	2 km	E02, SE02, S02, SW02, W02
	4 km	E04, SE04, S04, SW04, W04
	6 km	E06, SE06, S06, SW06, W06
	8 km	E08, SE08, S08, SW08, W08
	10 km	E10, SE10, S10, SW10, W10
Правац	Исток (E)	E01, E02, E04, E06, E08, E10
	Југоисток (SE)	SE01, SE02, SE04, SE06, SE08, SE10
	Југ (S)	S01, S02, S04, S06, S08, S10
	Југозапад (SW)	SW01, SW02, SW04, SW06, SW08, SW10
	Запад (W)	W01, W02, W04, W06, W08, W10

Узорци земљишта су према локацији узорковања (слика 3.4) подељени у групе у зависности од тога утицај које независне променљиве је испитиван и представљене су табелом 3.5 (стр. 77).

### 3.6.3 Анализа главних компонената

Анализа главних компонената је извршена у циљу откривања корелација које нису евидентне из резултата линеарне корелационе анализе и идентификације порекла и извора тешких метала и радионуклида у земљишту истраживаног простора. PCA је спроведена да два скупа оригиналних променљивих које су чиниле дубина узорковања и физичкохемијске карактеристике земљишта –  $pH(KCl)$ ,  $EC(25^{\circ}C)$ ,  $c(ТОС)$ ,  $c(CaCO_3)$ ,  $\rho_p$ , удео гранулометријских фракција земљишта (глина, прах, песак), и у:

- првом скупу: специфичне активности радионуклида ( $^{40}K$ ,  $^{226}Ra$ ,  $^{232}Th$ ,  $^{137}Cs$ ),
- другом скупу: концентрације анализираних тешких метала (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

Избор броја  $PC$  је извршен на основу Кајзеровог критеријума, а провера путем паралелне анализе [189]. Интерпретација изабраних  $PC$  је извршена након  $varimax$  ротације.

### 3.6.4 Хијерархијска анализа груписања

За идентификацију образаца природног груписања променљивих, тј специфичних активности радионуклида, концентрација тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта у групе на бази сличности између узорака примењена је НСА.

У НСА је коришћено потпуно повезивање као метод груписања у кластере, а за меру сличности је узет Пирсонов коефицијент корелације. Како су вредности анализираних променљивих имале након Бокс-Коксове трансформације веома широк опсег вредности, пре спровођења НСА извршено је и рескалирање њихових вредности од 0 до 1.

### 3.6.5 Геостатистичка анализа

У сврху геостатистичке анализе и мапирања просторне и вертикалне дистрибуције испитиваних тешких метала и радионуклида коришћени су алати рачунарских програма ГИС: GS+ Version 10, Surfer 12 и Voxler 3 [152, 190, 191]. Примењена је техника обичног кригинга. У циљу компарације измерене (стварне) и предвиђене концентрације тешких метала и специфичне концентрације радионуклида коришћена је унакрсна валидација. У циљу избора најбољег теоријског модела семивариограма (сферног, експоненцијалног, Гаусовог и линеарног) за предикцију вредности на локацијама на којима није извршено узорковање софтвером GS+ Version 10 су израчунати коефицијент детерминације ( $r^2$ ) и резидуална сума квадрата (енг. *residual sum of squares*, *RSS*). Коефицијент детерминације представља пропорцију заједничког варијабилитета између измерених вредности и вредности добијених унакрсном валидацијом. Резидуална сума квадрата даје податак о мери у којој одређени модел вариограма одговара стварним подацима и израчунава се применом једначине [152]:

$$RSS = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [z(x_i) - \hat{z}(x_i)]^2 \quad (3.29)$$

где је  $z(x_i)$  позната вредност специфичне активности радионуклида или концентрације тешког метала на локацији ( $x_i$ ),  $\hat{z}(x_i)$  процењена вредност исте величине на тој локацији, а  $N$  број познатих вредности (локација). Што је вредност *RSS* мања, изабрани модел теоријског вариограма боље одговара експерименталним подацима. Параметри теоријског модела су одређивани на начин да за одређени теоријски модел обезбеђују најмању могућу вредност *RSS*.



## 4 РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1 ФИЗИЧКОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ ЗЕМЉИШТА ИСПИТИВАНОГ ПРОСТОРА

Дескриптивна статистика анализираних физичкохемијских карактеристика земљишта по слојевима и за укупни број узорака, као и коефицијент Бокс-Коксове трансформације ( $\lambda$ ) је приказана у табели 4.1.

Вредност рН у  $H_2O$  се кретала у опсегу од 5,50 до 8,75, са средњом вредношћу 7,29, што значи да је највећи део узорака (127 од 150) био неутралан до умерено алкалан [37].

Вредности рН(KCl) су биле у опсегу од 4,09 до 7,27. Примарни циљ мерења рН(KCl) је био провера постојања размењивог Al. У општем случају, у земљишном раствору се могу очекивати значајне количине Al уколико је рН(KCl) < 5,2. У супротном, Al јон није измењив због хидролизе, полимеризације и преципитације [36]. Ако је пак, рН(KCl) значајно мање од 5, скоро целокупна киселост земљишта потиче од јона Al [45]. У овом истраживању је вредност рН(KCl) < 5,2 измерена у пет профила (17 узорака) (S08:  $d_{20,30,40}$ ; SE08:  $d_{30,50}$ ; SE10:  $d_{40,50}$ ; W08 и W10:  $d_{10-50}$ ). У свим узорцима земљишта је вредност рН(KCl) била мања од рН( $H_2O$ ) што је индиција постојања укупног негативног наелектрисања (капацитет размене катјона) у земљишту [36]. Максималне вредности за обе врсте рН су нађене у слојевима на дубинама 40 cm и 50 cm.

На основу вредности  $EC(25\text{ }^\circ C)$ , сви узорци су окарактерисани као неслани. Највиша средња вредност  $EC(25\text{ }^\circ C)$  је забележена за површинске узорке земљишта ( $d_{10}$ ), док је најнижа измерена за слојеве  $d_{40}$ .

Средња вредност укупног органског угљеника је варијала од 1,13 % у најдубљим слојевима ( $d_{50}$ ) до 2,12 % у слоју  $d_{10}$ , у највећем броју профила је уочљив опадајући тренд са дубином узорковања.

Садржај карбоната значајно варира између тачака, па се може уочити велика разлика између средњих вредности и медијана за све слојеве профила. То је последица изразито високих вредности карбоната у неким профилима, посебно

E01, E06, SE04 и W06 где су измерене  $c(\text{CaCO}_3) > 10\%$ . Због овога је медијана боља мера централне тенденције. Распон вредности медијане је био од 2,54 % за слој  $d_{40}$  до 3,77 % за слој  $d_{10}$ .

Према густини земљишта узорци су били врло слични. Вредности  $\rho_b$  and  $\rho_p$  углавном расту са дужином узорковања. Средње вредности  $\rho_b$  и  $\rho_p$  за све узорке су биле  $1,33 \text{ g cm}^{-3}$  и  $2,39 \text{ g cm}^{-3}$ , респективно.

Гранулометријска анализа земљишта је открила да је најзаступљенија фракција земљишта био прах чије су се вредности налазиле у опсегу 3,6 % до 81,1 % и средњом вредношћу 55,1 %. Средње вредности удела глине и песка у земљишту су биле 24,7 % и 20,2 %, редом. Механичка фракција песка је показала највећу варијабилност (2,3 % до 95,1 %). Текстуриране класе земљишта су одређене на основу USDA текстурирног дијаграма [43]. Узорци земљишта су припадали следећим текстурираним класама (број узорака је наведен у заградама): прашкаста глинаста иловача (43), прашкаста глинуша (5), прашкаста иловача (68), песковита глина (1), глинуша (1), глинаста иловача (8), иловача (14), песковита глиноваста иловача (5), песковита иловача (3) и пескуша (2).

**Табела 4.1** Дескриптивна статистика анализираних физичкохемијских карактеристика земљишта ( $n$  – број узорака)

Параметар ( $x$ )	Слој	$n$	$\bar{x}$	$M_e$	$M_0$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$x_{\min}$	$x_{\max}$	$\lambda$
pH(H <sub>2</sub> O)	$d_{10}$	30	7,23	7,43	6,76	0,57	7,88	-0,93	0,52	2,36	5,64	8,00	3,2
	$d_{20}$	30	7,28	7,50	8,03	0,72	9,89	-1,07	0,55	2,58	5,50	8,08	3,5
	$d_{30}$	30	7,29	7,38	8,16	0,74	10,15	-0,85	0,03	2,78	5,52	8,30	2,8
	$d_{40}$	30	7,32	7,49	7,93	0,78	10,66	-0,78	0,19	3,22	5,53	8,75	2,1
	$d_{50}$	30	7,31	7,54	7,22	0,76	10,40	-0,57	-0,45	2,95	5,80	8,75	2,0
	$d_{10-50}$	150	7,29	7,44	7,22	0,71	9,74	-0,77	0,01	3,25	5,50	8,75	2,3
pH(KCl)	$d_{10}$	30	6,15	6,36	6,23	0,67	10,89	-1,45	2,27	3,03	4,11	7,14	3,5
	$d_{20}$	30	6,15	6,43	6,38	0,77	12,52	-1,42	1,37	2,92	4,09	7,01	4,8
	$d_{30}$	30	6,13	6,45	6,50	0,80	13,05	-1,14	0,34	2,88	4,17	7,05	4,1
	$d_{40}$	30	6,15	6,46	6,03	0,79	12,85	-1,02	0,39	3,02	4,23	7,25	2,9
	$d_{50}$	30	6,16	6,39	7,27	0,77	12,50	-0,85	0,19	2,97	4,30	7,27	2,5
	$d_{10-50}$	150	6,15	6,42	6,3	0,75	12,20	-1,11	0,55	3,18	4,09	7,27	3,3
EC(25 °C)/ $\mu\text{S cm}^{-1}$	$d_{10}$	30	220,9	220,9	46,4	104,4	47,26	0,40	0,07	411,6	46,4	458,0	0,8
	$d_{20}$	30	186,1	179,7	54,1	81,1	43,58	1,02	2,97	400,0	54,1	454,1	0,8
	$d_{30}$	30	166,7	162,0	32,8	87,0	52,19	1,06	2,04	403,3	32,8	436,1	0,6
	$d_{40}$	30	163,3	161,2	41,8	93,9	57,50	1,52	3,07	395,3	41,8	437,1	0,5
	$d_{50}$	30	184,3	155,3	41,8	112,3	60,93	1,28	1,27	447,2	41,8	489,0	0,4
	$d_{10-50}$	150	184,3	174,1	41,8	97,3	52,79	1,02	1,12	456,2	32,8	489,0	0,5

Параметар ( $x$ )	Слој	$n$	$\bar{x}$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$x_{\min}$	$x_{\max}$	$\lambda$
Табела 4.1, <i>наставак</i>													
$c(\text{TOC})/\%$	$d_{10}$	30	2,1	2,0	1,8	1,2	57,14	1,20	2,94	5,9	0,1	6,0	0,3
	$d_{20}$	30	1,7	1,5	1,3	1,1	64,71	1,59	2,87	4,8	0,0	4,8	-0,1
	$d_{30}$	30	1,4	1,2	1,0	1,0	71,43	1,25	2,70	4,5	0,0	4,5	0,1
	$d_{40}$	30	1,2	1,0	0,8	0,9	75,00	2,15	7,38	4,7	0,0	4,7	-0,2
	$d_{50}$	30	1,1	0,9	0,0	1,0	90,91	2,62	9,50	5,2	0,0	5,2	0,3
	$d_{10-50}$	150	1,5	1,3	0,0	1,1	73,33	1,55	3,23	6,0	0,0	6,0	-0,1
$c(\text{CaCO}_3)/\%$	$d_{10}$	30	4,8	3,8	0,3	3,7	77,08	0,85	-0,33	12,8	0,3	13,1	0
	$d_{20}$	30	4,5	3,1	0,3	3,6	80,00	1,03	0,16	13,1	0,3	13,5	-0,1
	$d_{30}$	30	5,2	3,1	2,1	4,7	90,38	1,02	-0,15	16,8	0,3	17,1	-0,2
	$d_{40}$	30	5,2	2,5	2,0	4,8	92,31	1,15	0,38	17,9	0,3	18,2	-0,3
	$d_{50}$	30	5,0	2,6	0,4	4,8	96,00	1,27	0,56	17,9	0,4	18,2	-0,4
	$d_{10-50}$	150	4,9	3,0	1,4	4,3	87,76	1,11	0,31	17,9	0,3	18,2	-0,2
$\rho_b/\text{g cm}^{-3}$	$d_{10}$	30	1,26	1,29	1,30	0,10	7,94	-0,71	-0,69	0,32	1,06	1,38	8,6
	$d_{20}$	30	1,32	1,35	1,36	0,09	6,82	-1,02	0,29	0,35	1,11	1,46	7,8
	$d_{30}$	30	1,34	1,36	1,37	0,09	6,72	-0,52	1,96	0,46	1,12	1,58	2,3
	$d_{40}$	30	1,36	1,37	1,38	0,08	5,88	0,46	1,69	0,39	1,20	1,59	-0,5
	$d_{50}$	30	1,37	1,38	1,39	0,11	8,03	0,26	2,17	0,56	1,11	1,67	-2,4
	$d_{10-50}$	150	1,33	1,35	1,36	0,10	7,52	-0,29	1,34	0,61	1,06	1,67	1,7

Параметар ( $x$ )	Слој	$n$	$\bar{x}$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$x_{\min}$	$x_{\max}$	$\lambda$
Табела 4.1, <i>наставак</i>													
$\rho_p/\text{g cm}^{-3}$	$d_{10}$	30	2,27	2,41	2,48	0,46	20,26	-2,41	5,10	1,92	0,83	2,75	6,4
	$d_{20}$	30	2,36	2,43	2,38	0,37	15,68	-3,23	10,19	1,59	1,02	2,61	10,7
	$d_{30}$	30	2,40	2,50	2,36	0,37	15,42	-3,02	9,36	1,69	1,01	2,70	10,0
	$d_{40}$	30	2,45	2,49	2,50	0,21	8,57	-3,55	15,97	1,22	1,46	2,68	7,1
	$d_{50}$	30	2,46	2,53	2,52	0,34	13,82	-2,92	8,96	1,59	1,20	2,79	7,9
	$d_{10-50}$	150	2,39	2,48	2,38	0,36	15,06	-2,93	8,44	1,96	0,83	2,79	7,7
Песак, %	$d_{10}$	30	19,4	13,3	2,5	13,9	71,65	0,52	-1,08	44,6	2,5	47,1	0,3
	$d_{20}$	30	19,7	13,2	2,4	16,0	81,22	0,83	-0,49	53,1	2,4	55,5	0,2
	$d_{30}$	30	21,1	14,3	16,5	19,4	91,94	1,31	1,54	78,0	2,3	80,3	0,2
	$d_{40}$	30	20,1	9,6	6,5	20,6	102,49	1,89	4,68	92,3	2,3	94,6	0,1
	$d_{50}$	30	20,6	12,7	4,9	20,7	100,49	1,87	4,47	92,7	2,4	95,1	0,1
	$d_{10-50}$	150	20,2	12,9	3,1	18,1	89,60	1,50	2,96	92,8	2,3	95,1	0,2
Прах, %	$d_{10}$	30	57,0	57,3	18,3	14,2	24,91	-0,81	1,09	61,9	18,3	80,2	1,6
	$d_{20}$	30	55,6	58,8	52,1	15,7	28,24	-0,77	0,27	60,8	19,9	80,7	1,6
	$d_{30}$	30	54,5	55,8	52,4	17,8	32,66	-0,97	0,74	74,0	7,1	81,1	2,0
	$d_{40}$	30	54,9	56,0	3,7	17,3	31,51	-1,21	1,78	77,2	3,7	80,9	2,1
	$d_{50}$	30	53,5	55,7	61,3	17,8	33,27	-1,17	1,58	77,0	3,6	80,6	2,0
	$d_{10-50}$	150	55,1	56,4	52,4	16,4	29,76	-1,01	1,04	77,5	3,6	81,1	2,0

Параметар ( $x$ )	Слој	$n$	$\bar{x}$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$x_{\min}$	$x_{\max}$	$\lambda$
Табела 4.1, наставак													
Глина, %	$d_{10}$	30	23,6	24,5	11,8	7,2	30,51	0,30	-0,22	27,5	11,8	39,3	0,8
	$d_{20}$	30	24,7	25,1	25,6	8,3	33,60	0,11	-0,22	35,7	6,9	42,6	0,9
	$d_{30}$	30	24,5	24,4	26,8	8,6	35,10	0,22	-0,48	35,2	7,3	42,5	0,8
	$d_{40}$	30	24,9	25,5	1,7	9,3	37,35	-0,24	0,13	41,2	1,7	42,9	1,2
	$d_{50}$	30	25,9	26,6	1,3	10,1	39,00	-0,26	-0,02	42,5	1,3	43,8	1,2
	$d_{10-50}$	150	24,7	25,1	25,2	8,7	35,22	0,01	-0,19	42,5	1,3	43,8	–

## 4.2 РАДИОНУКЛИДИ У ЗЕМЉИШТУ ИСТРАЖИВАНОГ ПРОСТОРА

Дескриптивна статистика специфичних активности анализираних природних и вештачких радионуклида у земљишту у различитим дубинама профила и за укупни број узорака је приказана у табели 4.2. Иако се повећање садржаја радиоцезијума у земљишту не доводи у везу са сагоревањем фосилних горива, специфична активност  $^{137}\text{Cs}$  је мерена у сврху индикације промена у земљишту и поремећаја профила у протеклих неколико деценија [77, 85, 89].

Специфичне активности природних радионуклида су биле у опсезима од 12,7 до 52,4  $\text{Bq kg}^{-1}$  са средњом вредношћу 31,3  $\text{Bq kg}^{-1}$  за  $^{226}\text{Ra}$ , од 13,5 до 55,0  $\text{Bq kg}^{-1}$  са средњом вредношћу 32,8  $\text{Bq kg}^{-1}$  за  $^{232}\text{Th}$  и од 319 до 862  $\text{Bq kg}^{-1}$  са средњом вредношћу 577  $\text{Bq kg}^{-1}$  за  $^{40}\text{K}$ . Средња вредност  $A_s(^{137}\text{Cs})$  је била 13,1  $\text{Bq kg}^{-1}$ , а вредности су биле у опсегу од 0,1 до 41,4  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Измерене специфичне активности природних радионуклида у овом истраживању се нису значајно разликовале од вредности које су публиковане у две скорашње студије које су спроведене на истом истраживаном простору [18, 192]. Такође, измерене вредности специфичних активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  одговарају светском и европском просеку (табела 2.1), док је  $A_s(^{40}\text{K})$  у земљишту истраживаног простора видно већа у односу на ове вредности [6]. Опсег вредности  $A_s(^{137}\text{Cs})$  је сличан вредностима нађеним за Београд, друге локације у Србији, као и европске земље које се налазе на сличној географској ширини, а које су биле изложене облаку радиоактивних ефлуената након нуклеарног акцидента у Чернобиљу [19, 193–195]. Истраживање које се бавило испитивањем специфичних активности  $^{137}\text{Cs}$  у узорцима земљишта до 10 cm дубине сакупљеног на територији града Београда показало је да  $A_s(^{137}\text{Cs})$  варира у опсегу од 3,0  $\text{Bq kg}^{-1}$  до 87  $\text{Bq kg}^{-1}$  са средњом вредношћу 23  $\text{Bq kg}^{-1}$  [193]. Средња вредност  $A_s(^{137}\text{Cs})$  од 19  $\text{Bq kg}^{-1}$  је забележена у студији групе аутора која је проучавала земљиште узорковано до дубине 50 cm са територије Београда [19].

Специфична активност  $^{226}\text{Ra}$  је била већа од специфичне активности  $^{232}\text{Th}$  у само 50 узорака из 19 профила, и то у оним узорцима за које је средња вредност  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $c(\text{CaCO}_3)$  и механичке фракције песка била знатно већа него у осталим узорцима, што упућује на закључак да је алканост земљишта услед веће присутности карбоната фаворизује акумулацију  $^{226}\text{Ra}$  у поређењу са  $^{232}\text{Th}$ . У

укупном броју узорака земљишта,  $^{40}\text{K}$  је приказао најмању варијабилност са вредношћу коефицијента варијације ( $V$ ) 18,06 %, док је вредност овог коефицијента за  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  имала блиске вредности и износила је 24,85 % и 26,03 %, респективно. Вредност  $V$  за  $A_s(^{137}\text{Cs})$  је износила 72,23 %, што јасно указује на његово антропогено порекло. Велике вредности  $\sigma$  и  $V$  у површинском слоју профила јесу последица велике просторне варијабилности  $^{137}\text{Cs}$  услед нехомогене депозиције у истраживаном простору након чернобиљског инцидента. Повећање вредности  $V$  са дужином сведочи о различитим брзинама дифузије депонованог  $^{137}\text{Cs}$  у земљишту услед различитих особина земљишта и различитих почетних површинских активности депонованог  $^{137}\text{Cs}$  [196].

Специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  у анализираним узорцима земљишта су биле мање од њихових вредности у летећем пепелу пореклом из ТЕНТ (120 и  $72 \text{ Bq kg}^{-1}$ ), док је средња вредност  $A_s(^{40}\text{K})$  нађена у земљишту била значајно већа него у летећем пепелу ( $360 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) [197]. Средње вредности  $A_s$  природних радионуклида у околини ТЕНТ А су биле сличне вредностима за  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{40}\text{K}$  за читаву територију Републике Србије, а које су износиле  $32,8 \text{ Bq kg}^{-1}$ ,  $37,8 \text{ Bq kg}^{-1}$  и  $550 \text{ Bq kg}^{-1}$ , респективно [198]. Такође,  $A_s$  природних радионуклида око ТЕНТ А су биле упоредиве са вредностима измереним за регионе у Србији у којима не постоје ТЕ. У пољопривредном земљишту западне Србије [199] су нађене значајно веће вредности специфичних активности  $^{232}\text{Th}$  и ниже вредности за  $^{40}\text{K}$ , што је вероватно последица састава примарног стенског материјала [198].

Компаративни литературни подаци (табела 4.3) за земљишта која окружују ТЕ широм света показују веће вредности  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  од оних утврђеним овим истраживањем за ТЕ у Кини [97–99], Индији [94], Малезији [64] и Бразилу [92]. Слични резултати су публиковани за земљиште у околини ТЕ на тлу Европе – Пољској [82], Турској [69, 84], Шпанији [90, 91], Грчкој [59, 85], са изузетком Мађарске [81] где су измерене значајно веће специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$ .



**Табела 4.2** Дескриптивна статистика специфичних активности ( $A_s$ ) испитиваних природних и вештачких радионуклида ( $n$  – број узорака)

$A_s/\text{Bq kg}^{-1}$	Слој	$n$	$\bar{A}_s$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$A_s^{\min}$	$A_s^{\max}$	$\lambda$
$^{40}\text{K}$	$d_{10}$	30	598	590	372	98	16,43	0,38	0,47	461	372	833	0,8
	$d_{20}$	30	579	578	325	103	17,74	0,07	0,60	479	325	804	1,2
	$d_{30}$	30	568	547	319	112	19,68	0,65	1,42	542	319	861	1,0
	$d_{40}$	30	566	560	331	102	18,03	0,79	2,23	531	331	862	0,8
	$d_{50}$	30	573	549	335	109	19,07	0,40	0,19	478	335	814	0,8
	$d_{10-50}$	150	577	563	319	104	18,06	0,42	0,63	543	319	862	0,8
$^{226}\text{Ra}$	$d_{10}$	30	32,0	30,1	29,6	7,8	24,35	0,45	-0,07	30,0	19,0	49,0	0,7
	$d_{20}$	30	31,0	31,2	18,3	7,6	24,39	0,44	0,67	32,7	18,3	51,0	0,8
	$d_{30}$	30	31,5	31,5	16,0	7,7	24,38	0,24	0,68	35,6	16,0	51,7	0,9
	$d_{40}$	30	30,7	31,1	12,7	8,0	26,17	0,30	1,13	39,6	12,7	52,4	0,9
	$d_{50}$	30	31,1	30,0	28,0	8,2	26,43	0,33	1,05	39,4	12,9	52,3	0,8
	$d_{10-50}$	150	31,3	31,0	28,0	7,8	24,85	0,33	0,48	39,6	12,7	52,4	0,8
$^{232}\text{Th}$	$d_{10}$	30	33,7	33,1	14,3	8,6	25,58	0,02	0,55	40,7	14,3	55,0	1,0
	$d_{20}$	30	32,6	32,3	13,5	8,2	25,23	-0,19	0,21	35,0	13,5	48,6	1,1
	$d_{30}$	30	32,5	32,6	32,6	8,6	26,60	-0,44	-0,13	34,4	13,5	47,9	1,4
	$d_{40}$	30	32,5	33,4	13,7	8,9	27,53	-0,39	-0,15	34,5	13,7	48,2	1,3
	$d_{50}$	30	32,9	32,5	14,9	8,8	26,74	-0,22	-0,45	33,1	14,9	48,0	1,2
	$d_{10-50}$	150	32,8	32,6	18,2	8,5	26,03	-0,24	-0,13	41,5	13,5	55,0	–

$A_s/\text{Bq kg}^{-1}$	Слој	$n$	$\bar{A}_s$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$A_s^{\min}$	$A_s^{\max}$	$\lambda$
Табела 4.2, наставак													
$^{137}\text{Cs}$	$d_{10}$	30	17,6	17,3	7,2	7,7	43,93	0,74	-0,27	26,5	7,2	33,7	0,4
	$d_{20}$	30	17,6	16,0	7,2	8,3	47,44	0,95	0,67	33,9	7,2	41,1	0,5
	$d_{30}$	30	13,6	10,9	10,8	9,4	69,02	0,91	0,51	37,9	1,4	39,3	0,4
	$d_{40}$	30	10,0	7,2	0,4	9,1	90,53	1,34	1,58	35,8	0,4	36,2	0,3
	$d_{50}$	30	6,7	4,6	0,1	8,2	121,53	2,26	5,22	35,7	0,1	35,8	-0,2
	$d_{10-50}$	150	13,1	11,0	0,6	9,5	72,23	0,78	0,02	40,9	0,1	41,1	0,5

**Табела 4.3** Средње вредности и опсези (у загради) специфичних активности ( $A_s$ ) природних радионуклида у земљишту око ТЕ у свету

Држава, ТЕ	$A_s(^{40}\text{K})/\text{Bq kg}^{-1}$	$A_s(^{226}\text{Ra})/\text{Bq kg}^{-1}$	$A_s(^{232}\text{Th})/\text{Bq kg}^{-1}$
Кина, Ваџао [97]	734 (640–999)	36,1 (27,6–48,8)	51,1 (44,4–61,4)
Кина, Ваоџи II [98]	751 (726–777)	40,3 (31,2–46,8)	59,6 (50,6–65,3)
Кина, Маван [99]	1269 (101–2168)	204 (72–358)	265 (118–432)
Индија, Kolaghat [94]	1492 (367–3164)	112 (45,9–203)	105 (33,1–194)
Малезија, S. S. A. Aziz [64]	289 (164–415)	65,3 (31,2–153)	50,1 (11,8–83,7)
Бразил, Figueria [92]	< 59–412	15–270	< 8–55
Пољска, Lodz [82]	311 (222–434)	15,5 (8,8–22,6)	14,7 (9,0–20,8)
Турска, Cayirhan [69]	372	28,2	25,9
Турска, Yatagan [84]	455	32	37
Турска, Yenikoy, Кемеркоу [84]	365	42	32
Шпанија, Velilla del Rio Carrión [90]	445 (97–790)	38,7 (13–67)	42,9 (16–68)
Грчка, Ptolemais [59]	496 (404–571)	27 (20–39)	36 (26–45)
Грчка, Megalopolis [85]	337 (228–412)	45,0 (21–125)	32,5 (24,5–40,2)
Мађарска, Ајка [81]	337 (146–596)	129 (15,7–883)	26,9 (11,6–43)

#### 4.2.1 Корелација радионуклида и физичкохемијских карактеристика земљишта

Корелације између специфичних активности радионуклида и физичкохемијских карактеристика земљишта, изражене кроз вредност Пирсоновог коефицијента корелације,  $r$ , су приказане у табели 4.4.

Корелациона анализа је потврдила да радиоактивност земљишта расте са смањењем пречника величине честица земљишта и повећањем односа између површине и запремине честица, што је запажено и у другим истраживањима [20, 21].

**Табела 4.4** Пирсонов коефицијент корелације између физичкохемијских карактеристика земљишта и специфичних активности радионуклида

Параметар	$A_s(^{40}\text{K})$	$A_s(^{226}\text{Ra})$	$A_s(^{232}\text{Th})$	$A_s(^{137}\text{Cs})$
pH(H <sub>2</sub> O)	0,04	-0,41**	-0,50**	-0,05
pH(KCl)	0,01	-0,41**	-0,52**	0,07
EC(25°C)	0,10	-0,30**	-0,38**	0,21*
c(TOC)	0,04	0,15	0,13	0,41**
c(CaCO <sub>3</sub> )	-0,04	-0,26**	-0,34**	0,08
$\rho_b$	-0,21*	-0,39**	-0,31**	-0,49**
$\rho_p$	-0,15	-0,31**	-0,29**	-0,28**
Песак	-0,17*	-0,56**	-0,70**	0,13
Прах	0,17*	0,54**	0,63**	0,07
Глина	0,26**	0,00	0,12	-0,19*
$A_s(^{40}\text{K})$	1			
$A_s(^{226}\text{Ra})$	0,04	1		
$A_s(^{232}\text{Th})$	0,10	0,89**	1	
$A_s(^{137}\text{Cs})$	0,42**	0,18*	0,12	1

Корелација је статистички значајна на нивоу 0,05 (\*) и 0,01 (\*\*).

Корелација између  $A_s(^{40}\text{K})$  и фракције глине сугерише да је активност калијума претежно везана за честице глине [85]. Узимајућу у обзир позитивне и статистички значајне вредности корелационог коефицијента  $A_s$  природних радионуклида са механичком фракцијом праха и негативне са песком, очигледно је да је садржај природних радионуклида најобилнији у финим фракцијама земљишта [18, 21, 22, 192]. Овај налаз је додатно подржан статистички значајном негативном вредношћу  $r$  између природних радионуклида са густином сувог земљишта и негативном корелацијом између  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  са густином чврсте фазе земљишта.

Недостатак значајне корелације између TOC и специфичних активности  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  указује на асоцијацију природних радионуклида са минералном фракцијом земљишта [18–20].

Специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  се налазе у инверзној и статистички значајној вези са  $c(\text{CaCO}_3)$ ,  $\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{pH}(\text{KCl})$ ,  $EC(25^\circ\text{C})$ , што је у сагласју са подацима доступним у литератури [19, 20, 192]. На основу ових резултата се чини да постоји тенденција  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  да се акумулирају у слојевима из којих су излужени карбонати [22]. Иако специфичне активности природних радионуклида нису биле статистички значајно корелиране са укупним органским угљеником, утицај органске материје се може запазити кроз утицај на лужење карбоната. Декомпозицијом органске материје у горњим слојевим профила ослобађа се  $\text{CO}_2$  који промовише ниже вредности  $\text{pH}$  и креира средину са погодним условима за растварање карбоната. Растварање и даљи транспорт карбоната низ профил, доводи до повећања алкалности и специфичне електричне проводљивости земљишта. Упориште за ову хипотезу се може пронаћи у позитивним и статистички значајним корелацијама између  $c(\text{TOC})$  и  $c(\text{CaCO}_3)$  и  $c(\text{TOC})$  и  $EC(25^\circ\text{C})$ .

Према вредностима  $r$ , густина сувог земљишта, густина чврсте фазе земљишта и садржај органске материје су показали најснажнији утицај на расподелу  $^{137}\text{Cs}$  у земљишту, што је у складу са резултатима истраживања садржаја  $^{137}\text{Cs}$  у обрадивом и необрадивом земљишту медитеранских планинских екосистема у Шпанији [200]. Због великог капацитета измене катјона, органска материја је параметар земљишта који испољава велики утицај на ретенцију и миграцију радионуклида из радиоактивних падавина у земљишту. На корелацију укупних органских материја и  $^{137}\text{Cs}$  су указала бројна друга истраживања [20, 31, 200]. У овом истраживању није истановљена статистички значајна корелација између  $A_s(^{137}\text{Cs})$  и садржаја песка и праха, али је нађена слаба негативна повезаност са фракцијом глине. Ово је у сагласности са резултатима наведеног истраживања у Шпанији [200] и резултатима истраживања земљишта у околини ТЕНТ и југоисточне Србије [201], али је супротно резултатима извештеним у другим студијама [19, 196]. Разлог слабе негативне корелације са глином се може наћи у чињеници да органска материја може да модификује адсорпциона својства минерала глине у земљишту [195]. Присуство органских киселина из органске фракције земљишта може да доведе до повећања негативног наелектрисања земљишног колоида уз смањење позитивног наелектрисања [201].

Специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  су биле међусобно снажно позитивно корелиране, што указује на њихово заједничко порекло из минералне фракције земљишта, као што је и наглашено од стране неких аутора [23]. Непостојање статистички значајне корелације између ова два радионуклида и  $^{40}\text{K}$  може да рефлектује њихово порекло из различитих композиција примарног стенског материјала или њихово различито хемијско понашање у земљишту [21]. Статистички значајна и позитивна корелација је израчуната између  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{40}\text{K}$ . Ова два изотопа припадају истој групи алкалних метала, поседују слична хемијска својства и снажни су редукујући агенси. У земљишту имају слично геохемијско понашање, а апсорпција и јонска измена су доминантни механизми везивања ових изотопа за честице земљишта [202, 203].

#### 4.2.2 Дистрибуција радионуклида дуж профила земљишта

Дистрибуција радионуклида дуж профила земљишта (вертикална дистрибуција), тј. утицај дубине узорковања на расподелу радионуклида је испитан путем једнофакторске ANOVA, а резултати су презентовани табелом 4.5.

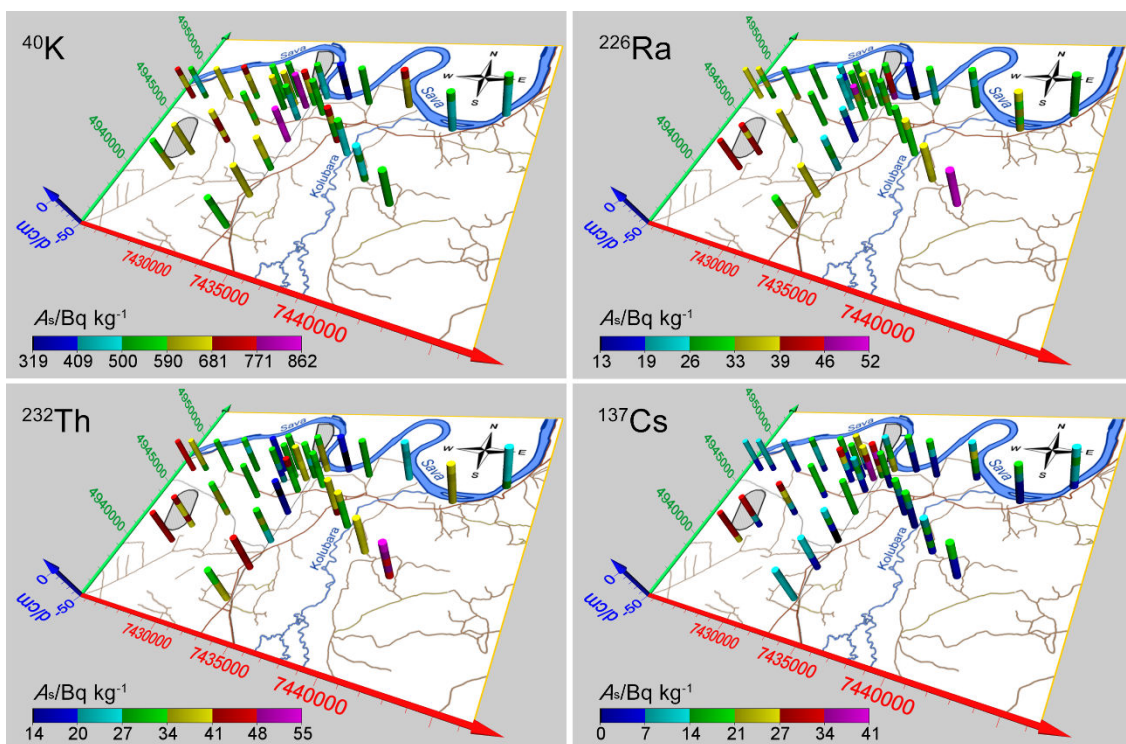
**Табела 4.5** Анализа варијансе специфичних активности радионуклида у зависности од дубине узорковања

Извор варијансе	Радионуклид	$F$	$p$	$\eta^2$
Дубина	$^{40}\text{K}$	0,451	0,771	0,012
	$^{226}\text{Ra}$	0,123	0,974	0,003
	$^{232}\text{Th}$	0,117	0,976	0,003
	$^{137}\text{Cs}$	9,268	0,000	0,204

Као што се из табеле 4.2 и слике 4.1 може приметити, природни радионуклиди су били уједначено распоређени дуж профила. Резултати ANOVA у табели 4.5 су то и потврдили, пошто није установљен статистички значајан ( $p < 0,05$ ) утицај дубине на специфичну активност радионуклида. Овај налаз је подударан са резултатима истраживања које се бавило проучавањем вертикалне дистрибуције радионуклида и тешких метала у профилима земљишта на подручју Београда, а који по типу земљишта одговарају типовима земљишта са

истраживаног простора у овом раду, у коме је такође установљена хомогена расподела природних радионуклида са дужином [19]. Одсуство значајног утицаја дубине узорковања имајући у виду да је истраживни простор пољопривредни регион, може бити последица периодичног мешања ораничних слојева (0–30 cm) [134].

Истраживањем миграције радионуклида у земљишту у околини ТЕ у Шпанији на различитим дубинама [91] нађена је хомогена дубинска расподела и није утврђен утицај ТЕ на вертикалну дистрибуцију радионуклида. Такође, проучавајући утицај ТЕ у истој земљи на повећање специфичне активности природних терестријалних радионуклида у профилима земљишта [89] установљена је униформна расподела са дужином, али је утврђено повећање специфичне активности у површинском слоју земљишта на растојању од 1 km од ТЕ. Слична истраживања на профилима земљишта резултовала су подударним налазима у Бразилу [92] и Кини [96].



**Слика 4.1** Расподела специфичних активности радионуклида у профилима земљишта са дужином на истраживаном простору

Иако не постоји статистички значајна корелација између дубине узорковања и специфичне активности природних радионуклида, приликом анализе средњих вредности  $A_s(^{40}\text{K})$  у различитим слојевима профила, ипак се могу уочити неки трендови. Највећа  $A_s(^{40}\text{K})$  је измерена у површинском слоју ( $d_{10}$ ), а пратећи  $A_s(^{40}\text{K})$  дубље кроз профил може се запазити опадајућа тенденција, све до најдубљег слоја ( $d_{50}$ ) у коме је  $A_s(^{40}\text{K})$  била већа него у слојевима  $d_{30}$  и  $d_{40}$ . Калијум може бити излужен из силикатних минерала, прећи у земљишни раствор, адсорбован на глинама и као резултат колоидног транспорта акумулиран у дубљим слојевима [204]. Осиромашење садржаја  $^{40}\text{K}$  у потповршинском слоју земљишта се може објаснити и апсорпцијом нутритијената од стране кореновог система биљака [205].

Специфична активност  $^{226}\text{Ra}$  је дуж профила имала сличне вредности. Просечна вертикална мобилност радијума у непоремећеним профилима земљишта износи око 0,005 cm годишње [206]. Бројна истраживања мобилности радијума у земљишту применом секвенцијалне екстракционе анализе су показала да више је од 50 % Ra везано за резидуалну фракцију земљишта, 15–30 % за оксиде Fe и Mn, 15 % за органску материју, 5 % за карбонате, а мање од 5 % се налази у размењивом облику [206]. Како је корелациона анализа показала значајну негативну корелацију између  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и садржаја карбоната и одсуство значајне корелације са органском материјом, униформна вертикална дистрибуција  $^{226}\text{Ra}$  се може објаснити снажном адсорпцијом бивалентног катјона Ra од стране Fe и Mn оксида и формирањем стабилних комплекса радијума [20].

Специфична активност  $^{232}\text{Th}$  дуж профила је била хомогена, што је у складу са чињеницом да је Th елемент мале геохемијске мобилности, мале растворљивости у води и има велику тенденцију сорпције и чврсто се веже за честице земљишта, па се његова повећана мобилност може очекивати само у екстремно киселим срединама [207].

Према резултатима ANOVA (табела 4.5) дубина узорковања је испољила статистички значајан утицај на расподелу антропогеног радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ . У већини профила је уочен опадајући тренд са дубином, а одступање од њега је нађено у профилима који су узети из непосредне околине ТЕ (E01, S01). Велики број истраживања је установио да се највеће  $A_s(^{137}\text{Cs})$  налазе у површинском слоју



земљишта, а да са порастом дубине  $A_s(^{137}\text{Cs})$  континуално опада [194, 195, 208, 209], при чему тип земљишта може да испољи знатан ефекат на овај тренд услед постојања великих пукотина, вегетације, различитог садржаја глине и органске материје [210]. Смањење  $A_s(^{137}\text{Cs})$  са порастом дубине земљишта је врло спор процес. Процена је да брзина миграције овог радионуклида кроз земљишни профил износи 0,1–1 cm годишње [193]. У неким профилима  $A_s(^{137}\text{Cs})$  је била већа у потповршинском ( $d_{20}$ ) него у површинском слоју (S02, S04, S06, S10, SE08, SW10, SW04, W01, W06, W10, E06, E10), што такође може бити последица механичког мешања слојева земљишта. То одговара налазима студије спроведене у Турској у урбаним и субурбаним подручјима у околини Истанбула, а где је нађено више образаца верикалне дистрибуције  $^{137}\text{Cs}$  [211]. Систематско испитивање радиоактивности животне средине у Србији у периоду од 1985. до 2015. године је показало да је у обрадивом земљишту (слојеви дубине од 0–5 cm и 5–15 cm)  $^{137}\text{Cs}$  равномерно распоређен, а да и у обрадивом и необрадивом земљишту садржај овог радионуклида може да буде већи у дубљим слојевима [212].

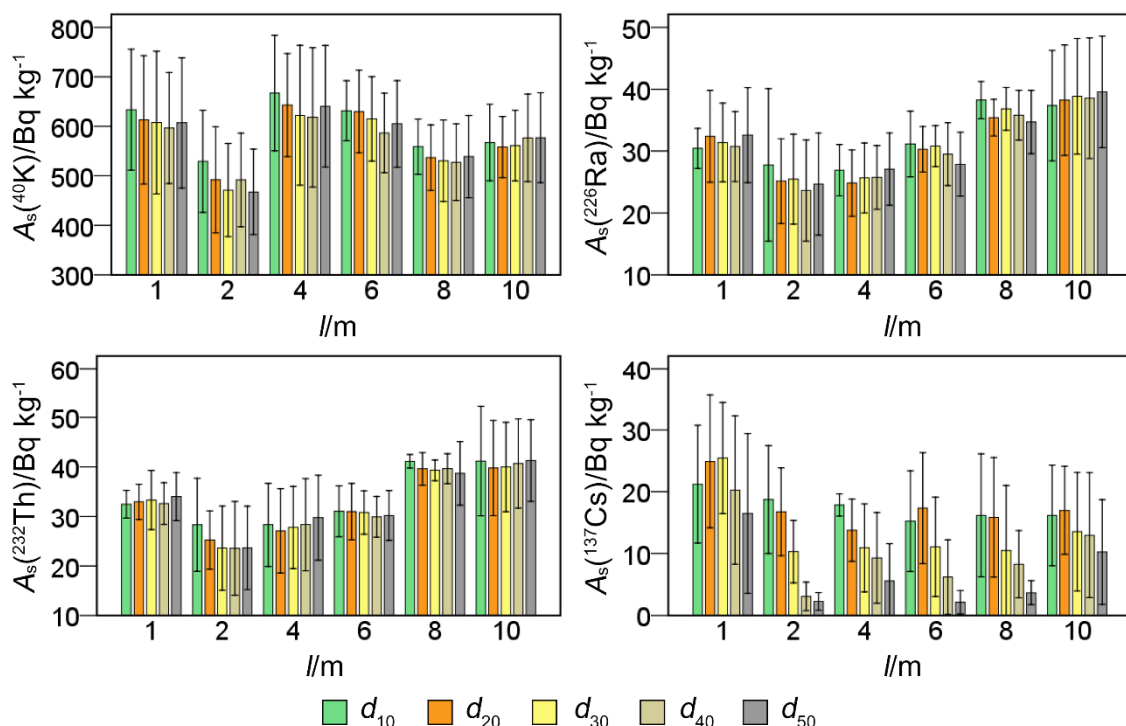
#### 4.2.3 Утицај правца и растојања од термоелектране на расподелу радионуклида

У циљу утврђивања утицаја правца (ради процене утицаја ветрова на дисперзију радионуклида) и растојања локација на којима је извршено узорковање профила у односу на ТЕНТ А, извршена је једнофакторска ANOVA са средњим вредностима  $A_s(^{40}\text{K})$ ,  $A_s(^{226}\text{Ra})$ ,  $A_s(^{232}\text{Th})$  и  $A_s(^{137}\text{Cs})$  сваког профила ( $d_{10-50}$ ), а резултати су презентовани у табели 4.6.

**Табела 4.6** Анализа варијансе специфичних активности радионуклида у профилима земљишта у зависности од растојања и положаја (правца) профила у односу на ТЕНТ А

Извор варијансе	Растојање			Правац		
	$F$	$p$	$\eta^2$	$F$	$p$	$\eta^2$
$^{40}\text{K}$	1,700	0,173	0,262	2,746	0,051	0,305
$^{226}\text{Ra}$	3,665	0,013	0,433	0,789	0,543	0,112
$^{232}\text{Th}$	4,513	0,005	0,485	0,881	0,490	0,124
$^{137}\text{Cs}$	2,339	0,073	0,328	1,642	0,195	0,208

Средње вредности  $A_s(^{40}\text{K})$ ,  $A_s(^{226}\text{Ra})$ ,  $A_s(^{232}\text{Th})$  и  $A_s(^{137}\text{Cs})$  на различитим дубинама у зависности од растојања од ТЕНТ А су приказане на слици 4.2.



**Слика 4.2** Средње вредности специфичне активности радионуклида у профилима земљишта по дубинама истраживаног простора у зависности од приближног растојања од ТЕНТ А

За све природне радионуклиде видљиво веће специфичне активности су измерене у профилма који су се налазили најближе ТЕ (око 1 km) него у профилма који су се налазили на растојању од око 2 km, где су измерене најмање вредности специфичне активности радионуклида. Овакво обогаћење радионуклидима у профилма земљишта позиционираним у најближем окружењу ТЕ може бити последица високе концентрације летећег пепела унутар круга ТЕ, као и угљене прашине која потиче од ускладиштеног у ТЕНТ А. Ово одговара резултатима о високим специфичним активностима природних радионуклида у зони пречника око 1 km од ТЕ у Индији [94]. Слични резултати су публиковани у студијама о утицају ТЕ на животну средину у Турској [69], Кини [96] и Бразилу [92], у којима су значајно веће специфичне активности измерене у земљишту које је узорковано на растојању 1 km од ТЕ него на растојањима од 3–4 km. Значајно повећање  $A_s$

природних радионуклида у површинском слоју земљишта је уочено у непосредној околини ТЕ у Пољској [82], Индији [94], Малезији [64] и Кини [97].

Највеће специфичне активности  $^{40}\text{K}$  су измерене у узорцима земљишта са локација које се налазе око 4 km и 6 km од ТЕНТ А. Како је овај појас истраживаног простора под утицајем пољопривредних активности, веће  $A_s(^{40}\text{K})$  могу бити последица примене калијумових минералних ђубрива [213]. Расподела  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  су биле веома сличне, што указује на њихово заједничко геолошко порекло или аналоган одговор на процесе у животној средини. Може се приметити постепени пораст специфичних активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  до  $l \approx 10$  km, тако да су највеће вредности измерене у свим слојевима на најудаљенијим локацијама (8 km и 10 km од ТЕНТ А). Резултати ANOVA (табела 4.6) показују постојање статистички значајне разлике између узорака са различитих растојања од ТЕ за средње вредности  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$ , са највећом величином утицаја ( $\eta^2$ ) 0,43 и 0,48, респективно. Овако гледано, могло би се закључити да су гасовити продукти сагоревања угља и честице које садрже оба радионуклида ношени, дисперговани и акумулирани далеко од ТЕ. Ово је супротно резултатима истраживања којима је за утврђено опадање специфичних активности природних радионуклида у земљишту са повећањем растојања од ТЕ у Турској и Кини [69, 99]. Међутим, слично понашање  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  са растојањем као у овом раду је установљено у истраживању спроведеном у Шпанији [90], али према истим ауторима [91], доказ постојања утицаја депозиције летећег пепела на повећање специфичне активности радионуклида се може установити преко депозиционог параметра ( $K$ ). У овом раду средња вредност  $K$  за читав истраживани простор је била 1,04 за све природне радионуклиде. Штавише, вертикална дистрибуција  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{232}\text{Th}$  у профилима на  $l \approx 8$  km и  $l \approx 10$  km је била врло униформна, са вредношћу  $K$ -параметра 1,04 (8 km) и 0,98 (10 km) за  $^{226}\text{Ra}$  и 1,04 (8 km) и 1,03 (10 km) за  $^{232}\text{Th}$ .

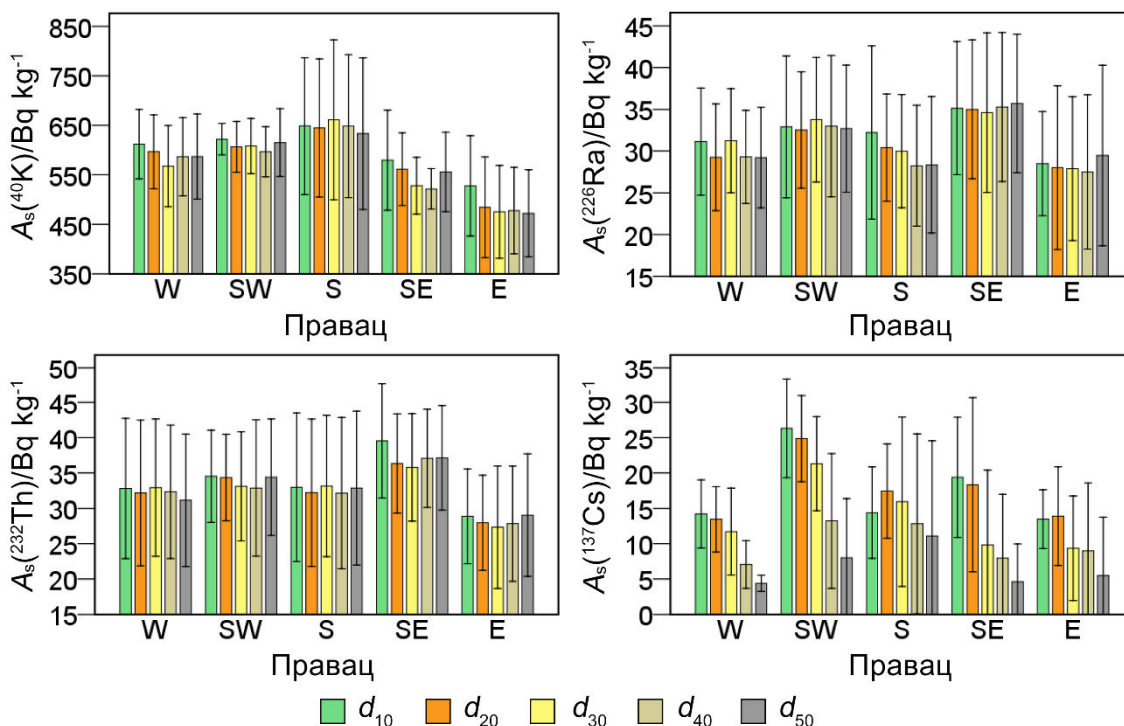
Мора се напоменути да су највеће вредности  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  измерене у профилима W08, SW08, W10 и SW10 који су лоцирани врло близу депоније пепела ТЕНТ Б, као и за профиле S08, E08 и SE10 који су позиционирани најближе Колубарском угљеном басену и могу бити под директним утицајем површинских копова угља. Приликом проучавања вертикалне дистрибуције радионуклида у профилима земљишта узетих из села Рудовци (општина Лазаревац) [204, 214] које

се налази у непосредној околини површинских копова угља, нађене су значајно веће специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  од оних које су измерене у овом раду и износиле су 57–84  $\text{Bq kg}^{-1}$  и 59–71  $\text{Bq kg}^{-1}$ , респективно. Такође, мерења радиоактивности на депонији пепела ТЕНТ Б која су спроведена у периоду од 1999. до 2011. године су показала видно повећане специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$  (111  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) и  $^{232}\text{Th}$  (75  $\text{Bq kg}^{-1}$ ) [215].

Применом једнофакторске ANOVA (табела 4.6) нису установљене статистички значајне разлике специфичних активности радионуклида у различитим правцима истраживаног простора у односу на ТЕНТ А. Међутим, анализом средњих вредности у подрегионима истраживаног простора се могу уочити извесна одступања. Средње вредности специфичних активности  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{137}\text{Cs}$  у тим подрегионима (W, SW, S, SE, E) су приказани на слици 4.3. Највеће вредности  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  су уочене у југоисточном квадранту услед утицаја северозападних ветрова. Ови ветрови испољавају најјачи утицај на дисперзију гасовитих и аеросолних ефлуената из ТЕ и депоније пепела, посебно током лета када западни и северозападни ветрови преовлађују. Поред тога, последица ветрова који дувају из југоисточног правца (годишњи доминантни ветар) је загађење из оближњих површинских копова лигнита. Највише специфичне активности  $^{40}\text{K}$  су забележене у профилима јужно од ТЕНТ А. За све природне радионуклиде најмање вредности специфичних активности су измерене у профилима коју припадају источном подрегиону. Ово је подударно резултатима студија којима није установљено повећање, али су нађене веће вредности специфичних активности природних радионуклида у подручју које се налази у смеру преовлађујућег ветра [18, 118]. Ваља напоменути да знатан број истраживања на овај начин није успео да доведе у везу повећање  $A_s$  природних радионуклида у земљишту са радом ТЕ на испитиваним просторима или је установљен занемарљив утицај ТЕ [77, 79, 80, 83].

Комбинација претходних разматрања наводи на закључак да ТЕНТ А није извор природних радионуклида у земљишту у њеном окружењу, осим у профилима узоркованим на приближном растојању од 1 km од ТЕ. Чини се да карактеристике земљишта представљају најзначајнији извор варијабилности садржаја радионуклида, и да једино повећане специфичне активности природних

радионуклида у југозападном делу истраживаног простора потиче од летећег пепела депонованог на одлагалишту пепела ТЕНТ Б. Такође, загађење које долази са отворених површинских копова се може разматрати као један од извора повећања специфичне активности природних радионуклида у југоисточном делу истраживаног простора.



**Слика 4.3** Средње вредности специфичне активности ( $A_s$ ) радионуклида у профилима земљишта у различитим правцима истраживаног простора у односу на ТЕНТ А

Највеће специфичне  $^{137}Cs$  измерене су у узорцима земљишта који узети из најближе околине ТЕНТ А (1 km) и у југозападном делу истраживаног простора. Не постоји повезаности између рада ТЕНТ А и садржаја  $^{137}Cs$ . На југозападни део истраживаног простора не утичу најфреквентнији југоисточни и северозападни ветрови, а високе вредности  $A_s(^{137}Cs)$  у профилима најближим ТЕ се приписују садржају органског угљеника за кога су мерења његовог садржаја показала да је значајно већи у овом делу истраживаног простора.

#### 4.2.4 Идентификација извора радионуклида у земљишту

Табела 4.7 презентује резултате РСА на оригиналном скупу података специфичних активности радионуклида, дубине узорковања и физичкохемијских карактеристика земљишта (коэффициенте линеарне комбинације, пропорција укупне варијансе, комуналитет). Екстраховано је пет *PC* које објашњавају 79,67 % пропорције укупне варијансе улазних података.

**Табела 4.7** Коэффициенти линеарне комбинације специфичних активности радионуклида и изабраних физичкохемијских карактеристика земљишта за главне компоненте након РСА и varimax ротације

Оригинална променљива	Комуналитет	Главне компоненте*				
		<i>PC</i> <sub>1</sub>	<i>PC</i> <sub>2</sub>	<i>PC</i> <sub>3</sub>	<i>PC</i> <sub>4</sub>	<i>PC</i> <sub>5</sub>
Дубина	0,65	0,02	0,05	<b>-0,80</b>	0,04	-0,07
pH(KCl)	0,77	-0,32	<b>0,81</b>	-0,06	0,01	-0,06
<i>EC</i> (25 °C)	0,82	-0,16	<b>0,85</b>	0,19	0,08	0,19
<i>c</i> (ТОС)	0,90	0,14	0,27	<b>0,46</b>	0,00	<b>0,77</b>
<i>c</i> (CaCO <sub>3</sub> )	0,79	-0,14	<b>0,84</b>	0,02	-0,24	0,03
$\rho_p$	0,66	<b>-0,38</b>	-0,07	<b>-0,43</b>	0,02	<b>0,58</b>
Песак	0,88	<b>-0,81</b>	0,22	0,19	<b>-0,37</b>	0,06
Прашина	0,80	<b>0,83</b>	-0,04	0,02	0,03	-0,32
Глина	0,83	0,01	-0,30	-0,22	<b>0,78</b>	0,28
<i>A</i> <sub>s</sub> ( <sup>40</sup> K)	0,77	0,09	0,13	0,33	<b>0,76</b>	-0,23
<i>A</i> <sub>s</sub> ( <sup>226</sup> Ra)	0,81	<b>0,85</b>	-0,22	0,14	-0,11	0,12
<i>A</i> <sub>s</sub> ( <sup>232</sup> Th)	0,90	<b>0,89</b>	-0,30	0,09	0,01	0,11
<i>A</i> <sub>s</sub> ( <sup>137</sup> Cs)	0,78	0,06	0,13	<b>0,86</b>	0,11	0,01
Пропорција укупне варијансе, %		24,40	19,13	15,72	10,89	9,53
Кумулативна пропорција укупне варијансе, %		24,40	43,53	59,25	70,14	79,67

\*Коэффициенти линеарне комбинације апсолутних вредности > 3,5 су болдиране.

Главна компонента  $PC_1$  објашњава највећу порпорцију укупне варијансе (24,40 %) и представља биполарни фактор. Позитивни пол се карактерише највећим вредностима коефицијената линеарне комбинације за специфичне активности  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  и механичке фракције праха, док је негативни пол репрезентује варијабилност фракције песка и густине чврсте фазе земљишта. Ова  $PC$  објашњава блиску релацију  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  и fine гранулометријске фракције земљишта.

Главна компонента  $PC_2$  илуструје заједнички ефекат рН земљишта, салинитета земљишта и садржаја карбоната те се може назвати компонентом „излуживања карбоната“.

Главна компонента  $PC_3$  је такође биполарног карактера и описује утицај земљишта на расподелу  $^{137}\text{Cs}$ . Коефицијенти линеарне комбинације специфичне активности  $^{137}\text{Cs}$  и  $c(\text{ТОС})$  чине позитивни пол, док у негативном полу ове  $PC$  партиципирају дубина узорковања и густина чврсте фазе земљишта.

Главна компонента  $PC_4$  је повезана са великим позитивним вредностима коефицијената линеарне комбинације за садржај глине и  $A_s(^{40}\text{K})$  и релативно мале вредности за садржај песка. Ова  $PC$  објашњава 10,89 % пропорције укупне варијансе и може се означити „минералним“ фактором. Око 90–95 % калијума у земљишту је фиксирано у кристалној решетки силикатних минерала као што су фелдспат и лискун. Даље распадање ових минерала и њихово испирање ослобађа јоне калијума чиме долази до њиховог транспорта до земљишног раствора и адсорпције на глинама. Тако долази до успостављања и одржања еквилибријума између фиксираног, размењивог и калијума у земљишном раствору, од чега је око 0,01 %  $^{40}\text{K}$  [205].

Последња главна компонента,  $PC_5$ , се карактерише великим позитивним вредностима две величине су јако овисне о дубини узорковања – садржаја укупног органског угљеника и честичне густине земљишта и описује 9,53 % укупне варијансе.

Како главне компоненте представљају сет линеарно некорелираних променљивих, груписање  $A_s(^{40}\text{K})$ ,  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  заједно са механичким фракцијама земљишта, одвојено од других физичкохемијских карактеристика земљишта чији су коефицијенти линеарне комбинације били велики у другим главним компонентама је јасна индиција да је текстура земљишта најважнији

контролни фактор у земљишту истраживаног простора. У општем случају, честице финих фракција земљишта располажу већом тенденцијом за адсорпцију радионуклида него крупније фракције, зато што садрже честице земљишта са великом специфичном површином као што су минерали глина, Fe и Mn оксиди и хидроксиди и хуминске киселине. Радионуклиди могу бити адсорбовани на површини глина, на местима која су најчешће негативно наелектрисана или бивају фиксиране унутар кристалне структуре. Честице песка имају малу специфичну површину, па су врло често хемијски инертне.

#### 4.3 ТЕШКИ МЕТАЛИ У ЗЕМЉИШТУ ИСТРАЖИВАНОГ ПРОСТОРА

Дескриптивна статистика измерених концентрација анализираних тешких метала је презентована у табели 4.8. Као што се из табеле може видети, као и у случају радионуклида не постоје значајне уочљиве разлике у концентрацијама тешких метала у различитим слојевима профила земљишта. Најзаступљенији метал је било Fe са средњом концентрацијом од  $37,6 \text{ g kg}^{-1}$  док се концентрације осталих елемената налазе у следећем поретку:  $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cd}$ . На основу вредности коефицијента варијације ( $V$ ), најједначенији су садржаји Fe (16,5 %) и Co (23,6 %). Како велика вредност овог коефицијента може бити добар индикатор антропогене активности, велика варијабилност концентрације Cd (64,8 %) може бити знак антропогеног уноса овог елемента у земљишту истраживаног простора [118].

Регулатива Републике Србије о пољопривредном земљишту [175] наводи максимално дозвољене концентрације (МДК) само за десет примарних опасних и штетних материја. Анализирани тешки метали у овом раду који нису обухваћени регулативном су Fe, Mn и Co. За остале тешке метале, МДК ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) имају следеће вредности Zn – 300, Pb – 100, Cu – 100, Ni – 50, Cr – 100 and Cd – 3. Концентрације Cd, Cu и Zn не прелазе МДК ни на једној локацији узорковања. Вредности веће од МДК су забележене за Cr (E04:  $d_{30,40}$ ; E06:  $d_{20}$ ; SE04:  $d_{10-50}$ ; SE06:  $d_{10,20}$ ) и Pb (E01:  $d_{30-50}$ ; E06:  $d_{30}$ ; W08:  $d_{40,50}$ ). Концентрације Ni веће од МДК су измерене у великом броју узорака (24 профила, 118 појединачних узорака).



**Табела 4.8** Дескриптивна статистика концентрација ( $c$ ) испитиваних тешких метала ( $n$  – број узорака)

$c/\text{mg kg}^{-1}$	Слој	$n$	$\bar{c}$	$M_e$	$M_0$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$c_{\min}$	$c_{\max}$	$\lambda$
Cd	$d_{10}$	30	0,89	0,74	0,46	0,49	66,09	1,55	2,30	2,04	0,41	2,45	-2,3
	$d_{20}$	30	0,87	0,62	0,57	0,51	82,31	1,52	1,89	2,06	0,37	2,43	-2,7
	$d_{30}$	30	0,87	0,63	0,34	0,55	86,51	1,43	1,27	2,11	0,30	2,41	-2,0
	$d_{40}$	30	0,88	0,66	0,46	0,65	98,62	1,68	2,28	2,51	0,30	2,81	-2,3
	$d_{50}$	30	0,84	0,63	0,32	0,65	103,84	1,47	1,75	2,65	0,11	2,76	-1,6
	$d_{10-50}$	150	0,87	0,65	0,59	0,56	87,56	1,50	1,75	2,70	0,11	2,81	-1,8
Co	$d_{10}$	30	17,1	17,7	10,9	3,7	21,12	-0,12	-1,01	12,6	10,9	23,5	1,1
	$d_{20}$	30	17,5	17,8	9,7	3,8	21,58	0,09	0,02	16,0	9,7	25,6	0,9
	$d_{30}$	30	17,3	17,2	14,7	3,9	22,68	0,07	-0,69	14,8	9,3	24,1	0,9
	$d_{40}$	30	17,4	17,6	11,5	4,3	24,46	0,01	-0,90	15,4	9,1	24,5	1,0
	$d_{50}$	30	17,3	16,5	23,1	4,8	29,19	0,09	-0,54	19,6	8,2	27,7	0,9
	$d_{10-50}$	150	17,3	17,6	15,7	4,1	23,21	0,04	-0,60	19,6	8,2	27,7	–
Cr	$d_{10}$	30	66,6	63,3	21,8	20,9	33,06	0,18	-0,29	88,4	21,8	110,2	0,9
	$d_{20}$	30	69,8	64,7	38,9	19,0	29,42	0,70	-0,20	76,2	38,9	115,1	0,6
	$d_{30}$	30	69,2	65,4	37,5	21,0	32,05	1,17	2,32	99,1	37,5	136,6	0,5
	$d_{40}$	30	69,0	65,4	60,9	18,7	28,64	0,75	0,73	84,5	35,5	120,0	0,6
	$d_{50}$	30	69,1	64,5	64,0	18,2	28,29	0,64	0,73	84,2	35,3	119,5	0,7
	$d_{10-50}$	150	68,7	64,9	60,9	19,4	29,84	0,65	0,56	114,8	21,8	136,6	0,6

$c/\text{mg kg}^{-1}$	Слој	$n$	$\bar{c}$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$c_{\min}$	$c_{\max}$	$\lambda$
Табела 4.8, <i>наставак</i>													
Cu	$d_{10}$	30	36,0	33,6	11,5	13,1	39,00	0,20	-0,28	53,0	11,5	64,6	0,9
	$d_{20}$	30	34,8	34,6	13,0	12,7	36,84	0,68	1,87	60,4	13,0	73,4	0,7
	$d_{30}$	30	35,6	34,2	15,7	12,7	37,05	0,90	1,32	56,9	15,7	72,6	0,6
	$d_{40}$	30	38,0	38,0	10,7	16,4	43,14	0,68	1,01	75,5	10,7	86,2	0,6
	$d_{50}$	30	37,4	35,1	37,8	18,5	52,75	0,75	0,35	72,9	12,7	85,6	0,6
	$d_{10-50}$	150	36,4	34,4	36,8	14,7	42,86	0,73	0,92	75,5	10,7	86,2	0,6
Fe	$d_{10}$	30	38,0	37,6	22,9	6,3	16,72	0,15	0,33	28,3	22,9	51,3	0,9
	$d_{20}$	30	37,6	37,0	40,6	5,3	14,41	0,47	0,54	23,9	26,7	50,6	0,7
	$d_{30}$	30	37,9	37,3	38,8	4,9	13,17	0,21	-0,14	21,7	27,4	49,0	0,9
	$d_{40}$	30	37,6	36,9	21,8	7,4	20,00	0,57	1,39	37,2	21,8	59,0	0,7
	$d_{50}$	30	37,0	37,0	17,8	7,1	19,17	-0,16	0,88	33,9	17,8	51,7	1,1
	$d_{10-50}$	150	37,6	37,3	31,5	6,2	16,62	0,21	0,93	41,2	17,8	59,0	–
Mn	$d_{10}$	30	455	458	206	125	27,39	0,72	1,98	621	206	827	0,7
	$d_{20}$	30	475	471	207	132	28,03	0,50	0,56	570	207	777	0,8
	$d_{30}$	30	448	438	182	127	28,98	0,23	0,36	530	182	712	0,9
	$d_{40}$	30	437	437	141	130	29,71	0,16	1,19	619	141	759	0,9
	$d_{50}$	30	450	476	507	139	29,14	-0,44	0,62	593	115	708	1,2
	$d_{10-50}$	150	453	461	485	130	28,12	0,19	0,70	713	115	827	0,9

$c/\text{mg kg}^{-1}$	Слој	$n$	$\bar{c}$	$M_e$	$M_o$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$I$	$c_{\min}$	$c_{\max}$	$\lambda$
Табела 4.8, <i>наставак</i>													
Ni	$d_{10}$	30	90,4	98,2	47,0	32,2	32,83	-0,40	-0,88	115,4	31,7	147,1	1,4
	$d_{20}$	30	90,3	98,3	36,4	30,9	31,48	-0,36	-0,85	111,1	36,4	147,5	1,3
	$d_{30}$	30	87,4	96,8	33,7	28,5	29,48	-0,44	-0,80	100,5	33,7	134,2	1,5
	$d_{40}$	30	88,8	97,4	115,8	30,3	31,17	-0,28	-1,02	103,0	33,5	136,5	1,3
	$d_{50}$	30	88,9	97,2	30,8	29,5	30,33	-0,48	-0,87	107,8	30,8	138,6	1,6
	$d_{10-50}$	150	89,2	97,9	115,8	29,9	30,60	-0,36	-0,92	116,7	30,8	147,5	1,4
Pb	$d_{10}$	30	58,1	60,3	68,6	16,4	27,28	-0,06	0,34	74,6	16,9	91,5	1,0
	$d_{20}$	30	61,8	62,4	44,5	22,2	35,51	0,87	2,26	111,7	19,8	131	0,7
	$d_{30}$	30	59,5	63,2	64,2	21,5	34,02	0,67	1,47	101,0	18,2	119	0,7
	$d_{40}$	30	63,2	64,4	64,2	20,4	31,64	-0,11	-0,04	83,1	17,5	101	1,1
	$d_{50}$	30	63,9	64,7	55,0	20,3	31,32	0,50	2,09	106,6	16,2	123	0,8
	$d_{10-50}$	150	61,3	63,2	68,6	20,1	31,78	0,46	1,19	115,3	16,2	131	0,8
Zn	$d_{10}$	30	108	87,0	59,2	45,4	52,14	1,44	2,00	193	59,20	252	0,2
	$d_{20}$	30	109	87,8	57,4	40,7	46,38	0,80	-0,68	141	57,40	199	0,4
	$d_{30}$	30	117	103	55,9	43,7	42,28	0,57	-0,86	154	55,90	210	0,6
	$d_{40}$	30	121	110	176	46,1	41,97	0,74	-0,27	169	60,40	229	0,5
	$d_{50}$	30	111	85,1	54,4	47,0	55,31	1,08	0,28	183	54,40	237	0,3
	$d_{10-50}$	150	113	95,6	176	44,3	46,37	0,90	-0,05	197	54,40	252	0,3

Холандски стандарди [176], али и домаћа легислатива којом је дефинисано систематско праћење квалитета земљишта у Србији [17], дефинишу граничне минималне вредности,  $c_{TV}$  (енг. *target values*) и ремедијационе вредности,  $c_{RV}$  (енг. *remediation intervention values*). Граничне минималне вредности су оне вредности на којима су потпуно достигнуте функционалне земљишта и означавају ниво на коме је достигнут одржив квалитет земљишта. Ремедијационе вредности указују на то да су основне функције земљишта угрожене или озбиљно нарушене и захтевају ремедијационе, санационе и остале мере. Како се Fe и Mn не сматрају загађујућим елементима у земљишту, за њих нису дефинисане ове вредности, а за остале анализирани тешке метале су дате табелом 4.9.

**Табела 4.9** Граничне ( $c_{TV}$ ) и ремедијационе ( $c_{RV}$ ) вредности за испитиване тешке метале у земљишту

Вредност	Тешки метал						
	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
$c_{TV}/\text{mg kg}^{-1}$	0,8	9	100	36	35	85	140
$c_{RV}/\text{mg kg}^{-1}$	12	240	380	190	210	530	720

Посматрајући само средње вредности за све анализирани узорке, само су вредности за Co и ( $17,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и Ni ( $89,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) веће од граничних минималних вредности, али су те вредности знатно мање од ремедијационих вредности. Са друге стране, када се узорци земљишта анализирају индивидуално, концентрације Ni су веће од ремедијационих вредности у 17 профила (66 узорака). Штавише, граничне вредности су премашене у одређеном степену од стране свих анализираних тешких метала: Ni и Co у свим профилима, у 145 и 148 узорака, респективно; Cu у 21 профилу и 72 узорка; Zn у 44 узорака из 19 профила; Cd у 16 профила и 53 узорака; Pb и Cr у 18 и 10 узорака из 6 и 4 профила, редом.

За све анализирани тешке метале, осим Mn, средње вредности концентрација су веће од средњих вредности за неконтаминирано земљиште Европе (табела 3.4) [178].

У поређењу са резултатима истраживања чији је истраживани простор био околина блокова А и Б ТЕНТ [147], средње вредности концентрација ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) по

целом профилу земљишта за Cd (1,3), Cr (99,7) и Mn (780) су мање, за Co (7,4), Ni (40) и Zn (88) веће, док су средње вредности концентрација Cu (39,2) и Pb (52) приближно једнаке. У односу на резултате студије која се бавила истом тематиком на истом простору, средње вредности концентрација проучаваних тешких метала, осим Mn, су биле знатно више [146].

Компарација резултата из овог истраживања са доступним подацима за друге регионе и градове у Србији (табела 4.10), показује да су измерене концентрације сличне у односу на регионе које су угрожене индустријским активностима [29, 216, 217] и земљишту урбаног простора у централној Србији [31, 218]. У поређењу са концентрацијама тешких метала измереним у земљишту два највећа урбана простора у Србији (Београд и Нови Сад), добијене концентрације тешких метала у овом истраживању су значајно веће, осим за Cu, Pb и Zn, што је директна последица изузетно густог саобраћаја у овим градовима [148, 219]. Садржај тешких метала у земљишту западне Србије је видно већи у погледу концентрација Co, Cr, Mn и Ni што је приписано вулканском пореклу примарног стенског материјала [199].

Опсеги концентрација тешких метала измерени у земљишту истраживаног простора (табела 4.11) су конзистентни са вредностима садржаја тешких метала у земљиштима у околини ТЕ у другим државама. Земљишта у околини једне од најзначајнијих ТЕ у Словачкој [100] и ТЕ комплекса у Бразилу [113] имала су мањи садржај тешких метала од оног утврђеним овим истраживањем. У околини једне од највећих ТЕ у Турској [77], у земљишту које је било сличних вредности рН и садржаја органске материје, измерен је скоро једнак садржај Ni и Cr и два и седам пута веће концентрације Cu и Cd, редом. Истраживање животне средине спроведено у Грчкој, на подручју које под утицајем рудника лигнита и две ТЕ, нађене су знатно веће концентрације Fe, Mn, Cr и Ni него у овом раду, што је било објашњено утицајем офиолита (вулканских стена) [142]. Повећане концентрације Pb, Ni, Cr и Cu у односу на фонске концентрације метала од интереса су извештене за земљиште у околини ТЕ у Јужноафричкој Републици, али су само концентрације Cr и Cu биле веће од вредности у овом истраживању [115]. Међу анализираним тешким металима, само концентрације Ni и Pb у овом истраживању су биле веће од одговарајућих вредности извештеним за земљиште у околини ТЕ у Кини [118].

**Табела 4.10** Концентрације анализираних тешких метала у земљишту различитих региона и градова Србије

Регион, град	$c(\text{Cd})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Co})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Cr})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Cu})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Fe})/\text{g kg}^{-1}$
Србија [216]	1,3 (0,6–3,0)	–	33,7 (8,8–119)	40 (4,0–348)	–
Београд (центар) [220]	8,90 (40,1–17,75)	25,6 (12,0–41,6)	70,2 (43,2–159)	122 (48,6–315)	–
Београд [219]	–	–	32,1 (8,2–65)	28,3 (2,6–136)	–
Нови Сад [148]	–	7,3 (3,5–11,2)	28 (10,6–50,8)	38,8 (4,4–459)	–
Крагујевац [218]	2,19 (1,72–3,27)	13,9 (10,2–22,8)	110 (65,2–167)	28,1 (15,6–67,8)	11,33 (0,83–15,74)
Смедерево [217]	2,75 (0,22–4,61)	25,5 (12,8–41,3)	56,3 (0,01–115)	31,8 (7,12–183)	24,62 (15,78–39,00)
Косовска Митровица [29]	5,2 (< 0,3–27,1)	15,9 (7,9–25,5)	85,3 (31,3–136)	93,3 (30,5–491)	–
Западна Србија [199]	0,65 (0,11–7,42)	31,4 (9,7–156)	108 (36,0–911)	22,7 (10,7–91,8)	–
Регион, град	$c(\text{Mn})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Ni})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Pb})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Zn})/\text{mg kg}^{-1}$	
Србија [216]	349 (87,5–1028)	66,6 (13,7–239)	37,7 (1,6–436)	103 (34,6–268)	
Београд (центар) [220]	642 (394–1020)	124 (57,7–361)	350 (46,5–1848)	268 (132–734)	
Београд [219]	–	68 (7,8–118)	55,5 (5,2–307)	118 (29,4–784)	
Нови Сад [148]	369 (200–623)	28,7 (10,2–74,2)	82,3 (8,9–999)	100 (46,2–194)	
Крагујевац [218]	655 (503–8933)	73,1 (41,8–114)	26,3 (15,3–46,7)	88,3 (52,7–179)	
Смедерево [217]	740 (400–1060)	80,2 (40,0–170)	40,6 (20,0–140)	77,6 (8,40–150)	
Косовска Митровица [29]	1410 (223–4724)	151,9 (30,4–423)	5080 (390–34160)	1258 (242–7389)	
Западна Србија [199]	1144 (212–2431)	229 (29,9–3357)	47,4 (27,7–65,8)	64,8 (46,4–85,76)	

**Табела 4.11** Средње вредности и опсези (у заградама) концентрација анализираних тешких метала у земљишту у околини ТЕ у различитим државама света

Држава	$c(\text{Cd})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Co})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Cr})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Cu})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Fe})/\text{g kg}^{-1}$
Грчка [142]	0,5 (0,2–0,9)	21,9 (10,2–59,8)	346 (127–1502)	36,9 (19,2–226,8)	52,30 (26,90–79,00)
Турска [77]	6,29 (4,94–7,16)	–	70,5 (6,5–100)	59,5 (22,9–36,8)	14,63 (5,43–15,46)
Турска [221]	0,2	–	15	13	450
Словачка [100]	0,5 (0,1–2,6)	–	21,2 (9,4–31,6)	18,9 (10,1–80,9)	–
Бразил [113]	0,14 (0,02–0,47)	8,1 (1,2–22,8)	21,6 (2,1–44,4)	24,1 (2,6–53,8)	22,00 (0,50–48,00)
Кина [118]	–	18,0 (13,0–24,0)	99,1 (78,2–149)	40,3 (20,4–532)	–
САД (Охајо) [222]	–	–	25 (14–61)	40 (30–290)	–
Држава	$c(\text{Mn})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Ni})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Pb})/\text{mg kg}^{-1}$	$c(\text{Zn})/\text{mg kg}^{-1}$	
Грчка [142]	1000 (400–1700)	287 (85,4–1075)	17,2 (4,3–79,0)	80 (52,9–113)	
Турска [77]	–	89,8 (25,8–203)	26,7 (7,7–78,4)	89,2 (29,1–209)	
Турска [221]	–	25	11	20	
Словачка [100]	–	19,3 (10,2–32,2)	29,1 (14,4–142)	84,8 (35,6–375)	
Бразил [113]	407 (77,00–1048)	11 (1,224–27,6)	30 (6,12–76,8)	86,1 (22,5–190)	
Кина [118]	626 (456–742)	30,3 (20,1–36,2)	39,7 (19,3–205)	125 (51,6–316)	
САД (Охајо) [222]	–	15 (9–23)	215 (60–160)	500 (163–1512)	

У односу на студију која је проучавала садржај тешких метала (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) у уличним седиментима (депонована прашина) у Охају (САД) [199] у овом раду је установљен знатно већи садржај Cr и Ni, приближно једнака концентрација Cu, док су концентрације Pb и Zn биле вишеструко мање. С обзиром на природу анализираног материјала, ови резултати нису директно упоредиви, а као главни извори ових тешких метала су наведени канализација, пигменти у боји за обележавање саобраћајница и саобраћај.

#### **4.3.1 Корелација тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта**

Корелације између концентрације тешких метала у земљишту и физичкохемијских карактеристика земљишта, изражене кроз вредност Пирсоновог коефицијента корелације,  $r$ , су приказане у табели 4.12.

Као што се из табеле може видети, много је статистички значајних корелационих коефицијената, али је углавном  $r < 0,5$ , што представља малу корелацију. Од метала, једино Co није показао статистички значајну корелацију ни са једном анализираним карактеристиком земљишта. Киселост земљишта је била корелирана са Ni, Cu и Cr. Уобичајено је да је корелација између рН вредности и концентрација тешких метала у земљишту алкалне реакције, какво је и земљиште истраживаног простора, статистички значајна, али је ретко висока [33]. Ово може бити последица уског опсега рН вредности, што потврђује ниска вредност стандардне девијације [136]. Значајна позитивна релација је установљена између  $EC(25^{\circ}C)$  и концентрација Zn и Ni. Таква релација између  $EC(25^{\circ}C)$  и Zn може указивати на супституцију Na са Zn на местима сорпције на честицама земљишта, што доводи до десорпције и веће мобилности Zn у земљишту [28]. Према вредностима корелационих коефицијената, органски угљеник је показао значајне везе са свим истраживаним тешким металима осим Cu и Ni. Хумусне супстанце садрже велики број функционалних група и способне су да граде комплексе са великим бројем катјона [1]. Према једном истраживању, због тога што је укупни растворени Cu углавном у комплексираном облику, посебно у алкалном земљишту, тешко се може очекивати веза са органском материјом [30]. Статистички значајне корелације постоје између садржаја карбоната и Zn, Pb, Ni, Cr и Cd. Густина чврсте



фазе земљишта је позитивно повезана са Zn, Pb, Ni и Cd, док је негативна веза установљена између запреминске масе и Mn и Fe. Већина анализираних тешких метала није била корелирана са механичким фракцијама земљишта, што упућује на њихово парцијално антропогено порекло [147]. Песак је показао статистички значајну позитивну везу са Ni и Cd, и негативне са садржајем Fe. Корелациони матрикс је показао негативну асоцијацију између глине  $c(\text{Pb})$  и  $c(\text{Cd})$ , и позитивну са  $c(\text{Fe})$ .

**Табела 4.12** Пирсонов коефицијент корелације између физичкохемијских карактеристика земљишта и концентрација тешких метала

Параметар	$c(\text{Cd})$	$c(\text{Co})$	$c(\text{Cr})$	$c(\text{Cu})$	$c(\text{Fe})$	$c(\text{Mn})$	$c(\text{Ni})$	$c(\text{Pb})$	$c(\text{Zn})$
pH(H <sub>2</sub> O)	-0,13	0,09	0,19*	0,18*	-0,03	0,07	0,47**	0,06	0,06
pH(KCl)	-0,16	-0,01	0,17*	0,16*	-0,05	0,09	0,45**	0,00	0,11
EC(25°C)	0,08	-0,14	0,08	0,12	0,15	0,20	0,37**	0,02	0,41**
$c(\text{TOC})$	0,20*	0,00	-0,29**	0,00	0,30**	0,37**	0,04	0,17*	0,29**
$c(\text{CaCO}_3)$	0,29**	-0,10	0,32**	0,08	0,11	0,06	0,41**	0,34**	0,41**
$\rho_b$	0,01	0,04	0,05	0,01	-0,17*	-0,23**	0,05	-0,08	-0,08
$\rho_p$	0,27**	0,15	-0,05	0,14	0,16	0,12	0,28**	0,21**	0,24**
Песак	0,29**	-0,07	-0,04	0,14	-0,18*	0,15	0,46**	0,16	0,08
Прах	-0,16	0,13	-0,02	-0,14	0,11	-0,11	-0,39**	0,00	-0,06
Глина	-0,31**	-0,09	0,12	-0,02	0,17*	-0,09	-0,14	-0,34**	-0,06
$c(\text{Cd})$	1								
$c(\text{Co})$	-0,18*	1							
$c(\text{Cr})$	-0,12	0,09	1						
$c(\text{Cu})$	0,07	0,05	0,35**	1					
$c(\text{Fe})$	0,30**	0,18*	0,11	0,05	1				
$c(\text{Mn})$	0,18	0,36**	-0,31**	-0,08	0,37**	1			
$c(\text{Ni})$	0,22**	0,08	0,57**	0,46**	0,34**	0,20*	1		
$c(\text{Pb})$	0,54**	0,28**	0,10	0,22**	0,14	0,18*	0,14	1	
$c(\text{Zn})$	0,42**	-0,22**	0,15	0,16*	0,37**	0,21**	0,30**	0,21**	1

Корелација је статистички значајна на нивоу 0,05 (\*) и 0,01 (\*\*).

Осамнаест парова метала је било статистички значајно позитивно повезано. Према корелационом матриксу међу анализираним тешким металима највећи степен корелације ( $p < 0,05$ ,  $r > 0,4$ ) постоји између следећих елемената: Ni–Cr, Ni–Cu и Cd–Pb и Cd–Zn. Значајне негативне корелације су нађене за Zn–Co, Mn–Cr и Co–Cd.

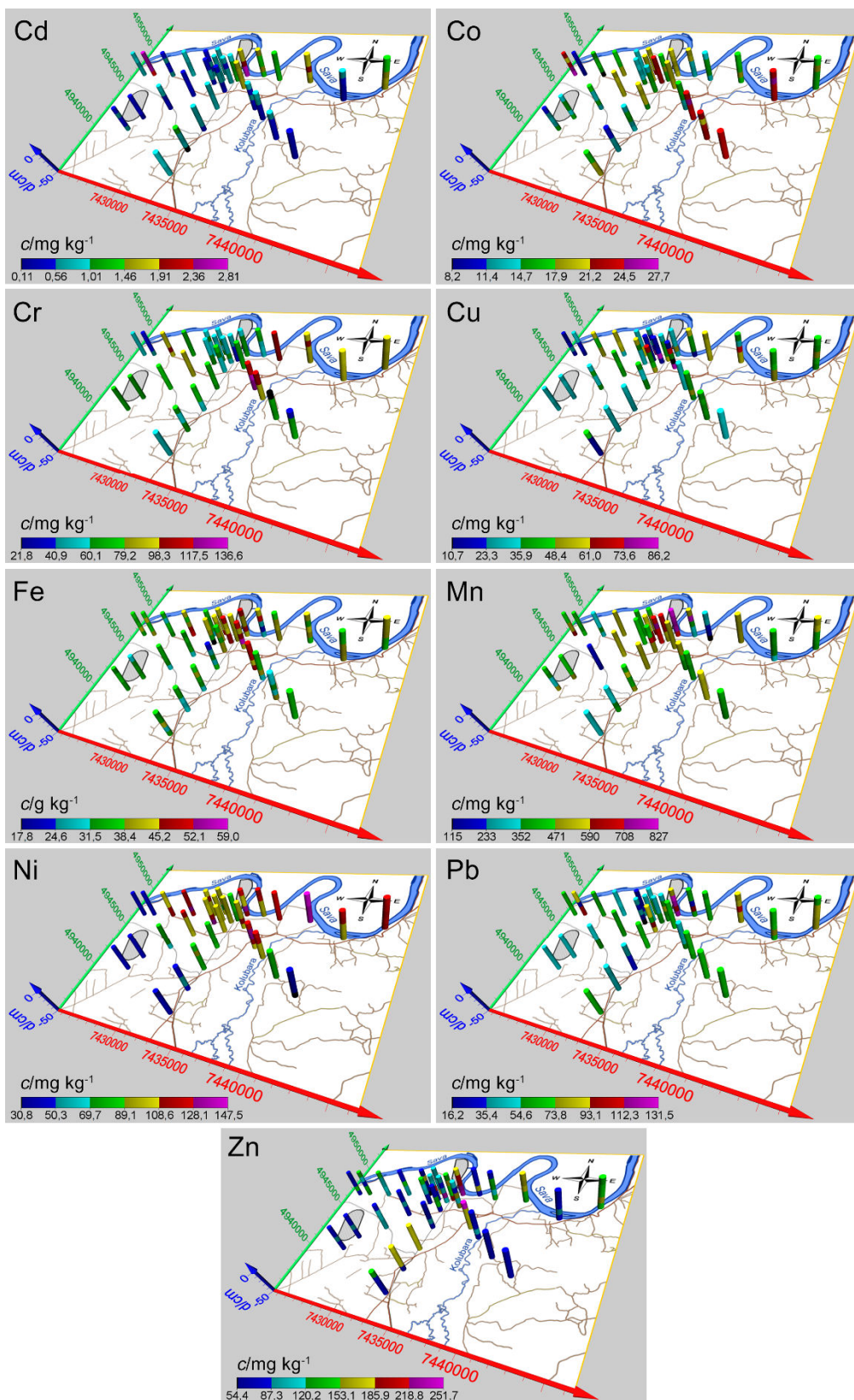
#### 4.3.2 Вертикална дистрибуција тешких метала

Пређашње студије о загађењу тешким металима у околини ТЕ у Србији и и широм света су се примарно фокусирале на површински и потповршински слој земљишта, али ретко на земљишне профиле [76, 77, 100, 113–115, 118, 142, 147, 221, иако дубљи земљишни хоризонти могу садржати велике концентрације тешких метала као последицу распадања матичног стенског супстрата, њиховог излуживања и потоњег транспорта и антропогене активности. Према резултатима једнофакторске ANOVA (табела 4.13) дубина узорковања у овом истраживању није показала значајан утицај на расподелу концентрација тешких метала.

**Табела 4.13** Анализа варијансе концентрација тешких метала у зависности од дубине узорковања

Извор варијансе	Тешки метал	$F$	$p$	$\eta^2$
Дубина	Cd	0,030	0,998	0,001
	Co	0,041	0,997	0,001
	Cr	0,118	0,976	0,003
	Cu	0,246	0,912	0,007
	Fe	0,124	0,974	0,003
	Mn	0,342	0,849	0,009
	Ni	0,051	0,995	0,001
	Pb	0,434	0,784	0,012
	Zn	0,501	0,735	0,014

Као што се може видети из табеле 4.13 ( $p < 0,05$ ) и са слике 4.4 тешки метали су били хомогено дистрибуирани у профилима земљишта на истраживаном простору.



Слика 4.4 Распореда концентрација тешких метала у профилима земљишта са дубином на истраживаном простору

Хомогена дистрибуција тешких метала кореспондира са резултатима већ поменуте студије у одељку 4.2.2 којом није установљен утицај дубине на расподелу тешких метала у профилима земљишта на територији Београда [19]. Такође, пољопривредна активност је могла довести до уједначене расподеле тешких метала да профилем [134].

Вертикална дистрибуција тешких метала је вероватно под снажним утицајем великих поплава, пошто је истраживани простор често плављен од стране реке Саве и Колубаре [223]. Плављење може довести до промене Eh/pH услова и истиснути ваздух који се налази између честица земљишта што доводи до анаеробних услова у профилима. Смањење Eh може узроковати редукцију нерастворних оксида и хидроксида Fe и Mn до растворљивих  $Mn^{2+}$  and  $Fe^{2+}$ . Тешки метали који су адсорбовани од стране ових оксида и хидроксида се у том случају ослобађају из чврсте фазе земљишта, мобилишу и прелазе у земљишни раствор и последично могу бити испрани и транспортовани на веће дубине профила. Повлачење воде и сушење и аерација претходно поплављеног земљишта доводи до повећања вредности Eh. У оксидној средини, нерастворни Fe и Mn оксиди и хидроксида се поново формирају, па је имобилизација тешких метала могућа услед копреципитације са њима или путем адсорпције од стране ових једињења [224].

### **4.3.3 Концентрације тешких метала у односу на положај и растојање од ТЕНТ А**

Резултати једнофакторске ANOVA утицаја правца и растојања профила, тј. тачке узорковања у односу на ТЕНТ А у презентовани у табели 4.14.

Као што се из табеле може видети, ANOVA је детектовала статистички значајне разлике између различитих група за концентрације Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni и Zn. Посматрајући слику 4.5, концентрације Cd, Co, Fe, Mn, Pb и Zn су биле веће на приближном растојању 1 km од ТЕНТ А него на 2 km, па је логично закључити да атмосферска депозиција летећег пепела која потиче из ТЕ и излуживање летећег пепела са депоније пепела може бити извор већег садржаја тешких метала. Већи садржај угљене прашине у непосредној околини ТЕ може довести до повећања pH вредности земљишта и веће акумулације тешких метала [145]. Истраживање у коме је група кинеских аутора испитивала излуживање тешких метала из летећег пепела

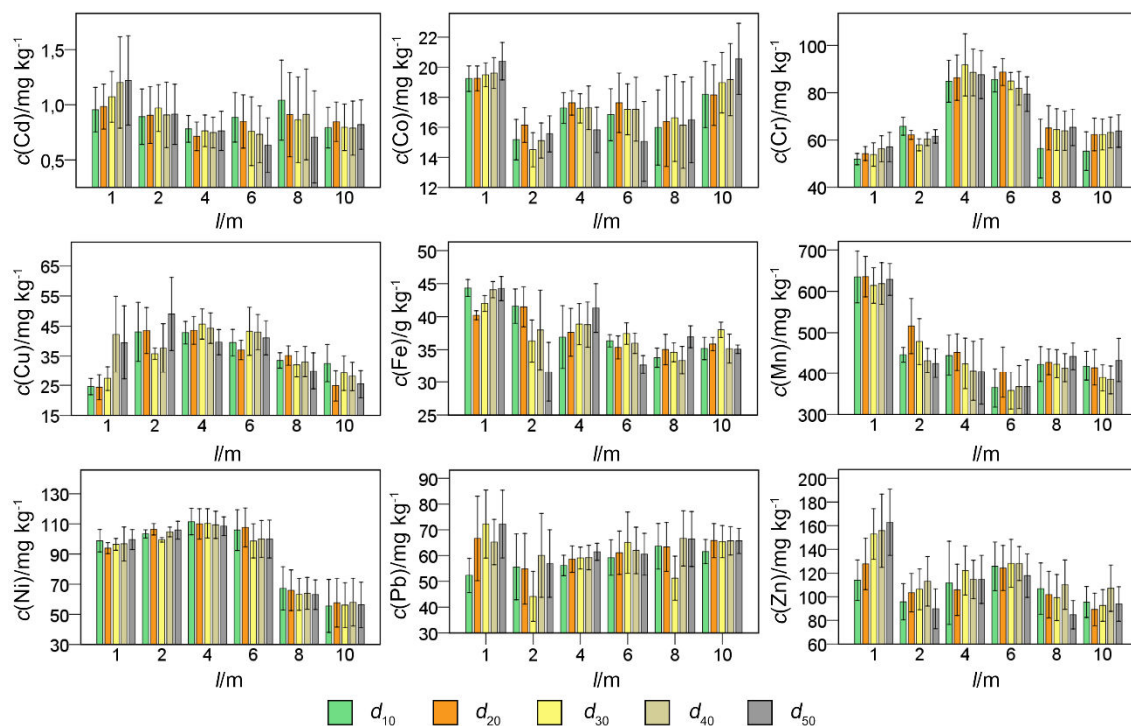
применом теста лужења у колони је наша да је испирање Cd, Cu, Mn, Pb и Zn директно сразмерно са временом [225]. На растојању већем од 2 km се може уочити неколико образаца варијације концентрација тешких метала. Концентрације Ni и Cr постепено расту до  $l \approx 4$  km, и до 6 km од ТЕНТ А за Cu, одакле почиње пад вредности концентрација са порастом растојања до 10 km где су њихове средње концентрације ниже од вредности за земљишта у централној Србији [16].

**Табела 4.14** Анализа варијансе концентрација тешких метала у профилима земљишта у зависности од растојања и положаја (правца) профила у односу на ТЕНТ А

Извор варијансе	Растојање			Правац		
	$F$	$p$	$\eta^2$	$F$	$p$	$\eta^2$
Тешки метал						
Cd	1,208	0,308	0,040	17,197	0,000	0,322
Co	4,487	0,001	0,135	5,618	0,000	0,134
Cr	20,814	0,000	0,420	9,181	0,000	0,202
Cu	5,321	0,000	0,156	4,476	0,002	0,110
Fe	7,126	0,000	0,198	3,147	0,016	0,080
Mn	19,233	0,000	0,400	0,445	0,776	0,012
Ni	26,169	0,000	0,476	14,000	0,000	0,279
Pb	1,087	0,370	0,036	13,327	0,000	0,269
Zn	4,549	0,001	0,136	4,094	0,004	0,101

Тукејев *post hoc* тест је открио да највеће статистички значајне разлике постоје између концентрација Cr и Ni у профилима узоркованим на локацијама које су од ТЕНТ А приближно удаљене 4 km и 6 km насупрот локацијама које су се налазиле на растојањима 1 km и 10 km. Ови метали су испољили веома слично понашање и у студијама спроведеним у нашој земљи и Турској у подручјима која окружују ТЕ [147, 221]. Највеће обогаћење у односу на све испитивање тешке метале је нађено и у земљишту које је изложено утицају ТЕ у Грчкој која као гориво користи лигнит [76]. Све ово, као и то да хемијска анализа пепела лигнита који сагорева у ТЕНТ А показује највеће обогаћење управо код ових метала [226], указује да веће концентрације Cr и Ni на растојањима до 4 km могу бити последица

рада ТЕНТ А. Различите анализе овог лигнита показују постојање високог садржаја Ni ( $120 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $220 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и Cu ( $70 \text{ mg kg}^{-1}$ ) и концентрисање ових елемената у летећем пепелу ( $205 \text{ mg kg}^{-1}$ ,  $385 \text{ mg kg}^{-1}$  и  $225 \text{ mg kg}^{-1}$ , респективно) [157].



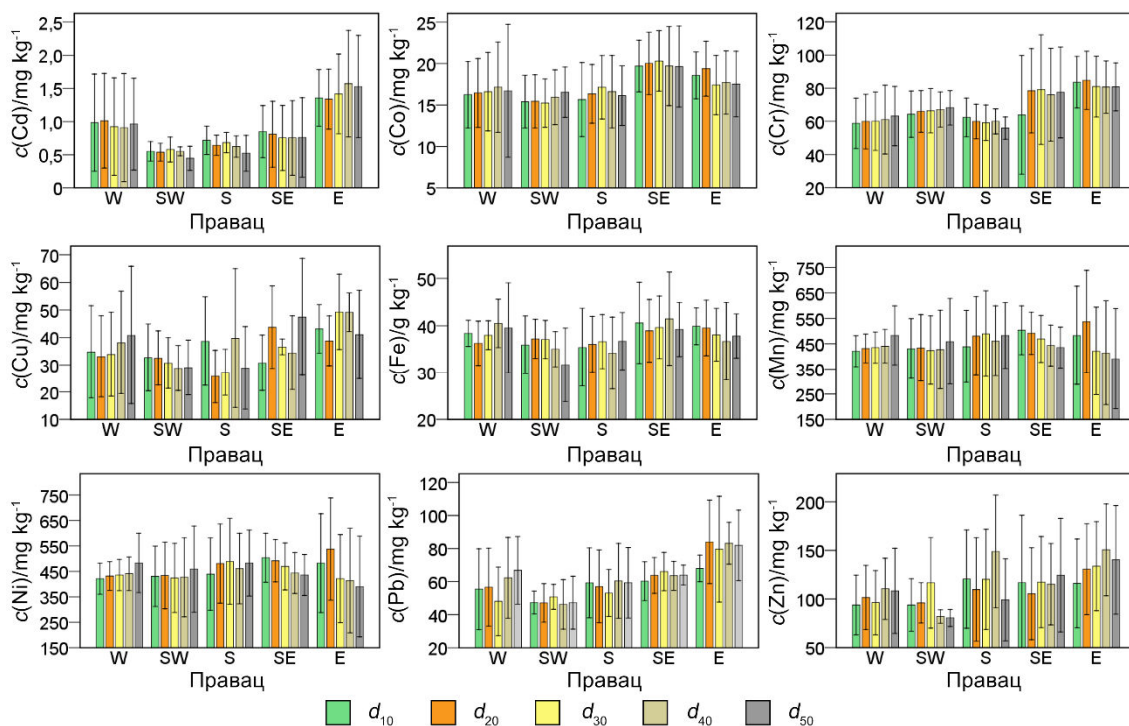
**Слика 4.5** Средње вредности концентрација тешких метала у профилима земљишта по дубинама истраживаног простора у зависности од приближног растојања од ТЕНТ А

Цинк и Cd су испољили сличну расподелу са растојањем. Повишени садржај у површинском и потповршинском слоју је установљен на  $l \approx 6 \text{ km}$  од ТЕНТ А за Zn и на  $8 \text{ km}$  за Cd. Како сугеришу литературни подаци, садржај Zn и Cd је већи у финијим него у крупнијим честицама летећег пепела који се испушта у атмосферу, што подржава закључак да је атмосферска депозиција летећег пепела из ТЕНТ А, разлог повећаног садржаја ових метала у земљишту истраживаног простора, посебно у профилима који су узети са  $l \approx 1 \text{ km}$ . Ово је посебно очигледно за Zn, пошто је Тукејевим тестом утврђена статистички значајно већа просечна концентрација у профилима на растојању  $1 \text{ km}$  од ТЕНТ А него у узорцима из профила који су прикупљени на приближно  $2, 8$  и  $10 \text{ km}$  од ТЕ [114]. Концентрације

Mn у узорцима који су припадали профилима удаљеним 2–10 km од ТЕНТ А су биле равномерно дистрибуиране, што је индикација природног порекла Mn у земљишту истраживаног простора. Тукејев HSD тест је детектовао статистички значајну разлику између средњих вредности концентрација у профилима на удаљености 1 km од ТЕ, где су измерене највеће концентрације Mn, и просечних вредности концентрација Mn у профилима на свим осталим растојањима. Манган може бити излужен током и након транспорта водене суспензије летећег пепела, што указује на то да су повећане концентрације Mn у зони која је најближа ТЕ последица рада ТЕНТ А [78]. Што се тиче садржаја Co, највеће просечне концентрације су измерене у профилима који су се налазили најближе ( $l \approx 1$  km) и најдаље ( $l \approx 10$  km) од ТЕНТ А, док су просечне  $c(\text{Co})$  на осталим растојањима биле релативно уједначене. То је потврђено Тукејевим накнадним тестом, којим је нађено да на највеће разлике постоје између профилна на 1 km и 2 km, као и 1 km и 8 km од ТЕНТ А. Концентрација Fe се није значајно разликовала на растојањима од 2 km до 10 km, а Тукејев *post hoc* тест је идентификовао групу профила из тачака узорковања удаљених 1 km од ТЕ као групу са статистички већим  $c(\text{Fe})$  у поређењу са свим другим групама. Овакав резултат и статистички значајна вредност Пирсоновог коефицијента корелације између Fe, Mn и Co сугеришу да је порекло ових метала у земљишту истраживаног простора претежно природно, осим у непосредној околини ТЕНТ А. Тренд повећања концентрације са порастом растојања (посебно у површинском слоју) је запажен у случају Pb, што је вероватно последица густе мреже локалних путева даље од ТЕНТ А.

Статистички значајна разлика између средњих вредности концентрација тешких метала у узорцима који су узорковани у различитим правцима је установљена за све тешке метале, осим за Mn. Средње вредности концентрације тешких метала у различитим правцима истраживаног простора су приказане на слици 4.6. Највише средње вредности у уочене у источном и североисточном правцу који кореспондирају са западним и северозападним ветровима, а такође су ови подрегиони истраживаног простора под утицајем југосточних ветрова. Утицај ових ветрова је већ описан у одељку 4.2.3. Знатан број студија је нагласио да се релативно веће концентрације тешких метала од нормалних у земљишту око ТЕ могу очекивати у смеру доминантног ветра или њему блиском смеру услед

атмосферске депозиције летећег пепела емитованог из димњака ТЕ или оближњих одлагалишта пепела [75, 77, 100, 105, 142, 143, 221, 227, 228]. У скорашњем истраживању утицаја ТЕНТ (јединице А и Б) на околно земљиште није утврђен њен значајан негативан утицај на загађење земљишта, али је установљено да максималне концентрације тешких метала кореспондирају са претежним смером ветра [146]. Истраживањем које је претходило овом потврђен је утицај руже ветрова на повећање концентрације тешких метала у земљишту, али су измерене концентрације анализираних тешких метала на већем броју локација биле веће од медијане европских вредности, а највећи фактор обогаћења је израчунат за Cd, док су концентрације Cr и Ni биле веће од максимално дозвољених концентрација ових елемената у пољопривредном земљишту, што је приписано раду ТЕ [147].



**Слика 4.6** Средње вредности концентрација тешких метала у профилима земљишта у различитим правцима истраживаног простора у односу на ТЕНТ А

Одступање од овог обрасца је уочено једино за Mn, што сугерише његово природно порекло. Применом Тукејевог HSD теста је установљено да највеће статистички значајне разлике постоје између средњих вредности Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, и Zn постоје између E и (SW, S и W) подрегиона, и између средњих вредности



концентрација Co, Fe и Pb између SE и SW подрегиона. Овај налаз је у сагласности са ружом ветрова приказаној на слици 3.4 на којој се може видети да су северни и североисточни ветрови у истраживаном простору најмање учестали.

#### 4.3.4 Идентификација извора тешких метала у земљишту

Применом PCA екстраховано је седам  $PC$  које објашњавају 78,59 % пропорције укупне варијансе улазних података (концентрације анализираних тешких метала, дубина узорковања и физичкохемијске карактеристике земљишта). Очигледно је да улазни скуп података кога је чинило 18 оригиналних варијабли није добро редукован алатима PCA, што је индиција конкурентног утицаја више извора тешких метала на њихову дистрибуцију у земљишту. Резултати PCA су приказани у табели 4.15.

Главна компонента  $PC_1$  која објашњава 14,16 % укупне варијансе је била снажно и позитивно повезана са  $pH(KCl)$ ,  $EC(25\text{ }^\circ C)$  и  $c(CaCO_3)$  и као у случају радионуклида описује заједнички ефекат ових едафских параметара. Ова  $PC$  се међутим може приписати и утицају пепела на хемијске особине земљишта и атмосферску депозицију карбонатних честица које су формиране сагоревањем угља [76]. Пепео из ТЕНТ А је по природи алкалан, са  $pH(H_2O)$  у распону 7,7–7,9, док је вредност његове специфичне електричне проводљивости  $110\ \mu S\ cm^{-1}$  [157]. Као што је познато из бројних истраживања потенцијалне употребе летећег пепела као додатка за унапређење особина пољопривредног земљишта, алкални пепео може да узрокује повећање  $pH$  вредности земљишта, а растварање соли из честица летећег пепела може да доведе до проблема са салинитетом земљишта услед повећања специфичне електричне проводљивости [229]. Посматрајући само тешке метале, могу се запазити мале вредности коефицијента линеарне комбинације за Cr, Mn, Ni и Zn. Истраживање загађења узрокованог лужењем тешких метала током транспорта водене суспензије летећег пепела, открило је да се Ni, Cr и Zn екстрахују у значајном обиму током транспорта, док се Mn излужује током и након транспорта летећег пепела до одлагалишта пепела [78].

**Табела 4.15** Коефицијенти линеарне комбинације концентрација тешких метала и изабраних физичкохемијских карактеристика земљишта за главне компоненте након РСА и varimax ротације

Оригинална променљива	Комуналитет	Главне компоненте*						
		<i>PC</i> <sub>1</sub>	<i>PC</i> <sub>2</sub>	<i>PC</i> <sub>3</sub>	<i>PC</i> <sub>4</sub>	<i>PC</i> <sub>5</sub>	<i>PC</i> <sub>6</sub>	<i>PC</i> <sub>7</sub>
Дубина	0,81	0,03	-0,09	-0,02	0,02	-0,03	0,02	<b>0,90</b>
pH(KCl)	0,83	<b>0,87</b>	-0,12	0,20	0,04	0,02	0,03	0,12
EC(25 °C)	0,84	<b>0,84</b>	0,25	0,11	0,11	-0,04	-0,04	-0,22
c(TOC)	0,70	0,22	<b>0,59</b>	0,11	-0,31	-0,01	0,16	<b>-0,41</b>
c(CaCO <sub>3</sub> )	0,81	<b>0,78</b>	0,17	0,07	0,17	<b>0,36</b>	-0,08	0,01
$\rho_p$	0,72	-0,14	0,36	<b>0,52</b>	-0,10	0,08	-0,02	<b>0,53</b>
Песак	0,92	0,30	-0,13	<b>0,84</b>	0,09	0,30	0,02	-0,10
Прашина	0,88	-0,17	-0,02	<b>-0,89</b>	-0,17	0,15	-0,01	-0,06
Глина	0,82	-0,27	0,22	-0,02	0,07	<b>-0,82</b>	-0,03	0,16
c(Cd)	0,83	-0,05	<b>0,54</b>	0,35	-0,04	<b>0,60</b>	-0,18	-0,07
c(Cr)	0,85	0,14	-0,03	-0,17	<b>0,89</b>	-0,09	-0,02	0,05
c(Co)	0,86	-0,13	-0,07	-0,11	0,13	0,13	<b>0,89</b>	0,02
c(Cu)	0,52	0,00	0,02	0,20	<b>0,68</b>	0,09	-0,03	0,00
c(Fe)	0,74	-0,03	<b>0,78</b>	-0,05	0,15	-0,09	0,29	-0,05
c(Mn)	0,74	0,13	0,35	0,28	-0,28	0,03	<b>0,67</b>	-0,04
c(Ni)	0,84	0,31	0,27	0,39	<b>0,70</b>	0,08	0,13	-0,04
c(Pb)	0,71	-0,01	0,24	-0,03	0,16	<b>0,71</b>	0,27	0,20
c(Zn)	0,73	0,26	<b>0,72</b>	-0,06	0,14	0,19	-0,25	0,16
Пропорција укупне варијансе, %		14,16	12,99	12,75	11,70	10,45	8,57	7,98
Кумулативна пропорција укупне варијансе, %		14,16	27,15	39,90	51,60	62,04	70,61	78,59

\*Коефицијенти линеарне комбинације апсолутних вредности > 3,5 су болдиране.

Велике позитивне вредности коефицијента линеарне комбинације *c*(TOC), *c*(Zn), *c*(Cd) и *c*(Fe) су карактеристика *PC*<sub>2</sub> са 12,99 % пропорције укупне варијансе.

Ови елементи припадају групи халкофилних елемената. Матични стенски супстрат и педогенетски процеси у многоме утичу на дистрибуцију Fe и делимично на дистрибуцију Zn. Гвожђе је један од главних конституената земљине коре са просечном заступљеношћу око 5 % [1]. Цинк углавном потиче из литогених извора и у земљишту се може наћи у форми растворљивих (хлориди, сулфати, нитрати) и нерастворљивих (силикати, карбонати, фосфати, оксиди, сулфиди) соли [136]. Кадмијум и Zn су елементи сличне јонске структуре, електронегативности и хемијских својстава. Руде Zn различите елементе, од којих је са Cd најчешћи и најјаче повезан са Zn. Гвожђе у земљишту често формира хелате са хумусним и нехумусним органским супстанцама, посебно у површинском слоју земљишта. Корелациона анализа је показана да је највећа вредност Пирсоновог коефицијента корелације између Fe и  $c(\text{TOC})$  била у слоју  $d_{10}$  и износила је 0,45. Иако је Zn врло мобилан у већини земљишта, органска материја може везати Zn јаким везама, посебно у неутралним и алкалним земљиштима. Иако се Cd у земљиштима јавља у неорганским једињењима, у земљишном раствору се Cd појављује и у форми комплекса са различитим органским киселинама као што су аминокиселине, хуминске и фулвокиселине [1]. Додатно, код  $PC_2$  се могу приметити релативно ниске вредности коефицијента линеарне комбинације за Mn, Ni и Pb. За оксиде Fe и Mn се зна да су доминантни супстрати Ni у лигниту, док су Cd, Pb и Zn елементи који су више повезани са ситнијим него крупнијим честицама пепела. Слична просторна расподела Zn и Cd у земљишту са растојањем упућује на њихово заједничко порекло из ТЕНТ А. Сличан закључак је изведен и у истраживању које је спроведено у Грчкој [142], чији су аутори висок садржај ових елемената приписали депозицији крупних честица летећег пепела ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ) у околини ТЕ у басену Птолемаис-Козани (Ptolemais-Kozani). Узимајући у обзир све претходно наведено,  $PC_2$  се може описати као литогено-педогена компонента са одређеним утицајем који долази услед атмосферске депозиције летећег пепела.

Главна компонента  $PC_3$  је имала велике позитивне вредности коефицијента линеарне комбинације за песак и умерене за  $\rho_p$ , док је вредност овог коефицијента релативно висока за садржај праха. Удео укупне варијасне који је објашњен са овом  $PC$  је 12,75 %. Према овим вредностима,  $PC_3$  може бити приписана утицају пепела на механичку композицију земљишта. Дуготрајно уношење пепела у земљиште,

може променити расподелу честица земљишта преко смањења фракције праха и глине, посебно у потповршинском слоју земљишта [229]. Повећање садржаја песка и редукција фракције глине, је такође запажена у студијама са скоро подударном истраживаном простору као у овом истраживању [147, 192].

Главном компонентом  $PC_4$  доминирају позитивне високе вредности коефицијента линеарне комбинације за  $c(\text{Cu})$ ,  $c(\text{Ni})$  и  $c(\text{Cr})$ . У њој је садржано 11,70 % пропорције укупне варијансе. За  $PC_4$  се може претпоставити да претпоставља литогено-педогену контролу концентрације ових елемената у земљишту. Хром и Ni најчешће потичу из примарног стенског материјала, посебно у базалтним и ултрабазалтним стенама и повезују се са земљиштем које је од њих формирано педогенетским процесима. Високе концентрације Ni су измерене у алувијалним седиментима Велике Мораве, Колубаре и Саве које су формиране на ултрабазалтним стенама. Потврђено је да је порекло Ni у тим седиментима геохемијско [16]. Повећани садржај Cr су запажени у алувијалним земљиштима и обично прате велике концентрације Ni. У неколико студија које су спроведене у Италији, такође су нађене велике вредности концентрација Cr и Ni у алувијалним земљиштима услед присуства магматских стена [134, 135]. Ипак, допринос повећаним концентрацијама ових елемената од стране ТЕ не може бити искључен, у светлу обogaћења ових елемената у пепелу које је описано у одељку 4.3.3 (стр. 115). Група аутора је применом секвенцијалне екстракције на пепелу из ТЕНТ А и анализе тешких метала у појединим фракцијама пепела, утврдила да су Ni и Cr примарно асоцирани са Mg алуминосиликатимима, док је Cu повезан и са Mg и Ca алуминосиликатима [230]. Према свему реченом,  $PC_4$  се може посматрати као компонента мешовитог карактера која је примарно у релацији са литогеном контролом Cr, Cu и Ni и секундарно са утицајем ТЕ на обogaћење ових тешких метала услед дисперзије пепела из ТЕ.

Главном компонентом  $PC_5$ , којом је објашњено 10,45 % варијансе, доминирају велика негативна вредност коефицијента линеарне комбинације за глину и позитивне вредности за  $c(\text{Pb})$  и  $c(\text{Cd})$ . Подељени коефицијент линеарне комбинације за  $c(\text{Cd})$  између  $PC_2$  and  $PC_5$  сугерише да се Cd налази адсорбован од стране органске материје и Fe хидроксида више него на минералима глине. Како је истраживани простор и простор на коме се одвијају бројне пољопривредне

активности, фосфатна ђубрива, као и пестициди базирани на једињењима Pb и Cd који се користе у пољопривредној производњи могу бити извор ових елемената [135]. Велике вредности концентрација Pb у анализираном земљишту су последица саобраћајне емисије и резултат су дугогодишње употребе нафтних деривата са оловним адитивима у Србији у прошлости. Стога, ова компонента може бити интерпретирана као антропогени фактор повезан са пољопривредом и саобраћајем. Оваква интерпретација је додатно подржана значајним вредностима коефицијента линеарне комбинације за садржај карбоната и ниским вредностима за концентрације Zn и Co. Калцијум карбонат је активна компонента креча који служи за калцификацију земљишта која представља једну од најчешће коришћених агротехничких мера за побољшање квалитета земљишта. У циљу смањења дефицијенције Co у земљишту, врло честа пракса и многим земљама је и додавање Co у форми једноставних соли или хелата вештачким ђубривима [231], док су фосфатна ђубрива, али и многи други додаци земљишту који се користе у пољопривреди врло важан извор Zn у пољопривредним земљиштима [136, 137].

Главна компонента  $PC_6$ , на коју отпада 8,57 % пропорције укупне варијансе улазног скупа података, је јако повезана са  $c(\text{Mn})$  и  $c(\text{Co})$ . Манган је један од најобилнијих елемената у земљиној кори и најчешће се не сматра полутантом у земљишту. Садржај Co у земљишту је углавном наслеђен од примарног стенског материјала, а његово понашање у земљишту је углавном снажно условљено формацијом Mn оксида. Апсорпциони капацитет оксида Mn према Co је изразито велики. Иначе, угаљ и сагоревање других фосилних горива се не сматрају значајним изворима загађења земљишта кобалтом. Према томе,  $PC_6$  се може сматрати литогеном компонентом, пошто су концентрације Mn и Co врло уједначено распоређене у земљишту истраживаног простора. Упркос томе утицај ТЕНТ А на концентрације Mn и Co се не сме занемарити, имајући у виду знатно више концентрације ова два метала у профилима који су позиционирани најближе ТЕ у поређењу са удаљенијим локацијама, што се слаже са резултатима других студија [78, 232].

Седма главна компонента ( $PC_7$ ) дефинисана је дубином узорковања чија је вредност коефицијента линеарне комбинације веома висока (0,90), и две физичкохемијске карактеристике земљишта које су значајно условљене дубином -

$\rho_p$  (0,53) и ТОС (-0.41). Ова главна компонента објашњава 7,89 % укупне варијабилности оригиналних променљивих, потенцирајући на тај начин да је дубина узорковања фактор са најмање утицаја на расподелу концентрацију тешких метала у земљишту истраживаног простора.

#### 4.3.5 Процена загађења земљишта истраживаног простора

Дескриптивни статистички параметри показатеља загађења земљишта тешким металима (фактор обogaћења, геоакумулациони индекс и фактор контаминације) су приказани у табели 4.16 и на слици 4.7.

**Табела 4.16** Средње, минималне и максималне вредности фактора обogaћења ( $EF$ ), геоакумулационог индекса ( $I_{geo}$ ) и фактора контаминације ( $CF$ ) у узорцима земљишта ( $n = 150$ ) истраживаног простора

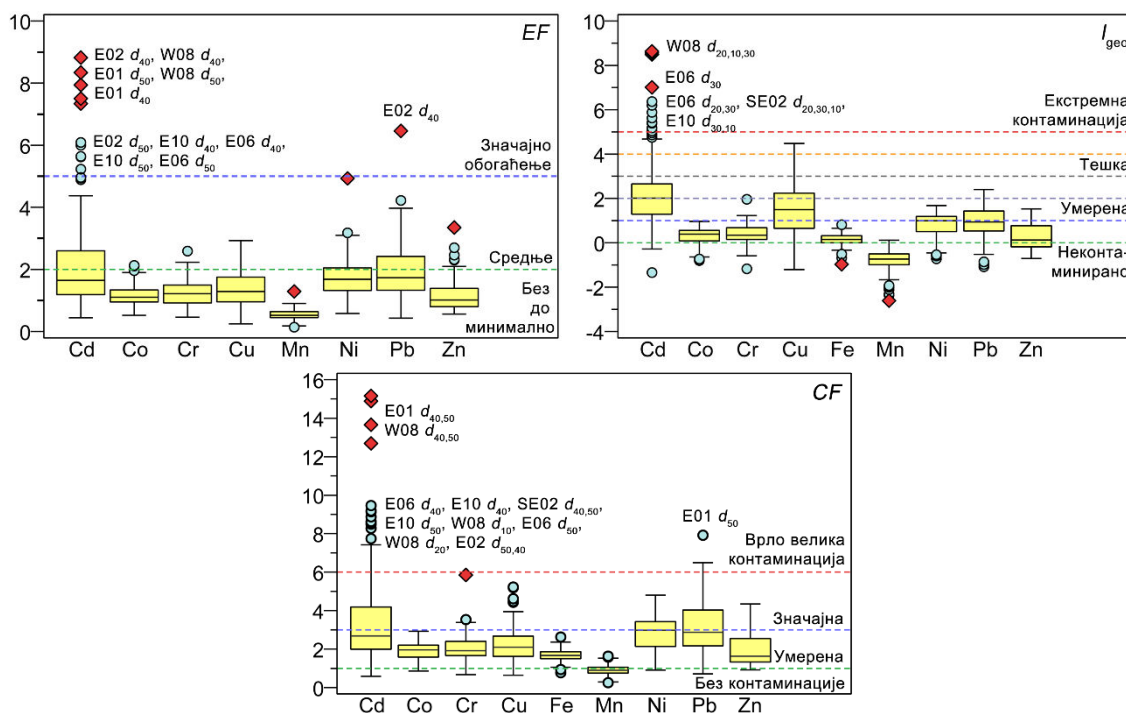
Тешки метал	$EF$			$I_{geo}$			$CF$		
	$\overline{EF}$	$EF_{min}$	$EF_{max}$	$\bar{I}_{geo}$	$I_{geo}^{min}$	$I_{geo}^{max}$	$\overline{CF}$	$CF_{min}$	$CF_{max}$
Cd	2,2	0,4	8,8	2,3	-1,3	8,6	3,7	0,6	15,2
Co	1,2	0,5	2,1	0,3	-0,8	1,0	1,9	0,9	2,9
Cr	1,2	0,5	2,6	0,4	-1,2	2,0	2,1	0,7	5,8
Cu	1,3	0,2	2,9	1,4	-1,2	4,5	2,2	0,6	5,2
Fe	–	–	–	0,2	-1,0	0,8	1,7	0,8	2,6
Mn	0,5	0,1	1,3	-0,8	-2,6	0,1	0,9	0,2	1,6
Ni	1,7	0,6	4,9	0,8	-0,7	1,7	2,8	0,9	4,8
Pb	1,9	0,4	6,5	0,9	-1,1	2,4	3,1	0,7	7,9
Zn	1,2	0,6	3,4	0,3	-0,7	1,5	1,9	0,9	4,3

На основу средње вредности фактора обogaћења,  $EF$ , обogaћење земљишта у садржају анализираних тешких метала опада следећим редоследом:  $Cd > Pb > Ni > Cu > Zn \geq Cr \geq Co > Mn$ . Важно је нагласити да је за све тешке метале, осим за Mn, утврђено обogaћење на некој од локација узорковања. У односу на средње вредности  $EF$ , за све тешке метале, осим Cd, земљиште испитиваног простора спада у категорију земљишта без обogaћења до минималног обogaћења. У односу на концентрације Cd, земљиште се може сматрати средње обogaћеним овим

тешким металом. Истраживање загађености земљишта услед изложености утицају три ТЕ које је спроведено у Јужноафричкој Републици, израчунавањем овог показатеља загађења, показало је да је да не постоји обогаћење Mn и Fe, док су опсези вредности  $EF$  за друге тешке метале износили: Cd (1,3–2,6), Cr (2,4–3,9), Cu (3,2–4,6), Ni (5,0–7,7), Pb (13–20) и Zn (2,5–2,8) [115]. Обогаћење земљишта тешким металима је установљено и у околини депоније пепела једне од највећих ТЕ у Индији при чему су израчунати  $EF$  у односу на фонске концентрације тешких метала у земљиној кори били: Cr (2,6–3,2), Cu (2,5–3,5), Mn (2,1–2,6), Ni (2,4–3,0) и Zn (1,8–2,5), што су значајно више вредности него вредности добијене овим истраживањем [228]. Вредности  $EF \geq 2$  су израчунате за Ni и Cu у земљишту приликом процене утицаја загађивача (између осталих и ТЕ на лигнит) на град Ајка у Мађарској, док је  $1,2 < EF < 1,8$  израчунат за садржаје Cd, Pb и Zn [104]. Вредности  $EF$  веће од 10 се сматрају поузданом индикацијом да испитивани елемент није природног порекла [233]. У овој студији није израчунат  $EF$  оволике вредности. Вредности  $EF$  које су мање од 5,0 се не сматрају алармантним, јер повећане вредности овог индикатора до овог нивоа могу настати услед међусобних разлика у саставу локалног земљишта и референтног земљишта које је узето за рачунање  $EF$  [149]. За највећи број узорка израчунат је  $EF$  мањи од ове вредности, док је само 11 узорка било са  $EF > 5$  (Cd – 10, Pb – 1). Као што се са слике 4.7 може видети, ови узорци припадају дубљим слојевима ( $d_{40}$  и  $d_{50}$ ) профила из источног дела истраживаног простора (E01, E02, E06, E10) и профила W08. Значајно обогаћење Cd у дубљим слојевима може да буде индиција антропогене активности у прошлости или повећаног излуживања Cd површинских и транспорта у дубље слојеве [234].

Посматрајући средње вредности геоакумулационог индекса,  $I_{geo}$ , земљиште истраживаног простора се у погледу заступљености појединих тешких метала може сматрати: у случају Mn – неконтаминираним, Cu – умерено контаминираним, Cd – умерено до тешко контаминираним, док је средња вредност  $I_{geo}$  за остале тешке метале била између вредности 0 и 1 што земљиште сврстава у класу неконтаминираног до умерено контаминираног земљишта. Студија о утицају ТЕ на околно земљиште у Грчкој је на основу вредности овог показатеља загађења, земљиште испитиваног простора је сврстала у класу незагађеног земљишта у

погледу садржаја Cu, Fe, Pb и Zn, док је умерена контаминација израчуната за значајан број узорака у погледу Cr, Ni и Mn [76].

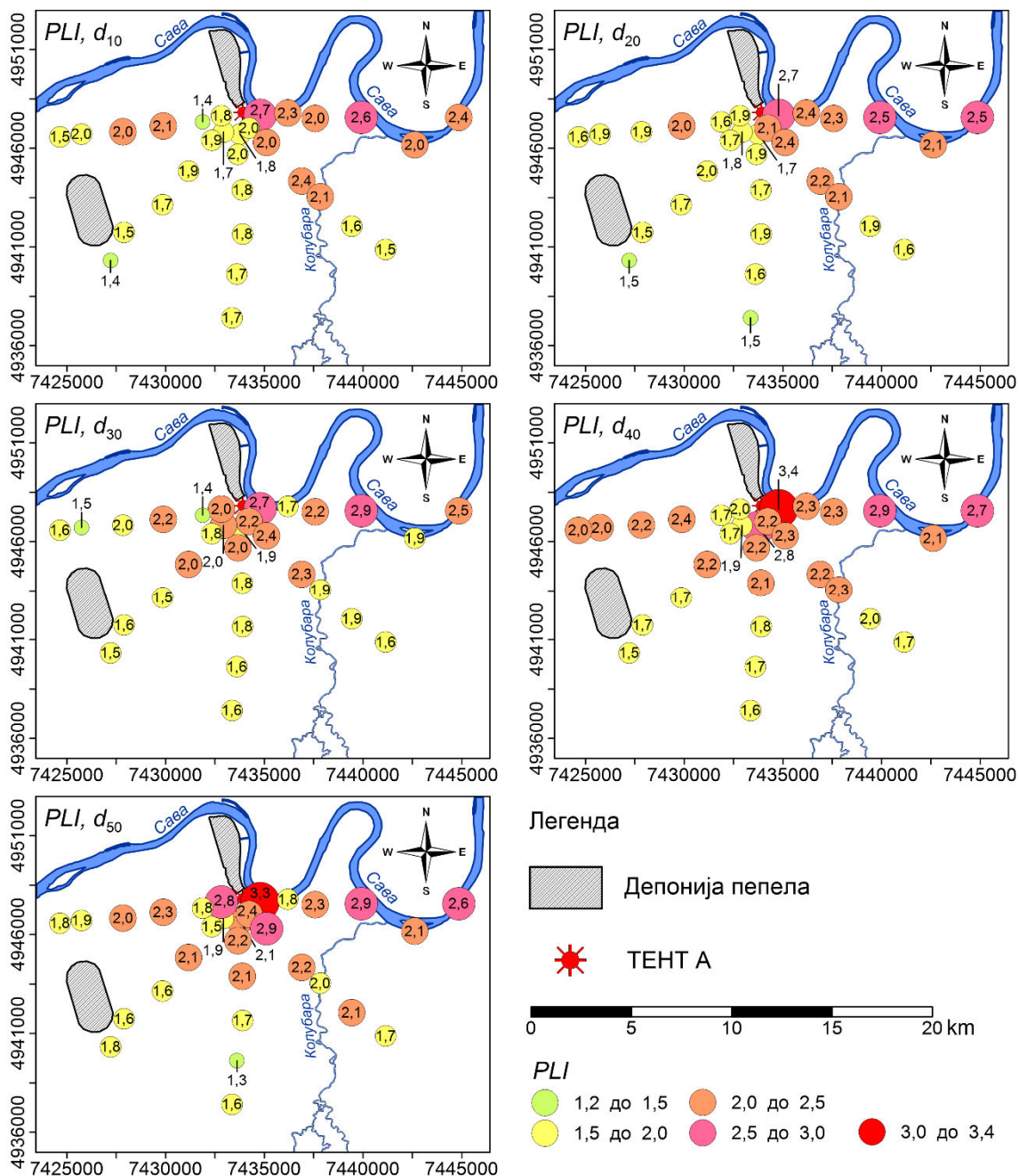


**Слика 4.7** Правоугаони (box-whiskers) дијаграми фактора обогаћења (*EF*), геоакумулационог индекса (*I<sub>geo</sub>*) и фактора контаминације (*CF*) у узорцима земљишта (*n* = 150) истраживаног простора

Полазећи од средњих вредности фактора контаминације, *CF*, земљиште истраживаног простора се у односу на европске вредности може сматрати неконтaминaним у погледу садржаја Mn, док је за све остале метале утврђено постојање умерене контаминације, осим за Cd и Pb за кога је утврђено постојање значајне контаминације. Највећи број узорака (слика 4.7) који припадају категорији значајне контаминације је забележен за Cd и Pb, али се у овој категорији нашао и значајан број узорака у односу на концентрације Ni, Zn и Cu, па се може претпотставити антропогено порекло ових метала у земљишту истраживаног простора. До сличних вредности су дошли и аутори истраживања које се бавило проучавањем расподелом и потенцијалним еколошким и здравственим ризиком TE на угаљ на резидентна подручја у Кини [227]. Судећи према броју узорака који



улазе у категорију врло велике контаминације, антропогено загађење Cd и Pb представља највећи проблем на истраживаном простору.



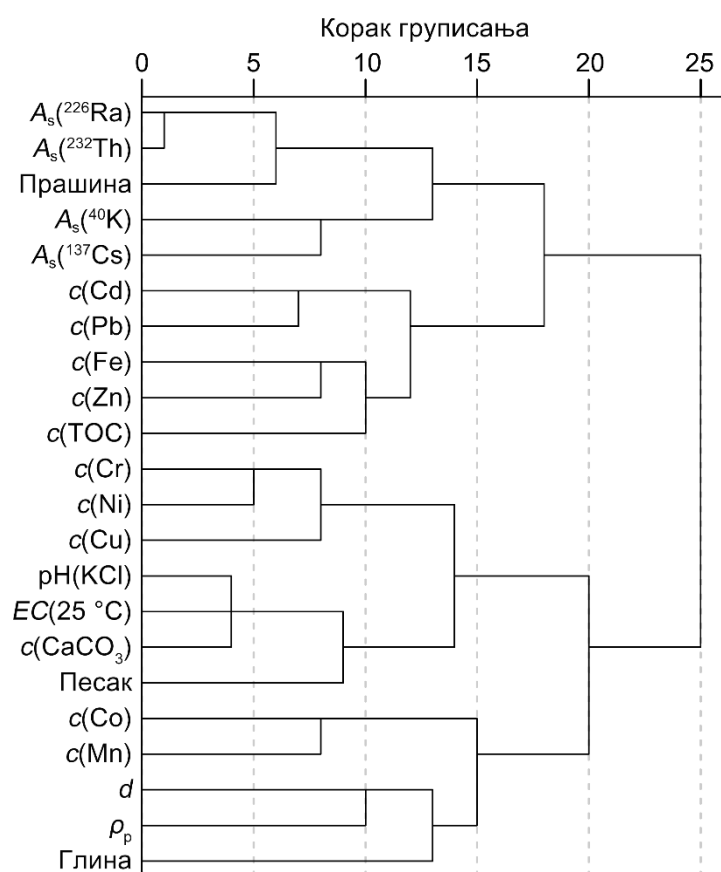
**Слика 4.8** Просторна расподела вредности индекса укупног загађења (*PLI*) на истраживаном простору на различитим дубинама узорковања

Вредности индекса укупног загађења тешким металима, *PLI*, за све анализиране узорке се налазе у опсегу од 1,3 до 3,4. Слика 4.8 представља

просторну расподелу *PLI* вредности на истраживаном простору на различитим дубинама узорковања. Вредности овог индекса су биле веће од 1 за све узорке, што је јасна индиција да је земљиште истраживаног простора контаминирано у односу на европске фонске концентрације тешких метала. Вредности *PLI* су у односу на дубину биле уједначене, али се могао запазити благи раст средњих вредности са порастом дубине профила ( $d_{10,20,30} = 1,9$  и  $d_{40,50} = 2,1$ ).

#### 4.4 ХИЈЕРАРХИЈСКА АНАЛИЗА ГРУПИСАЊА РАДИОНУКЛИДА, ТЕШКИХ МЕТАЛА И ФИЗИЧКОХЕМИЈСКИХ КАРАКТЕРИСТИКА ЗЕМЉИШТА

На основу НСА утврђен је степен корелације између радионуклида, тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта истраживаног простора. Резултат НСА је представљен на слици 4.9 у облику дендрограма.



Слика 4.9 Дендограм добијен хијерархијском анализом груписања специфичних активности радионуклида, концентрација тешких метала и физичкохемијских карактеристика земљишта

Хијерархијска анализа груписања је у основи потврдила резултате РСА и корелационе анализе. Са дендрограма се може уочити постојање пет кластера (пресек на 14. кораку груписања). Први кластер чине сви испитивани радионуклиди и механичка фракција прашине, што показује да су радионуклиди, пре свега природни, примарно везани за финије честице земљишта. Присуство  $^{137}\text{Cs}$  у овом кластеру је последица значајне позитивне корелације са  $^{40}\text{K}$  која је условљена њиховим сличним хемијским понашањем у земљишту. Други кластер чине метали Cd, Pb, Fe и Zn и концентрације укупног органског угљеника, тако да се може закључити да ова физичкохемијска карактеристика највећи утицај испољава на расподелу ова четири тешка метала. У трећи кластер спадају Cr, Ni, Cu, физичкохемијске карактеристике pH(KCl), EC(25°C) и  $c(\text{CaCO}_3)$  и фракција песка. Повезаност ових метала са песком који представља у највећем делу минералну фракцију земљишта, сведочи о њиховом претежном природном пореклу. Висок степен корелације између Co и Mn је довео ова два елемента у посебан, пети, кластер. Последњи кластер чине дубина узорковања и две карактеристике земљишта које од ње највише зависе – густина чврсте фазе земљишта и удео глине. Изаолованост глине у овом кластеру, далеко од свих осталих кластера, је индикација постојања антропогеног утицаја на концентрације анализираних тешких метала.

#### **4.5 ГЕОСТАТИСТИЧКА АНАЛИЗА ПРОСТОРНЕ ДИСТРИБУЦИЈЕ РАДИОНУКЛИДА И ТЕШКИХ МЕТАЛА У ЗЕМЉИШТУ ИСТРАЖИВАНОГ ПРОСТОРА**

Геостатистичка анализа просторне расподеле испитиваних радионуклида и тешких метала на истраживаном простору је извршена преко семивариограмске анализе и мапирањем њихове дистрибуције у виду контурних мапа.

##### **4.5.1 Анализа семивариограма**

Визуелном провером експерименталних семивариограма, унакрсном валидацијом и поређењем добијених вредности  $RSS$  и  $r^2$  (табела 4.17) одабрани су теоријски модели семивариограма са највећим степеном поклапања за које су одређени одступање ( $C_0$ ), праг ( $\sigma^2$ ), домет ( $a$ ) и однос одступања и прага ( $C_0 \sigma^2$ , енг. *nugget to sill ratio*). Ови параметри најбоље фитованих теоријских семивариограма су представљени табелом 4.18. Вредности  $a$  наведене за линеарне

моделе се не могу сматрати правим вредностима домета, јер линеарни модел не поседује плато и не достиже праг, па се за вредност  $a$  узима највећа вредност корака ( $h$ ) која је коришћена за формирање семивариограма. Са друге стране, вредност практичног односно ефективног домета, тј. растојања између парова тачака на којој семиваријанса достиже 95 % вредности прага, код сферичног модела износи  $3^{0.5}a$ , а код експоненцијалног  $3a$  [152]. Однос одступања и прага,  $C_0 \sigma^2$ , изражен у процентима се може користити за одређивање просторне зависности специфичне активности радионуклида и концентрације тешких метала, али само у дефинисаном домету  $a$ . За вредности  $C_0 \sigma^2 < 25$  %, испитивана варијабла показује изражену просторну зависност. За вредности између 25 % и 75 %, сматра се да је варијабла од интереса умерено просторно зависна, док се узима да је просторна зависност слаба уколико је  $C_0 \sigma^2 > 75$  %. Интерпретација просторне зависности варијабле од интереса се не може извршити код линеарног модела преко  $C_0 \sigma^2$  због непостојања прага у правом смислу.

Као што се може уочити, модели теоријских семивариограма са најбољим поклапањем са експерименталним подацима су различити међу испитиваним елементима и за појединачне радионуклиде и тешке метале се разликују са дубином узорковања. У случају радионуклида доминирају Гаусов и експоненцијални модел у по девет и пет случајева респективно, док су се сферични и линеарни показали као најбољи у по три случаја. Код тешких метала најчешћи је Гаусов модел (20 случајева), сферични и линеарни модел су подједнако заступљени (13 и 11 случајева, редом), а експоненцијални модел је заступљен само у једном случају ( $C_0$ ,  $d_{20}$ ).

Посматрајући вредности домета дистрибуције специфичне активности радионуклида, уочава се да су оне биле највеће у случају  $^{232}\text{Th}$  (3,61–31,1 km) и  $^{226}\text{Ra}$  (950–8720 km), што јасно указује на њихову просторну зависност на целом испитиваном простору, а тиме и потврђује претпоставку о њиховом природном пореклу. Домети за  $A_s(^{137}\text{Cs})$  су за дубине узорковања  $d_{10-30}$  значајно већи у односу на  $d_{40,50}$  што имплицира да је шира просторна зависност специфичне активности овог радионуклида у горњим слојевима земљишта последица његове једновремене депозиције на овом простору после чернобилског акцидента, а смањење домета са дубином консеквенца различите брзине дифузије овог радионуклида у земљиште, зависно од типа земљишта.

**Табела 4.17** Параметри степена поклапања теоријских модела семивариограма коришћени за одређивање најбољег семивариограма за радионуклиде и тешке метале у земљишту истраживаног простора (болдираним цифрама су означене вредности теоријског модела семивариограма које најбоље одговарају експерименталном семивариограму)

Слој	Пара- метар	Еле- мент	Модел				Еле- мент	Модел			
			Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични		Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични
$d_{10}$	$r^2$	$^{40}\text{K}$	0,16	<b>0,22</b>	0,00	0,21	$^{226}\text{Ra}$	0,21	<b>0,26</b>	0,08	0,28
	<i>RSS</i>		$2,68 \times 10^6$	<b><math>2,45 \times 10^6</math></b>	$3,10 \times 10^6$	$2,50 \times 10^6$		$3,31 \times 10^2$	<b><math>3,03 \times 10^2</math></b>	$3,78 \times 10^2$	$3,05 \times 10^2$
$d_{20}$	$r^2$		0,00	0,01	0,00	<b>0,01</b>		0,38	<b>0,43</b>	0,21	0,41
	<i>RSS</i>		$1,85 \times 10^8$	$1,84 \times 10^8$	$1,86 \times 10^8$	<b><math>1,84 \times 10^8</math></b>		$6,58 \times 10^2$	<b><math>5,94 \times 10^2</math></b>	$8,12 \times 10^2$	$6,18 \times 10^2$
$d_{30}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,26</b>	0,00		0,29	<b>0,32</b>	0,30	0,00
	<i>RSS</i>		$3,90 \times 10^6$	$3,90 \times 10^6$	<b><math>3,90 \times 10^6</math></b>	$3,90 \times 10^6$		$1,61 \times 10^3$	<b><math>1,53 \times 10^3</math></b>	$1,59 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$
$d_{40}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,28</b>	0,00		<b>0,46</b>	0,43	0,39	0,42
	<i>RSS</i>		$3,77 \times 10^6$	$3,77 \times 10^6$	<b><math>3,77 \times 10^6</math></b>	$3,77 \times 10^6$		<b><math>2,02 \times 10^3</math></b>	$2,16 \times 10^3$	$2,28 \times 10^3$	$2,21 \times 10^3$
$d_{50}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,37</b>	0,00		0,38	<b>0,46</b>	0,19	0,42
	<i>RSS</i>		$7,01 \times 10^6$	$7,01 \times 10^6$	<b><math>7,01 \times 10^6</math></b>	$7,01 \times 10^6$		$7,75 \times 10^2$	<b><math>6,80 \times 10^2</math></b>	$9,81 \times 10^2$	$7,33 \times 10^2$

Слој	Пара- метар	Еле- мент	Модел				Еле- мент	Модел			
			Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични		Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични
Табела 4.17, <i>наставак</i>											
$d_{10}$	$r^2$	$^{232}\text{Th}$	<b>0,52</b>	0,48	0,48	0,48	$^{137}\text{Cs}$	<b>0,45</b>	0,45	0,42	0,44
	<i>RSS</i>		<b><math>6,49 \times 10^3</math></b>	$7,03 \times 10^3$	$7,13 \times 10^3$	$7,29 \times 10^3$		<b>9,56</b>	9,71	10,1	10,3
$d_{20}$	$r^2$		0,60	0,58	0,57	<b>0,60</b>		0,50	0,51	0,26	<b>0,53</b>
	<i>RSS</i>		$1,32 \times 10^4$	$1,37 \times 10^4$	$1,40 \times 10^4$	<b><math>1,30 \times 10^4</math></b>		31,4	30,5	45,8	<b>29,3</b>
$d_{30}$	$r^2$		<b>0,04</b>	0,00	0,05	0,00		<b>0,59</b>	0,57	0,48	0,58
	<i>RSS</i>		<b><math>1,25 \times 10^6</math></b>	$1,30 \times 10^6$	$1,24 \times 10^6$	$1,30 \times 10^6$		<b>13,4</b>	14,1	16,8	13,8
$d_{40}$	$r^2$		0,44	<b>0,47</b>	0,45	0,44		0,31	<b>0,42</b>	0,00	0,42
	<i>RSS</i>		$1,73 \times 10^5$	<b><math>1,63 \times 10^5</math></b>	$1,70 \times 10^5$	$1,70 \times 10^6$		10,2	<b>8,42</b>	14,1	8,66
$d_{50}$	$r^2$		0,47	<b>0,49</b>	0,48	0,47		0,33	<b>0,39</b>	0,02	0,39
	<i>RSS</i>		$3,61 \times 10^4$	<b><math>3,43 \times 10^4</math></b>	$3,55 \times 10^4$	$3,57 \times 10^4$		0,18	<b>0,16</b>	0,26	0,17
$d_{10}$	$r^2$	Cd	0,47	0,48	0,28	<b>0,48</b>	Co	0,00	0,00	0,27	<b>0,00</b>
	<i>RSS</i>		$1,35 \times 10^{-4}$	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,84 \times 10^{-4}$	<b><math>1,31 \times 10^{-4}</math></b>		$2,61 \times 10^2$	$2,61 \times 10^2$	$1,91 \times 10^2$	<b><math>2,61 \times 10^2</math></b>
$d_{20}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,12</b>	0,00		<b>0,42</b>	0,00	0,44	0,00
	<i>RSS</i>		$1,20 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	<b><math>1,06 \times 10^{-4}</math></b>	$1,20 \times 10^{-4}$		<b>62,2</b>	$1,07 \times 10^2$	60,5	$1,07 \times 10^2$
$d_{30}$	$r^2$		0,74	<b>0,78</b>	0,62	0,78		0,12	<b>0,19</b>	0,31	0,20
	<i>RSS</i>		$1,10 \times 10^{-4}$	<b><math>9,41 \times 10^{-5}</math></b>	$1,62 \times 10^{-4}$	$9,55 \times 10^{-5}$		81,9	<b>75,7</b>	64,2	75,9
$d_{40}$	$r^2$		0,47	<b>0,49</b>	0,28	0,49		0,00	0,00	0,12	<b>0,00</b>
	<i>RSS</i>		$1,40 \times 10^{-4}$	<b><math>1,34 \times 10^{-4}</math></b>	$1,88 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-4}$		$2,57 \times 10^2$	$2,57 \times 10^2$	$2,25 \times 10^2$	<b><math>2,57 \times 10^2</math></b>
$d_{50}$	$r^2$		0,48	0,50	0,40	<b>0,51</b>		0,02	0,03	0,08	<b>0,03</b>
	<i>RSS</i>		$3,60 \times 10^{-4}$	$3,49 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^{-4}$	<b><math>3,39 \times 10^{-4}</math></b>		$1,93 \times 10^2$	$1,90 \times 10^2$	$1,82 \times 10^2$	<b><math>1,90 \times 10^2</math></b>

Слој	Пара- метар	Еле- мент	Модел				Еле- мент	Модел			
			Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични		Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични
Табела 4.17, <i>наставак</i>											
$d_{10}$	$r^2$	Cr	0,45	<b>0,52</b>	0,20	0,51	Cu	0,10	0,17	0,00	<b>0,19</b>
	RSS		$9,26 \times 10^4$	<b><math>7,78 \times 10^4</math></b>	$1,28 \times 10^5$	$8,10 \times 10^4$		$1,77 \times 10^4$	$1,62 \times 10^4$	$1,93 \times 10^4$	<b><math>1,63 \times 10^4</math></b>
$d_{20}$	$r^2$		0,47	<b>0,55</b>	0,18	0,55		0,00	0,00	<b>0,12</b>	0,00
	RSS		$7,89 \times 10^2$	<b><math>6,42 \times 10^2</math></b>	$1,17 \times 10^3$	$6,62 \times 10^2$		$1,58 \times 10^3$	$1,58 \times 10^3$	<b><math>1,58 \times 10^3</math></b>	$1,58 \times 10^3$
$d_{30}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00		0,00	0,00	<b>0,02</b>	0,00
	RSS		$5,55 \times 10^2$	$5,55 \times 10^2$	<b><math>5,55 \times 10^2</math></b>	$5,55 \times 10^2$		$1,87 \times 10^2$	$1,87 \times 10^2$	<b><math>1,82 \times 10^2</math></b>	$1,87 \times 10^2$
$d_{40}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,00</b>	0,00		0,00	0,00	<b>0,26</b>	0,00
	RSS		$2,94 \times 10^3$	$2,94 \times 10^3$	<b><math>2,94 \times 10^3</math></b>	$2,94 \times 10^3$		$1,65 \times 10^3$	$1,65 \times 10^3$	<b><math>1,65 \times 10^3</math></b>	$1,65 \times 10^3$
$d_{50}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,01</b>	0,00		0,00	0,00	<b>0,20</b>	0,00
	RSS		$4,93 \times 10^3$	$4,93 \times 10^3$	<b><math>4,93 \times 10^3</math></b>	$4,93 \times 10^3$		$3,69 \times 10^3$	$3,69 \times 10^3$	<b><math>3,69 \times 10^3</math></b>	$3,69 \times 10^3$
$d_{10}$	$r^2$	Fe	0,14	0,17	0,02	<b>0,14</b>	Mn	0,60	<b>0,67</b>	0,18	0,65
	RSS		$2,38 \times 10^3$	$2,29 \times 10^3$	$2,69 \times 10^3$	<b><math>2,25 \times 10^3</math></b>		$3,52 \times 10^5$	<b><math>2,73 \times 10^5</math></b>	$6,64 \times 10^5$	$3,00 \times 10^5$
$d_{20}$	$r^2$		0,29	<b>0,35</b>	0,20	0,36		0,65	<b>0,68</b>	0,27	0,66
	RSS		$5,52 \times 10^1$	<b><math>4,92 \times 10^1</math></b>	$7,35 \times 10^1$	$4,92 \times 10^1$		$1,94 \times 10^6$	<b><math>1,71 \times 10^6</math></b>	$3,90 \times 10^6$	$1,80 \times 10^6$
$d_{30}$	$r^2$		0,07	0,08	0,00	<b>0,09</b>		0,52	<b>0,58</b>	0,12	0,57
	RSS		$6,67 \times 10^2$	$6,53 \times 10^2$	$7,13 \times 10^2$	<b><math>6,50 \times 10^2</math></b>		$3,27 \times 10^7$	<b><math>2,70 \times 10^7</math></b>	$5,65 \times 10^7$	$2,81 \times 10^7$
$d_{40}$	$r^2$		0,22	<b>0,29</b>	0,01	0,31		0,14	0,18	0,01	<b>0,18</b>
	RSS		$2,87 \times 10^2$	<b><math>2,55 \times 10^2</math></b>	$3,54 \times 10^2$	$2,58 \times 10^2$		$4,09 \times 10^7$	$4,67 \times 10^7$	$5,65 \times 10^7$	<b><math>4,65 \times 10^7</math></b>
$d_{50}$	$r^2$		0,05	0,10	0,00	<b>0,11</b>		0,00	0,00	<b>0,06</b>	0,00
	RSS		$2,10 \times 10^4$	$1,98 \times 10^4$	$2,17 \times 10^4$	<b><math>1,96 \times 10^4</math></b>		$6,45 \times 10^{10}$	$6,45 \times 10^{10}$	<b><math>6,45 \times 10^{10}</math></b>	$6,45 \times 10^{10}$

Слој	Пара- метар	Еле- мент	Модел				Еле- мент	Модел				
			Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични		Експон.	Гаусов	Линеарни	Сферични	
Табела 4.17, <i>наставак</i>												
$d_{10}$	$r^2$	Ni	0,81	<b>0,82</b>	0,78	0,82	Pb	0,29	<b>0,41</b>	0,40	0,39	
	RSS		$3,12 \times 10^8$	<b><math>2,70 \times 10^8</math></b>	$3,28 \times 10^8$	$2,85 \times 10^8$		$1,13 \times 10^5$	<b><math>9,46 \times 10^4</math></b>	$1,44 \times 10^5$	$1,01 \times 10^5$	
$d_{20}$	$r^2$		0,80	<b>0,83</b>	0,76	0,83		0,20	<b>0,28</b>	0,00	0,28	
	RSS		$4,92 \times 10^7$	<b><math>3,99 \times 10^7</math></b>	$5,57 \times 10^7$	$4,39 \times 10^7$		$4,92 \times 10^3$	<b><math>4,30 \times 10^3</math></b>	$5,89 \times 10^3$	$4,39 \times 10^3$	
$d_{30}$	$r^2$		0,69	<b>0,71</b>	0,62	0,71		0,00	0,00	<b>0,17</b>	0,00	
	RSS		$1,40 \times 10^9$	<b><math>1,23 \times 10^9</math></b>	$1,61 \times 10^9$	$1,27 \times 10^9$		$2,68 \times 10^3$	$2,68 \times 10^3$	<b><math>2,68 \times 10^3</math></b>	$2,68 \times 10^3$	
$d_{40}$	$r^2$		0,57	0,59	0,56	<b>0,59</b>		0,25	<b>0,34</b>	0,01	0,33	
	RSS		$8,34 \times 10^7$	$8,03 \times 10^7$	$8,64 \times 10^7$	<b><math>7,99 \times 10^7</math></b>		$1,49 \times 10^6$	<b><math>1,30 \times 10^6</math></b>	$1,88 \times 10^6$	$1,36 \times 10^6$	
$d_{50}$	$r^2$		0,59	<b>0,63</b>	0,56	0,62		0,14	<b>0,22</b>	0,00	0,21	
	RSS		$9,71 \times 10^9$	<b><math>8,68 \times 10^9</math></b>	$1,03 \times 10^{10}$	$8,90 \times 10^9$		$2,63 \times 10^4$	<b><math>2,37 \times 10^4</math></b>	$2,96 \times 10^4$	$2,43 \times 10^4$	
$d_{10}$	$r^2$	Zn	0,18	<b>0,25</b>	0,00	0,26						
	RSS		26,1	<b>23,9</b>	31,4	24,5						
$d_{20}$	$r^2$		0,00	0,00	<b>0,09</b>	0,00						
	RSS		$1,96 \times 10^2$	$1,96 \times 10^2$	<b><math>1,96 \times 10^2</math></b>	$1,96 \times 10^2$						
$d_{30}$	$r^2$		0,17	<b>0,24</b>	0,00	0,26						
	RSS		$5,63 \times 10^3$	<b><math>5,08 \times 10^3</math></b>	$6,65 \times 10^3$	$5,12 \times 10^3$						
$d_{40}$	$r^2$		0,10	0,12	0,00	<b>0,12</b>						
	RSS		$1,67 \times 10^3$	$1,63 \times 10^3$	$1,84 \times 10^3$	<b><math>1,62 \times 10^3</math></b>						
$d_{50}$	$r^2$		0,11	0,16	0,00	<b>0,19</b>						
	RSS		57,1	52,8	62,7	<b>51,7</b>						



**Табела 4.18** Параметри теоријских модела семивариограма са најбољим поклапањем са експерименталним подацима за специфичне активности радионуклиде и концентрације тешких метала (Вох-Сох трансформисане вредности) у земљишту истраживаног простора

Елемент	Слој	Модел	Параметар			
			$C_0$	$\sigma^2$	$a/m$	$C_0 \sigma^2$
$^{40}\text{K}$	$d_{10}$	Гаусов	1,00	1229,00	730	$8,14 \times 10^{-4}$
	$d_{20}$	Сферични	1360,00	11200,00	790	0,12
	$d_{30}$	Линеарни	1532,86	1532,86	9812	1,00
	$d_{40}$	Линеарни	1288,13	1288,13	9812	1,00
	$d_{50}$	Линеарни	1557,46	1557,46	9812	1,00
$^{226}\text{Ra}$	$d_{10}$	Гаусов	0,01	13,56	950	$7,37 \times 10^{-4}$
	$d_{20}$	Гаусов	0,01	21,35	1270	$4,68 \times 10^{-4}$
	$d_{30}$	Гаусов	23,73	52,18	8720	0,45
	$d_{40}$	Експон.	0,10	43,77	2860	$2,28 \times 10^{-3}$
	$d_{50}$	Гаусов	0,01	22,14	1220	$4,52 \times 10^{-4}$
$^{232}\text{Th}$	$d_{10}$	Експон.	4,70	93,40	3610	0,05
	$d_{20}$	Сферични	27,30	144,80	9520	0,19
	$d_{30}$	Експон.	614,00	1345,00	31100	0,46
	$d_{40}$	Гаусов	267,00	617,80	7580	0,43
	$d_{50}$	Гаусов	159,20	328,90	7600	0,48
$^{137}\text{Cs}$	$d_{10}$	Експон.	1,51	4,45	3760	0,34
	$d_{20}$	Сферични	1,23	7,26	4110	0,17
	$d_{30}$	Експон.	0,11	5,04	2020	0,02
	$d_{40}$	Гаусов	0,01	3,34	830	$2,99 \times 10^{-3}$
	$d_{50}$	Гаусов	$1,00 \times 10^{-3}$	0,42	950	$2,38 \times 10^{-4}$
Cd	$d_{10}$	Сферични	$1,90 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-2}$	3000	0,01
	$d_{20}$	Линеарни	$7,84 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	9812	0,70
	$d_{30}$	Гаусов	$3,68 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-2}$	3620	0,21
	$d_{40}$	Гаусов	$1,36 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-2}$	1180	0,09
	$d_{50}$	Сферични	$5,83 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-2}$	8400	0,27

Елемент	Слој	Модел	Параметар			
			$C_0$	$\sigma^2$	$a/m$	$C_0 \sigma^2$
Табела 4.18, <i>наставак</i>						
Со	$d_{10}$	Сферични	0,01	17,79	640	$5,62 \times 10^{-4}$
	$d_{20}$	Експон.	4,74	26,49	31100	0,18
	$d_{30}$	Гаусов	0,01	8,81	600	$1,14 \times 10^{-3}$
	$d_{40}$	Сферични	0,01	16,57	560	$6,04 \times 10^{-4}$
	$d_{50}$	Сферични	0,01	13,33	920	$7,50 \times 10^{-4}$
Сг	$d_{10}$	Гаусов	0,10	220,30	2400	$4,54 \times 10^{-4}$
	$d_{20}$	Гаусов	0,01	22,97	2210	$4,35 \times 10^{-4}$
	$d_{30}$	Линеарни	13,68	13,68	9812	1,00
	$d_{40}$	Линеарни	23,61	23,61	9812	1,00
	$d_{50}$	Линеарни	39,40	39,40	9812	1,00
Си	$d_{10}$	Сферични	0,10	98,60	1250	$1,01 \times 10^{-3}$
	$d_{20}$	Линеарни	29,06	29,06	9812	1,00
	$d_{30}$	Линеарни	11,89	13,76	9812	0,86
	$d_{40}$	Линеарни	23,65	23,65	9812	1,00
	$d_{50}$	Линеарни	33,61	33,61	9812	1,00
Fe	$d_{10}$	Сферични	3,16	27,65	3330	0,11
	$d_{20}$	Гаусов	0,01	4,90	1480	$2,04 \times 10^{-3}$
	$d_{30}$	Сферични	1,99	16,66	1700	0,12
	$d_{40}$	Гаусов	0,01	11,97	1000	$8,35 \times 10^{-4}$
	$d_{50}$	Сферични	0,10	101,00	1150	$9,90 \times 10^{-4}$
Mn	$d_{10}$	Гаусов	1,00	706,50	1390	$1,42 \times 10^{-3}$
	$d_{20}$	Гаусов	57,00	2128,00	1310	0,03
	$d_{30}$	Гаусов	10,00	6306,00	1400	$1,59 \times 10^{-3}$
	$d_{40}$	Сферични	2590,00	6352,00	3560	0,41
	$d_{50}$	Линеарни	191563	191563	9812	1,00
Ni	$d_{10}$	Гаусов	1500,00	27610,00	5080	0,05
	$d_{20}$	Гаусов	210,00	10480,00	4570	0,02
	$d_{30}$	Гаусов	1000,00	41240,00	4120	0,02
	$d_{40}$	Сферични	1270,00	10280,00	9690	0,12
	$d_{50}$	Гаусов	22200,00	113400,00	5110	0,20

Елемент	Слој	Модел	Параметар			
			$C_0$	$\sigma^2$	$a/m$	$C_0 \sigma^2$
Табела 4.18, <i>наставак</i>						
Pb	$d_{10}$	Гаусов	0,10	283,40	810	$3,53 \times 10^{-4}$
	$d_{20}$	Гаусов	0,10	56,39	770	$1,77 \times 10^{-3}$
	$d_{30}$	Линеарни	52,29	52,29	9812	1,00
	$d_{40}$	Гаусов	1,00	887,00	880	$1,13 \times 10^{-3}$
	$d_{50}$	Гаусов	0,10	97,10	760	$1,03 \times 10^{-3}$
Zn	$d_{10}$	Гаусов	0,01	4,31	690	$2,32 \times 10^{-3}$
	$d_{20}$	Линеарни	16,05	16,05	9812	1,00
	$d_{30}$	Гаусов	0,10	79,90	610	$1,25 \times 10^{-3}$
	$d_{40}$	Сферични	3,00	39,02	1450	0,08
	$d_{50}$	Сферични	0,24	8,58	1150	0,03

За  $^{40}\text{K}$  вредност  $a$  је за слојеве  $d_{10}$  и  $d_{20}$  врло мала и износи 730 m и 790 m, респективно, док је за остале дубине просторна зависност описана линеарним моделом чије су параметри  $C_0$  и  $\sigma^2$  једнаки (потпуни ефекат одступања) што значи да не постоји просторна аутокорељација специфичне активности на дубинама  $d_{30-50}$  на истраживаном простору. Према вредности  $C_0 \sigma^2$ , у оквирима дефинисаних домета (не узимајући при томе у разматрање линеарне моделе), постоји изражена просторна зависност  $A_s(^{40}\text{K})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  на дубинама  $d_{10,20}$ ,  $A_s(^{226}\text{Ra})$  на дубинама  $d_{10,20,40,50}$ , и  $A_s(^{137}\text{Cs})$  на дубинама  $d_{20-50}$ . На другим дубинама, просторна зависност се може сматрати умереном.

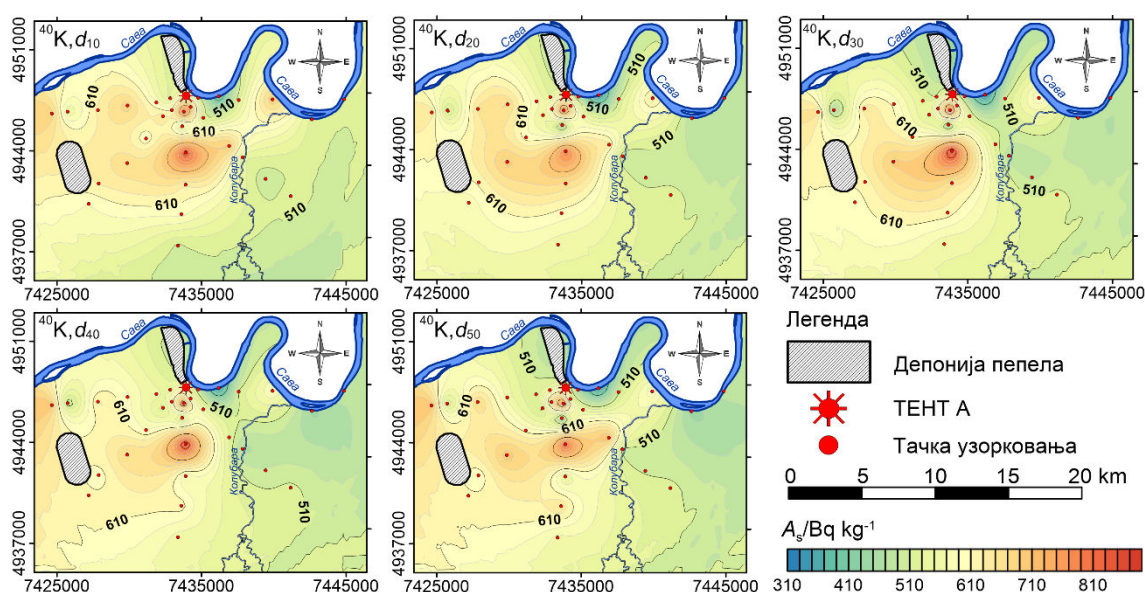
Геостатистичка анализа концентрација тешких метала на истраживаном простору је показала да изабрани теријски модели семивариограма (осим линеарног) имају највеће вредности домета за концентрације Fe ( $d_{10-50}$ , 1000–3300 m), Mn ( $d_{10-40}$ , 1310–3560 m), Ni ( $d_{10-50}$ , 4120–9690 m), Cr ( $d_{10,50}$ , 2210–2400 m), а однос  $C_0 \sigma^2$  је показао у датим дометима изражену просторну зависност. Анализа главних компонената је ове тешке метале сврстала у главне компоненте које су претежно повезане за природним пореклом тешких метала. Јака просторна аутокорељација је забележена и за концентрације Cd (осим на дубини  $d_{20}$ ) у дометима од 1180 m до 8400 m, при чему је максимална вредност домета установљена на највећој дубини  $d_{50}$ , што потврђује исправност интерпретације

РСА, по којој је део Cd у земљишту приписан утицају ТЕНТ А, а део литогено-педогеном пореклу овог елемента. Слична зависност домета за изабране теоријске моделе семивариограма од дубине се може запазити и за концентрације Zn (који се нашао у истој PC са Cd), где су вредности  $a$  значајно веће (посебно ако се у обзир узме ефективни домет) у слојевима  $d_{40}$  (2509 m) и  $d_{50}$  (1990 m) у односу на  $d_{10}$  (690 m) и  $d_{30}$  (610 m). За све наведене дубине вредност односа  $C_0 \sigma^2$  за  $c(\text{Zn})$  је била мања од 25 %. Као што се из табеле 4.17 може видети, за Co највеће вредности  $r^2$  и најмање RSS постоје за линеарни модел чији параметри указују на јако слабу или пак одсуство просторне аутокорељације  $c(\text{Co})$  на свим дубинама узорковања. Међутим софтвер GS+ је као моделе са најбољим поклапањем селектовао сферични ( $d_{10,40,50}$ ), експоненцијални ( $d_{20}$ ) и Гаусов ( $d_{30}$ ) модел због најмање вредности одступања или изразито веће вредности домета. Експоненцијалним моделом је за  $c(\text{Co})$  у слоју  $d_{20}$  одређена највећа вредност  $a$  у односу на све истраживане елементе у свим слојевима узорковања која износи 31,1 km. Иако је на други дубинама, у оквиру дефинисаних домета на основу вредности  $C_0 \sigma^2$  установљена изражена просторна зависност, вредности домета су јако скромне и крећу се у опсегу од 560 m до 920 m. Просторну аутокорељацију  $c(\text{Cu})$  у слоју  $d_{10}$  најбоље апроксимира сферични модел са вредношћу домета од 1250 m. У свим осталим слојевима, линеарни модел је идентификован као модел најприближнији стварним подацима са једнаким или јако блиским вредностима  $C_0$  и  $\sigma^2$  што упућује на потпуно одсуство просторне зависности концентрација Cu. Изражена просторна зависност концентрација Pb је Гаусовим теоријским семивариограмом описана на дубинама  $d_{10,20,40,50}$ , али на јако кратким растојањима која износе од 760 m до 880 m. У слоју  $d_{30}$  није установљена просторна зависност концентрације Pb (линеарни модел, потпуни ефекат одступања).

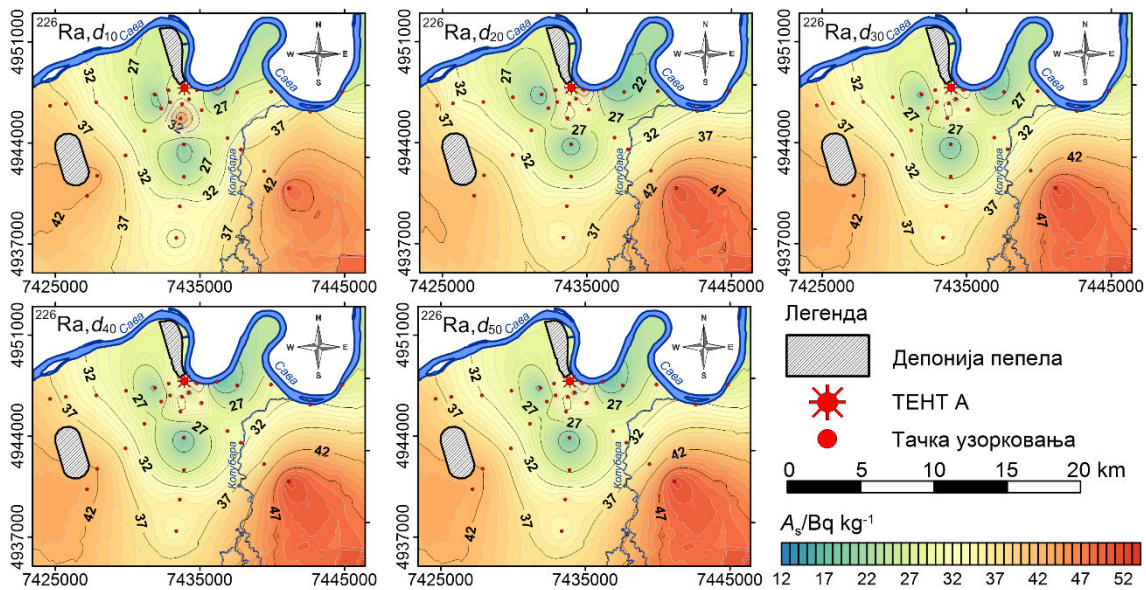
#### **4.5.2 Мапирање просторних расподела радионуклида и тешких метала на истраживаном простору**

Вредности домета су за већину истраживаних елемената (посебно у случају тешких метала) мање од максималног растојања између две најближе тачке узорковања (2632 m) и средњег растојања између свих тачака узорковања (8119 m), тако да се може закључити да просторни распоред узорковања није најприкладнији

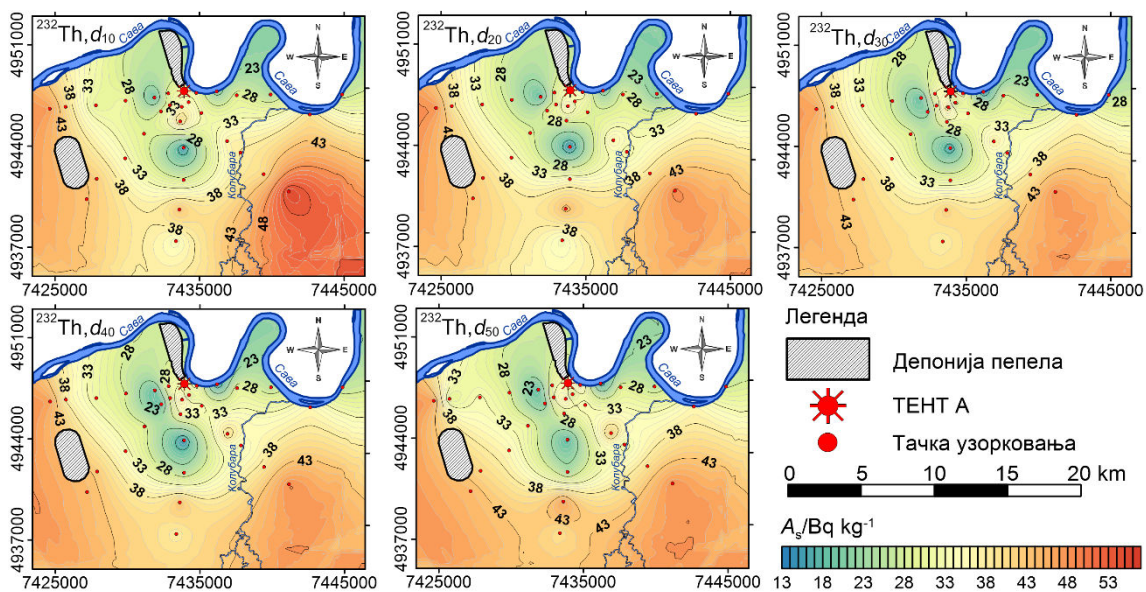
за геопросторну анализу, те иако би интерполационе мапе биле одговарајуће прецизности, не би дале јасну слику о просторној расподели специфичних активности радионуклида и концентрација тешких метала са простора на коме није извршено узорковање. Како би се постигао уједначени визуелни изглед интерполационих мапа, за њихово исцртавање техником обичног кригинга и предикцију вредности на простору на коме није извршено узорковање коришћен је линеарни модел без одступања. Линеарни модел без одступања подразумева процену вредности променљиве од интереса у тачкама у којима није извршено узорковање интерполирањем, при чему њене вредности линеарно опадају са удаљавањем од тачке у којој је вредност позната. Тако добијене интерполационе контурне мапе су приказане на сликама 4.10–4.22. Са мапа је већ на први поглед уочљиво постојање повишених вредности специфичних активности и концентрација за већину испитиваних радионуклида и тешких метала у непосредној околини ТЕНТ А и депонија пепела, али и веће вредности на источном и југоисточном трансекту узорковања.



**Слика 4.10** Просторна дистрибуција  $^{40}\text{K}$  у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора

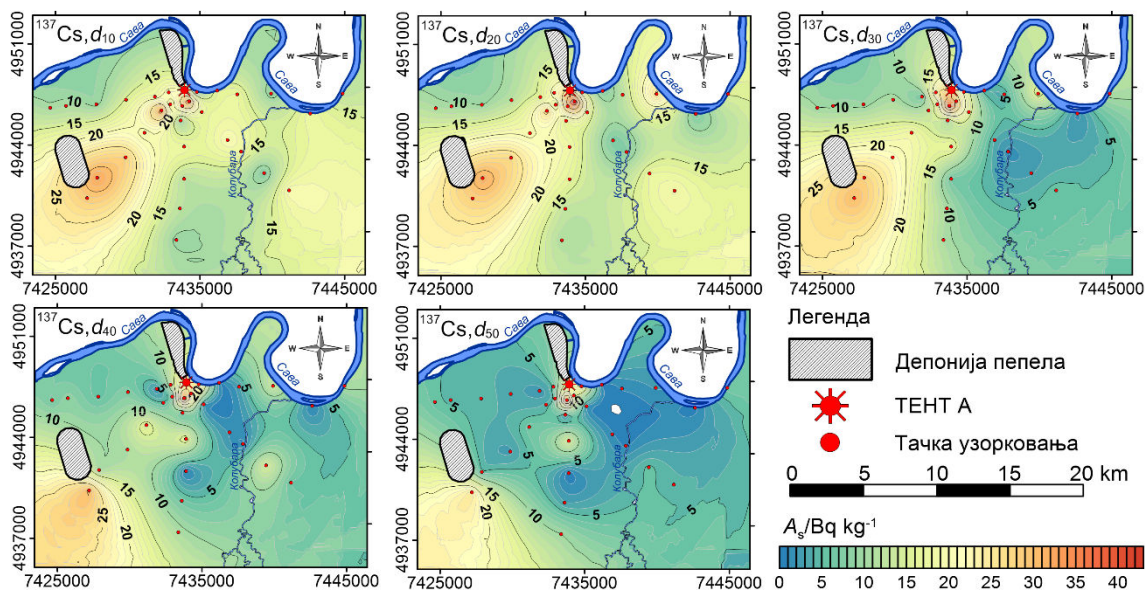


Слика 4.11 Просторна дистрибуција  $^{226}\text{Ra}$  у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора

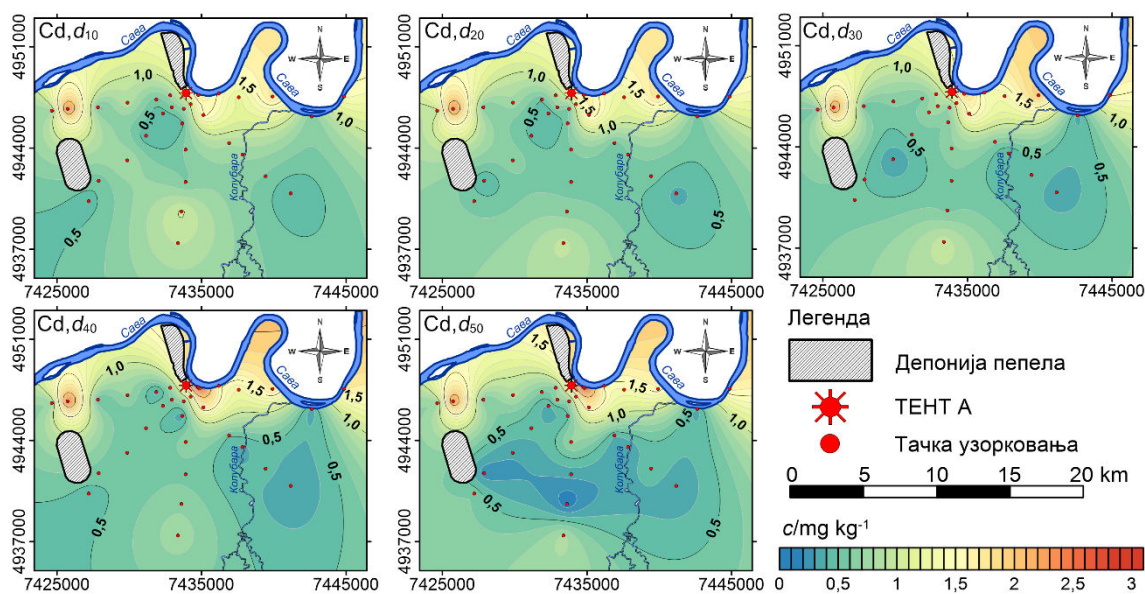


Слика 4.12 Просторна дистрибуција  $^{232}\text{Th}$  у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора

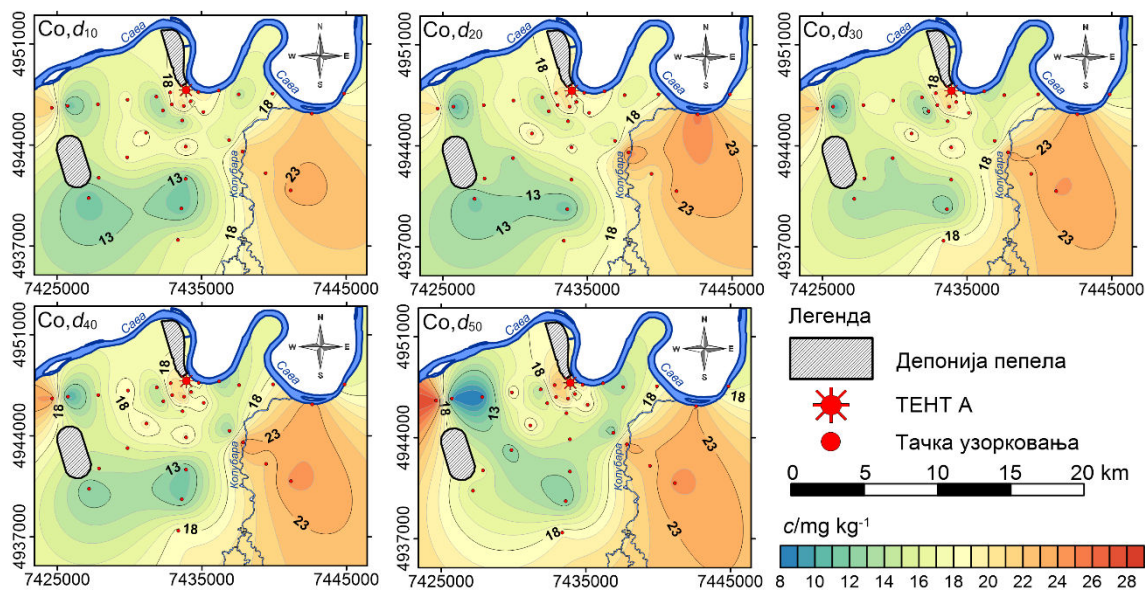




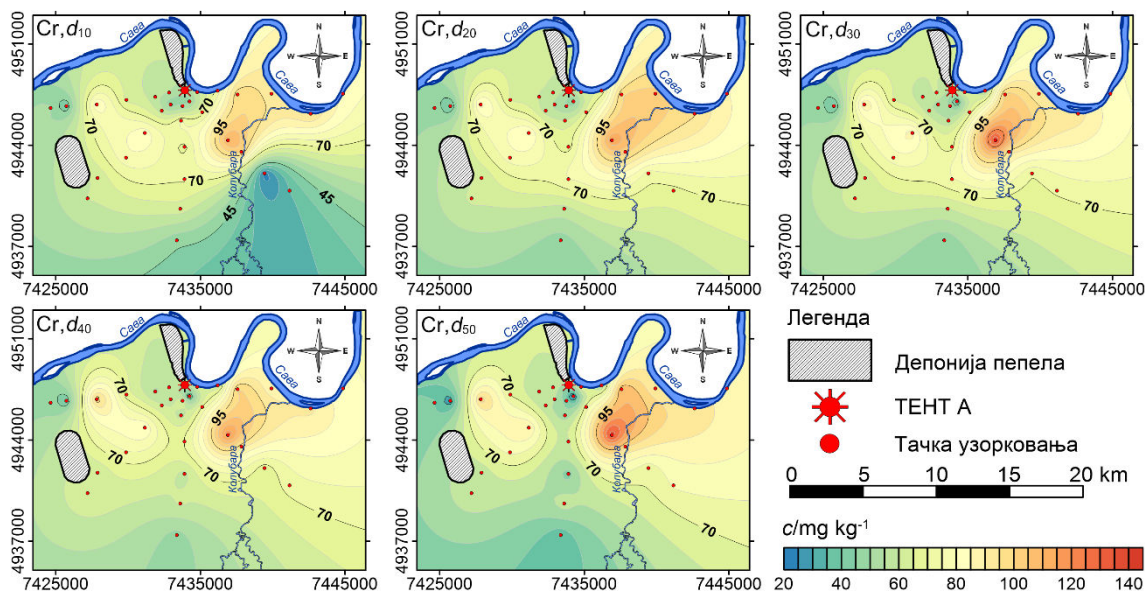
Слика 4.13 Просторна дистрибуција  $^{137}\text{Cs}$  у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) см,  $d_{20}$  (10–20) см,  $d_{30}$  (20–30) см,  $d_{40}$  (30–40) см и  $d_{50}$  (40–50) см истраживаног простора



Слика 4.14 Просторна дистрибуција Cd у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) см,  $d_{20}$  (10–20) см,  $d_{30}$  (20–30) см,  $d_{40}$  (30–40) см и  $d_{50}$  (40–50) см истраживаног простора

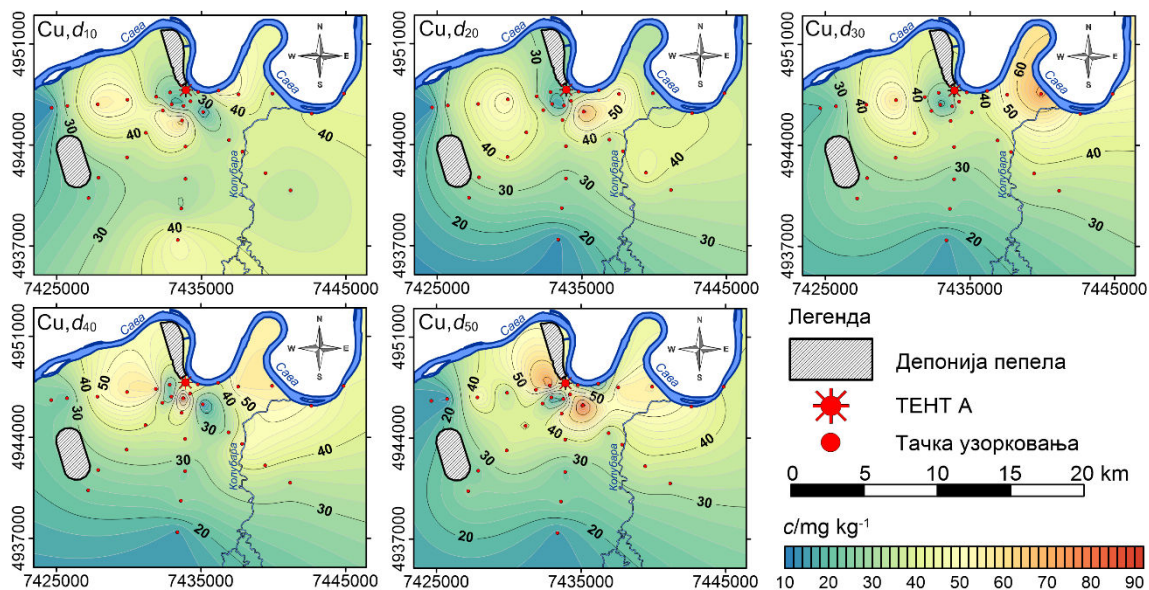


Слика 4.15 Просторна дистрибуција Со у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) см,  $d_{20}$  (10–20) см,  $d_{30}$  (20–30) см,  $d_{40}$  (30–40) см и  $d_{50}$  (40–50) см истраживаног простора

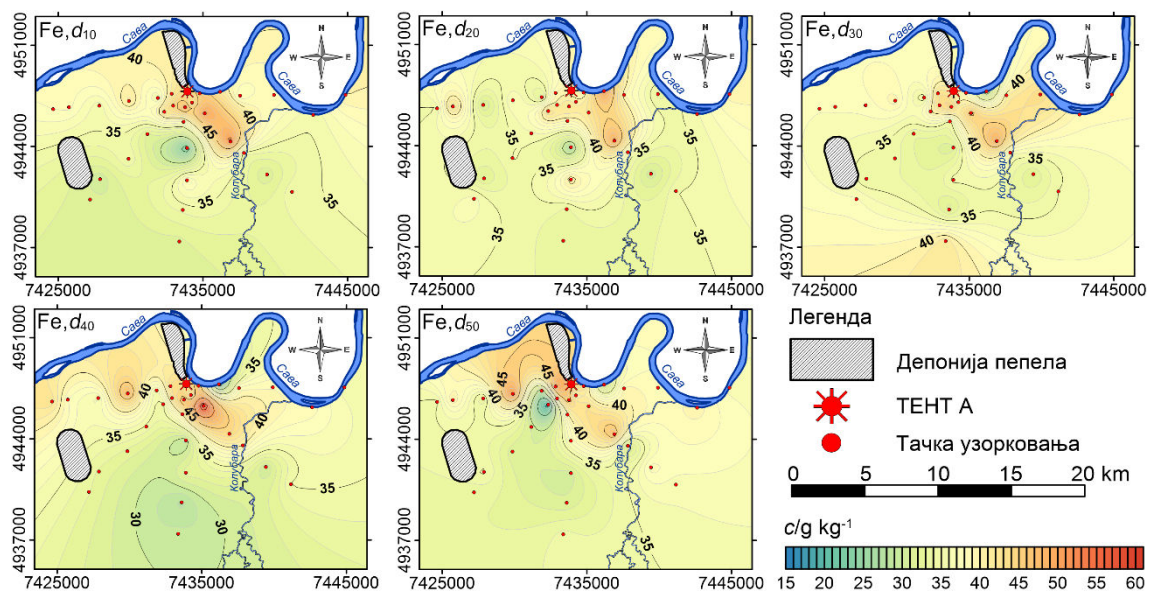


Слика 4.16 Просторна дистрибуција Сг у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) см,  $d_{20}$  (10–20) см,  $d_{30}$  (20–30) см,  $d_{40}$  (30–40) см и  $d_{50}$  (40–50) см истраживаног простора

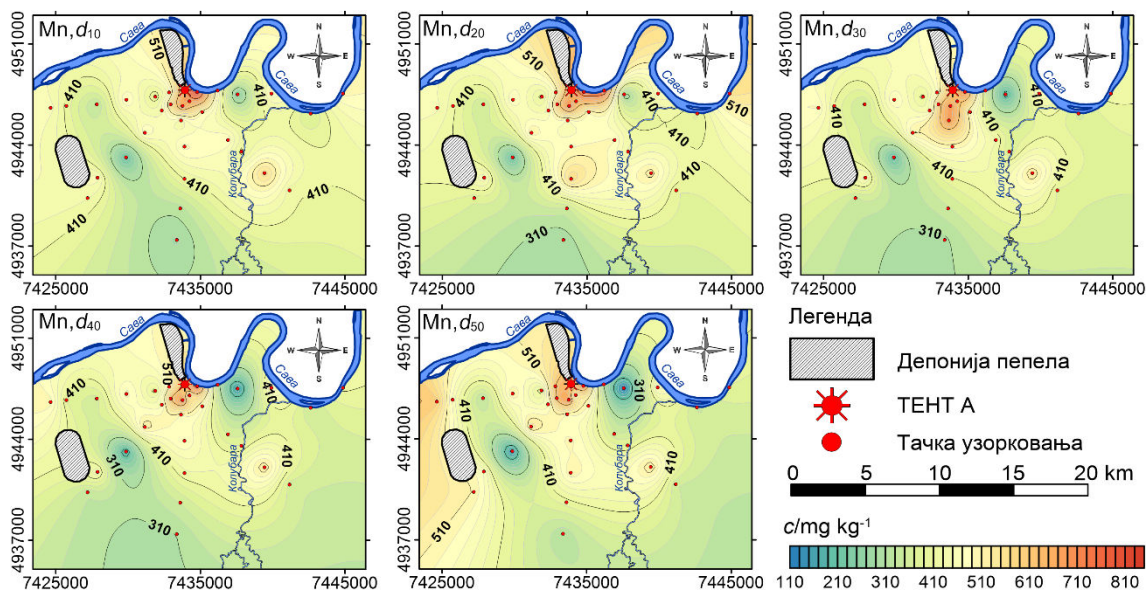




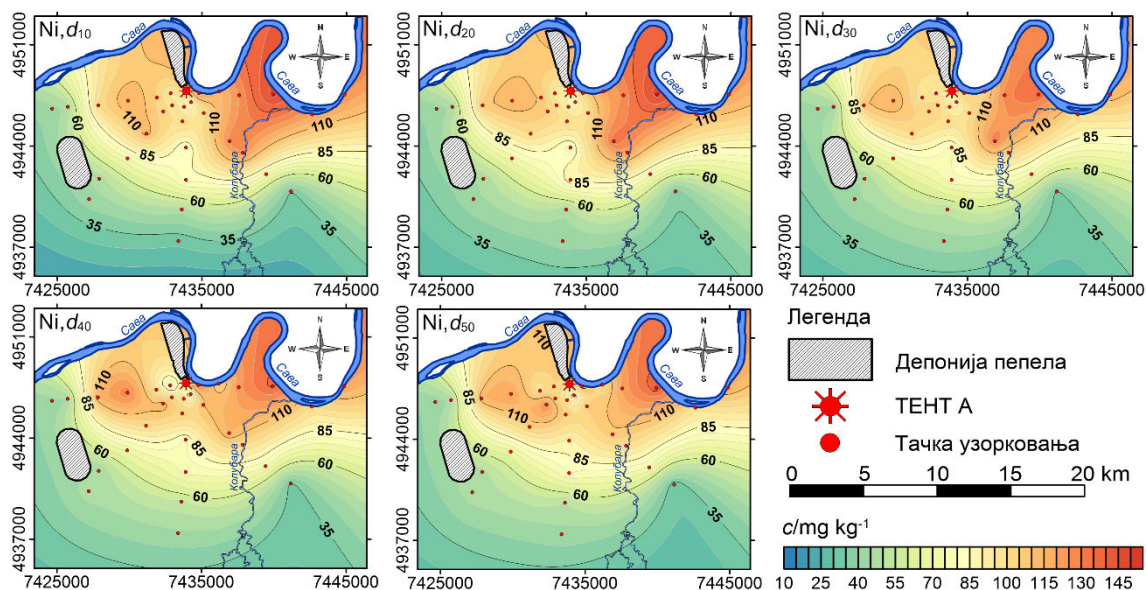
Слика 4.17 Просторна дистрибуција  $\text{Cu}$  у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора



Слика 4.18 Просторна дистрибуција  $\text{Fe}$  у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора

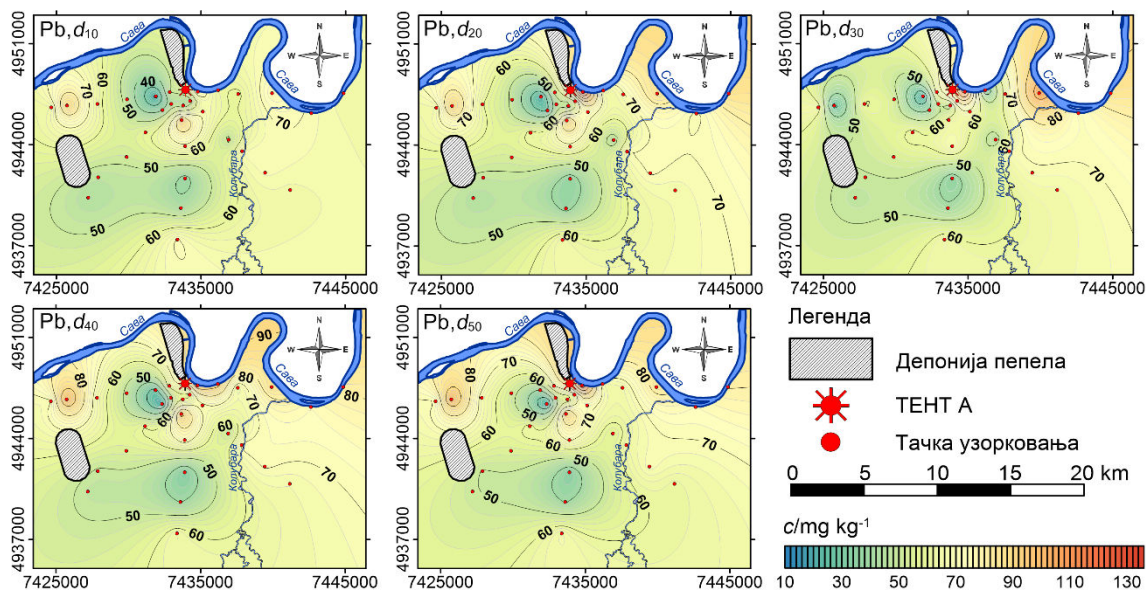


Слика 4.19 Просторна дистрибуција Mn у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора

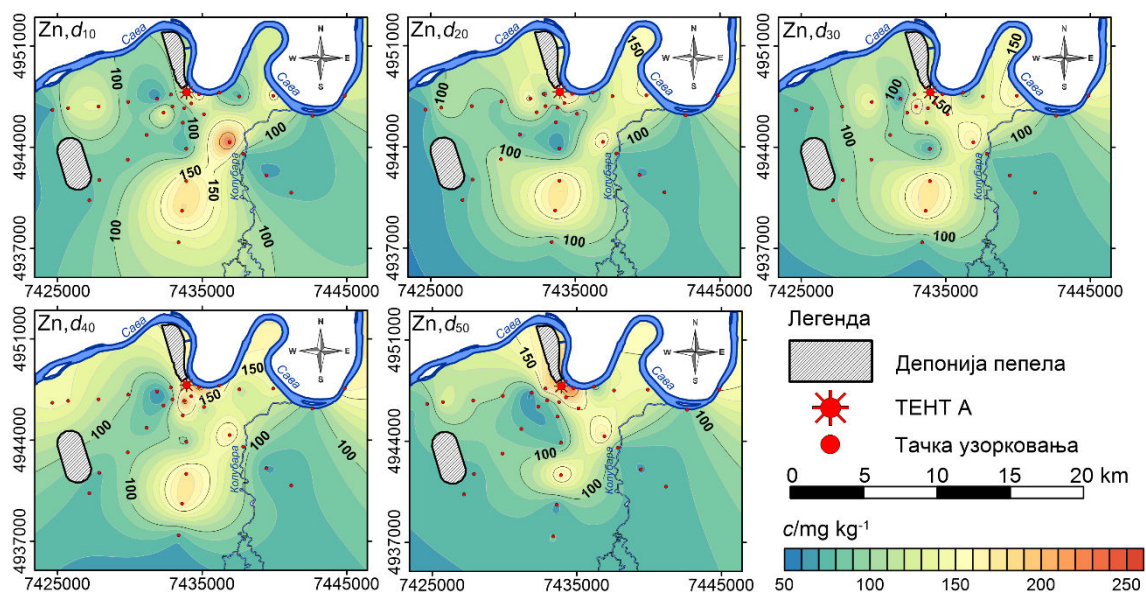


Слика 4.20 Просторна дистрибуција Ni у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора





Слика 4.21 Просторна дистрибуција Pb у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора



Слика 4.22 Просторна дистрибуција Zn у слојевима земљишта  $d_{10}$  (0–10) cm,  $d_{20}$  (10–20) cm,  $d_{30}$  (20–30) cm,  $d_{40}$  (30–40) cm и  $d_{50}$  (40–50) cm истраживаног простора

Мапа просторне расподеле  $^{40}\text{K}$  (слика 4.10) открива да се највеће  $A_s$  овог радионуклида налазе у централном делу истраживаног простора и да се простиру

правцем запад–исток, односно на простору на коме се протежу глејна и алувијална, за разлику од простора источно од Колубаре на коме су претежно заступљена еутрична и колувијална земљишта (слика 3.2). Студија о квалитету земљишта на истраживаном простору је показала да су профили глејних и алувијалних земљишта јако добро снабдевени калијумом целом дубином, а као разлог томе је наведена интензивна примена вештачких ђубрива, док је снабдевеност еутричних земљишта и колувијума ниска до средња [161, 162]. Ово се добро подудара са наменом простора општине Обреновац, по којој су простори источно од Колубаре идентификовани као сточарско-воћарски рејони, док се западно налазе ратарско-сточарски рејон и подручја интензивне окућничке пољопривреде, тј. територије на којима се обављају пољопривредне активности које подразумевају интензивну апликацију минералних ђубрива која садрже значајан проценат калијума [235]. Такође се у источном делу може запазити и благ пораст  $A_s(^{40}\text{K})$  са дубином, што је најочљивије са ширењем изолиније од  $610 \text{ Bq kg}^{-1}$  са повећањем дубине.

Обрасци просторних дистрибуција  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  приказани на сликама 4.11 и 4.12) су готово подударни, што говори у прилог њиховог заједничког порекла. Такође се може видети да велике варијабилности ових радионуклида са дубином нема. Веће специфичне активности се могу запазити у југозападном делу истраживаног простора – у околини депоније пепела ТЕНТ Б, и југоисточном ободу истраживаног простора за кога је речено да може искусити утицај са оближњих колубарских отворених копова угља. О извесном повећању специфичне активности као последице дисперзије материјала са пепелишта ТЕНТ Б је могуће говорити са извесном сигурношћу, јер је интерполација извршена на основу већег броја мерних тачака са сличном вредношћу  $A_s$ , док се о повећању  $A_s(^{226}\text{Ra})$  и  $A_s(^{232}\text{Th})$  под утицајем отворених копова угља, ипак мора говорити са опрезом, јер као што се са мапе види, велике вредности су измерене само за две тачке (SE08 и SE10) које су заслужне за високе интерполиране вредности. Са мапа је видљиво повећање садржаја ова два радионуклида у непосредној околини ТЕНТ А и њеног пепелишта ( $l \approx 1 \text{ km}$ ) у односу на профиле који се налазе на већем растојању, тако да је разумно закључити да то повећање потиче од ТЕНТ А и њене депоније пепела. Врло слична просторна дистрибуција је утврђена и мапирањем специфичних активности  $^{228}\text{Ra}$  и

$^{232}\text{Th}$  од стране групе аутора на која је проучавала дистрибуцију природних радионуклида на истом простору [18].

Са слике 4.13 се може уочити хетерогена дистрибуција  $^{137}\text{Cs}$  особена за радионуклиде антропогеног порекла са знатно већим специфичним активностима у југозападном трансекту истраживаног простора, али и да дистрибуција  $^{137}\text{Cs}$  постаје неравномернија са порастом дубине. Процеси испирања у ресуспензије цезијума могу да доведу до његове веома неравномерне дистрибуције у једној области [212]. Просторне разлике у специфичним активностима  $^{137}\text{Cs}$  у земљишту могу бити последица великог броја фактора попут топографије терена, нехомогене површинске контаминације земљишта после чернобиљског акцидента због разлика у количини и врсти падавина, мањих просторних разлика у физичкохемијским, али и биолошким карактеристикама земљишта, типу земљишта, вегативном покривачу, итд. На мапи се могу уочити мање вредности  $A_s(^{137}\text{Cs})$  у источном делу истраживаног простора (десна обала Колубаре), што може бити последица ерозије материјала са овог простора. Наиме, са хипсометријске карте општине Обреновац [158] види да се читав западни део територије општине Обреновац налази на надморској висини нижој од 120 m, а да надморска висина источног дела територије општине, односно десне долињске стране Колубаре, иде и до 240 m, при чему на појединим местима у доњем току Колубаре постоји стрм пад ка долини Колубаре са 200 m на 80 m надморске висине на растојању од 1–2 km.

Са контурних мапа расподеле Cd и Zn, приказаних на сликама 4.14 и 4.22 запажа се њихова слична просторна расподела, што је посебно евидентно за највеће измерене концентрације, посебно на простору око саме ТЕНТ А и тачака које су узорковане непосредно уз обалу Саве у источном правцу, што правда претпоставку да је на овом захвату рад ТЕНТ А главни узрочник повећања концентрација Cd и Zn. Видљиво је да расподела ова два метала постаје хомогенија са порастом дубине узорковања што указује на њихово литогену природу односно порекло од матичног стенског супстрата. Такође, вруће тачке концентрација ова два елемента коинцидирају, посебно у западном и јужном делу истраживаног простора (W08, S06), а како је овај део означен као ратарски, вероватно су последица употребе пољопривредних препарата.

Са мапе просторне расподеле  $c(\text{Co})$  представљене сликом 4.15 запажа се неравномерна расподела  $\text{Co}$ , те се истраживани простор приближно може поделити на три целине: део у околини ТЕНТ А са концентрацијама већим од  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ , део западно од Колубаре са  $c(\text{Co}) < 18 \text{ mg kg}^{-1}$  и простор источно од Колубаре где су концентрације веће од  $18 \text{ mg kg}^{-1}$ . Узрок високих концентрација овог метала на делу истраживаног простора који се налази у близини ТЕНТ А и њеног пепелишта је вероватно депозиција летећег пепела, док је у осталом делу истраживаног простора вероватно природног порекла. Разлог великих разлика у концентрацијама источно и западно од Колубаре треба тражити у типу земљишта. Према подацима наведеним у табели 2.5, фонске вредности  $c(\text{Co})$  у камбисолима, односно у еутричним смеђим земљиштима, која су заступљена источно од Колубаре, су знатно вишег опсега вредности и средње вредности него земљишта богата органском материјом, која су заступљена западно од Колубаре.

Анализа главних компонената је метале  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$  и  $\text{Ni}$  класификовала у исту  $PC$ , а  $HSA$  је показала на они припадају најстабилнијем кластеру. На основу слика 4.16, 4.17 и 4.20 се може запазити да су просторне дистрибуције ова три метала врло сличне, посебно у дубљим слојевима. Код сва три метала се може уочити извесно повећање концентрација између две депоније пепела, тако да се ово повећање може приписати њиховом утицају. Такође се може видети да се највеће концентрације  $\text{Cr}$  и  $\text{Ni}$  налазе у доњем току Колубаре и долини Саве низводно од ушћа Колубаре, што подржава тврдњу да је порекло њиховог повећаног садржаја претежно геохемијско, како је дискутовано у одељку 4.3.4 (стр. 123).

Увидом у картирану расподелу концентрација  $\text{Fe}$  на слици 4.18 примећује се равномерна дистрибуција овог елемента по целом истраживаном простору, посебно у његовом јужном делу (изолинија  $35 \text{ g kg}^{-1}$ ), и уочава се раст концентрација са приближавањем ТЕНТ А. Такође, област највећих процењених концентрација  $\text{Fe}$  се поклапа са територијом градског средишта Обреновца, тако да се може претпоставити да повишеним концентрацијама  $\text{Fe}$  поред ТЕНТ А, значајно доприноси и урбано загађење. Иначе, добро поклапање високих концентрација за поједине слојеве или за читав профил са границама Обреновца као градског насеља постоји за  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ , тј. метале које су многи аутори означили као „урбане метале“ [104, 148, 234].

Расподела концентрација Mn (слика 4.19) на највећем делу истраживаног простору је била поприлично уједначена и према изолинијама на слици су се углавном кретале између вредности  $310 \text{ mg kg}^{-1}$  и  $510 \text{ mg kg}^{-1}$  што упућује на природно порекло Mn. Међутим, област око ТЕНТ А и оближње депоније пепела се јасно издваја као област већих концентрација Mn оивичена изолинијом  $510 \text{ mg kg}^{-1}$ , у којој концентрације иду преко  $700 \text{ mg kg}^{-1}$ , а у неким тачкама и преко  $800 \text{ mg kg}^{-1}$  (E01), што је посебно изражено у површинском и потповршинском слоју. Оваква просторна дистрибуција Mn подупире исправност хипотезе о повећању концентрације Mn у околини ТЕНТ А као последици његовог излуживања током транспорта водне суспензије пепела и њеног депоновања на пепелишту која је потенцирана од стране неких аутора [78].

Контурна карта просторне дистрибуције Pb (слика 4.21) указује на његову високу променљивост у земљишту истраживаног простора. Анализом положаја профила у којима је измерено 10 највиших вредности  $c(\text{Pb})$ , види се да се сви они налазе у близини прометних саобраћајница (W08, S02, E08, E10, SE02 – државни пут IB реда који повезује Београд са Подрињем; E01 – државни пут ПА реда Сремска Митровица – Рума – Обреновац; SE08, SE10 – државни пут ПА реда Барич – Велики Црљени – Дучина; E06 – Забрански пут, локални; E06 – пруга која спаја Колубарски угљени басен са ТЕНТ А), тако да се претпоставка да је саобраћај главни разлог високих концентрација Pb на истраживаном простору може узети као исправна.

#### **4.6 РАДИЈАЦИОНИ РИЗИК ОД СПОЉЊЕГ ОЗРАЧИВАЊА ПРИРОДНИХ РАДИОНУКЛИДА ЗА СТАНОВНИШТВО**

Вредности израчунатих параметара радиолошког ризика су приказане на слици 4.23, а дескриптивна статистика у табели 4.19. Ово истраживање је показало да је вредност јачине апсорбоване дозе гама зрачења на 1 m висине од тла од спољњег озрачивања природних радионуклида на отвореном простору,  $\dot{D}_{\text{out}}$ , се налазе у опсегу од 36,7 до 77,7  $\text{nGy h}^{-1}$  са средњом вредношћу од 60,3  $\text{nGy h}^{-1}$ , што је мало већа вредност од светског просека (57  $\text{nGy h}^{-1}$ ) [9]. Средње вредности доприноса  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$  јачини дозе је 42,2 %, 24,3 % и 33,5%, респективно. Средња вредност годишње ефективне дозе на отвореном за истраживани простор

(73,9  $\mu\text{Sv}$ ) није значајно већа од светског просека који износи 70  $\mu\text{Sv}$ , а која је дата од стране Научног комитета Уједињених нација за ефекте атомског зрачења (енг. *United Nations Scientific Committee on Effectss of Atomic Radiation*, UNSCEAR) [6] и знатно је мања од годишње границе од 1 mSv препоручене од стране ICRP за појединце из становништва [121].

**Табела 4.19** Дескриптивна статистика параметара радијационог ризика од спољњег озрачења гама зрачењем природних радионуклида у земљишту на отвореном простору

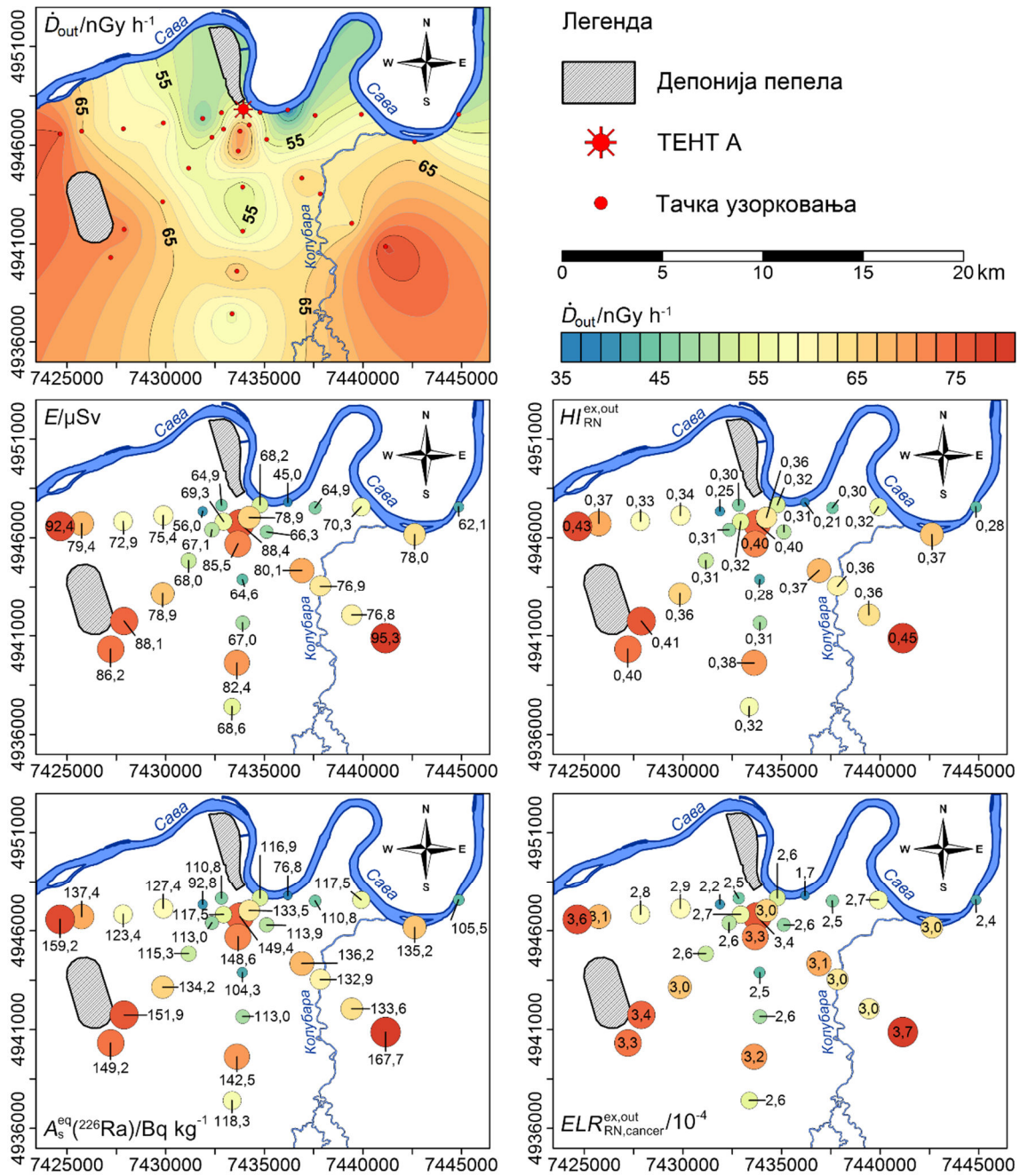
Параметар ( $x$ )	$\bar{x}$	$M_e$	$\sigma$	$V/\%$	$\alpha_3$	$\alpha_4$	$x_{\min}$	$x_{\max}$
$\dot{D}_{\text{out}}/\text{nGy h}^{-1}$	60,3	60,4	9,0	15,0	-0,24	0,38	36,7	77,7
$E_{\text{out}}/\mu\text{Sv}$	73,9	74,1	11,1	15,0	-0,24	0,38	45,0	95,3
$HI_{\text{RN}}^{\text{ex, out}}$	0,34	0,34	0,05	15,6	-0,16	0,17	0,21	0,45
$A_s^{\text{eq}}(^{226}\text{Ra})/\text{Bq kg}^{-1}$	126,3	125,4	20,1	15,9	-0,13	0,15	76,8	167,7
$ELR_{\text{RN, cancer}}^{\text{ex, out}}/10^{-4}$	2,8	2,9	0,4	14,3	-0,24	0,38	1,7	3,7

Слика 4.23 приказује мапу кригинга за процењене вредности  $\dot{D}_{\text{out}}$  на истраживаном простору. Ако се ова мапа упореди са приказом просторне дистрибуције природних радионуклида у површинском слоју ( $d_{10}$ ) (слике 4.10–4.12) закључује се са иако највећи део  $\dot{D}_{\text{out}}$  потиче од  $^{40}\text{K}$ , просторна варијабилност  $\dot{D}_{\text{out}}$  је углавном под контролом садржаја  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$ , јер изодозне линије у највећој мери прате образац просторне расподеле ова два радионуклида.

Средње вредности  $A_s^{\text{eq}}(^{226}\text{Ra})$  и  $HI_{\text{RN}}^{\text{ex, out}}$  су биле 126,3  $\text{Bq kg}^{-1}$  и 0,34, редом. За све узорке земљишта вредности  $A_s^{\text{eq}}(^{226}\text{Ra})$  су биле мање од 370  $\text{Bq kg}^{-1}$ , а  $HI_{\text{RN}}^{\text{ex, out}}$  мање од јединице, чиме је приказано да садржај природних радионуклида у земљишту истраживаног простора у контексту спољњег озрачивања гама зрачењем не изазива озбиљан здравствени ризик за становништво.

Средња вредност фактор ризика појаве канцера услед спољњег озрачивања гама зрачењем од терестријалних радионуклида ( $ELR_{\text{RN, cancer}}^{\text{ex, out}}$ ) износи  $2,8 \times 10^{-4}$ , што је у нивоу просечних вредности за свет ( $2,9 \times 10^{-4}$ ) [9] и одговара вредности овог фактора за територију Београда ( $2,8 \times 10^{-4}$ ) [236].





Слика 4.23 Графички приказ вредности израчунатих параметара радијационог ризика од спољњег озрачења гама зрачењем на отвореном на истраживаном простору

#### 4.6.1 Поређење радијационог ризика са другим просторима под утицајем термоелектрана

У табели 4.20 су сумиране средње вредности и опсеги вредности параметара радијационог ризика из литературних извора за различита подручја Србије која нису угрожена радом ТЕ и земљишта која су под утицајем ТЕ, како у Србији, тако и у другим светским државама.

**Табела 4.20** Компаративни подаци за параметре радијационог ризика (средње вредности и опсеги) за различите делове Србије и земљиште у околини ТЕ у Србији и других држава

Регион, држава, ТЕ	$\dot{D}_{out}$ /nGy h <sup>-1</sup>	$E_{out}$ /μSv	$HI_{RN}^{ex, out}$	$A_s^{eq}$ ( <sup>226</sup> Ra)/ Bq kg <sup>-1</sup>
Србија (без утицаја ТЕ)				
Србија, цела	73,7	90,4	0,43	–
територија [237]	(32,3-87,1)	(39,6-106,8)	(0,19-0,51)	
Београд [236]	60,5	72,3	0,35	129
	(24,7-89,6)	(11,0-107)	(0,14-0,52)	(50,8-193)
Крагујевац [31]	63,7	78,1	0,4 (0,3-0,5)	138,1
	(43,7-83,2)	(53,6-102,1)		(93,4-180,0)
Војводина [238]	73,7	90,4	0,43	158,7
	(32,3-87,1)	(39,6-106,8)	(0,19-0,51)	(69,5-188,1)
Западна Србија [199]	73,4	90	–	–
Србија (утицај ТЕ)				
ТЕНТ (А, Б) [18]	76,3	93,6	0,4	–
	(41,9-93,1)	(51,4-114,1)	(0,24-0,54)	
ТЕНТ (А, Б, Колубара, Морава) [192]	69,4	85 (43-120)	–	–
	(35,0-97,9)			

Регион, држава, ТЕ	$\dot{D}_{out}$ /nGy h <sup>-1</sup>	$E_{out}/\mu\text{Sv}$	$HI_{RN}^{ex, out}$	$A_s^{eq} (^{226}\text{Ra})/$ Bq kg <sup>-1</sup>
Табела 4.20, <i>наставак</i>				
Друге државе (утицај ТЕ)				
Кина (Баоји II) [98]	86,6 (78,6-94,0)	106 (96-115)	0,49 (0,44-0,54)	182,9 (164,7-199,1)
Кина (Ваџао) [97]	78,9 (70,6-95,6)	97 (87-117)	–	165,7 (148,4-199,1)
Кина (Маџан) [99]	307 (163-406)	370 (200-500)	–	681 (346-878)
Грчка (Amintaio, Ptolemas, Kardia, Agios) [59]	62 (44-75)	76 (54-92)	0,32 (0,24-0,37)	117 (88-138)
Грчка (Megalopolis A, B) [85]	57 (2-101)	80 (10-150)	0,31 (0,22-0,58)	115 (83-214)
Индија (Kolaghat) [94]	178,4 (96,2-328,5)	220 (120-400)	1 (0,5-1,8)	375,2 (197,4-685,3)
Малезија (S, S, A. Aziz) [64]	73,3 (31,5-124,8)	–	–	159,3 (66,7-270,6)
Шпанија (Velilla del Río Carrión) [90]	58 (18-85)	71 (22-108)	–	–
Турска (Chairhan) [69]	58,90 (18,7-108,8)	17,99 (22,6-133,4)	0,34 (0,11-0,65)	123,90 (139,0-238,9)
Турска (Yatagan) [84]	56 (30-100)	–	–	–
Турска (Yenikoу, Kemerkoу) [84]	54 (15-126)	–	–	–

Као што је приказано у табели 4.20, израчунати параметри радијационог ризика се налазе у оквирима вредности за читаву територију Србије и регионе у

Србији који нису под утицајем рада ТЕ. У поређењу са просторима у Србији који су угрожени радом ТЕ, процењени радијациони ризик за истраживани простор је нешто мањи што се поклапа са резултатима студије у којој су измерене мање вредности специфичне активности природних радионуклида у околини ТЕНТ А у поређењу са другим ТЕ у Србији [192]. Добијени резултати се у доброј мери поклапају са индикаторима радијационог ризика добијеним за земљиште које окружује ТЕ у другим европским државама, осим за Мађарску где је нађен средњи инкремент од 21,8  $\mu\text{Sv}$  годишњој ефективној дози који потиче од ТЕ „Ајка“ [239]. Литертурни подаци за земље ван европског континента попут Кине, Индије и Малезије, показују значајно већи радијациони ризик од спољашњег озрачивања од стране терестријалних радионуклида у околини ТЕ, што је приписано већем нивоу природне активности ових радионуклида у земљишту или већем садржају радионуклида у угљу које користе дате ТЕ.

На основу чињенице да су вредности свих израчунатих параметара радијационог ризика биле у оквиру задатих граница и препоручених вредности, може се закључити да не постоји здравствени ризик у околини ТЕНТ А коме је узрок спољње озрачивање на отвореном простору гама зрачењем природних радионуклида у земљишту.

#### **4.6.2 Поређење радијационог ризика са околином бивших рудника уранијума на Старој планини**

Параметри радијационог ризика израчунати за угрожено, потенцијално угрожено и подручје које није било под утицајем рада бивших рудника уранијума на Старој планини су приказани у табели 4.21. Као што је и очекивано, највиши радијациони ризик је измерен у околини напуштених рудника, затим у у потенцијално угроженом подручју, док су вредности за подручје Старе планине које није било изложено утицају рударских активности у нивоу за читаву територију Србије [237]. Повећани радијациони ризик у потенцијално угроженом подручју је највероватније резултат транспорта руде уранијума, с обзиром на то да је већина узорака у овом делу Старе планине узоркована поред комуникација које су у време рада рудника коришћене управо у ову сврху.

**Табела 4.21** Параметри радијационог ризика (средње вредности и опсези вредности у загради) за становништво на подручју Старе планине које је угрожено и потенцијално угрожено радом бивших рудника уранијума и подручје без тог утицаја

Параметар	Угрожено подручје	Потенцијално угрожено подручје	Неугрожено подручје
$\dot{D}_{out} / \text{nGy h}^{-1}$	95 (21–215)	83 (46–120)	55 (34–80)
$E_{out} / \mu\text{Sv}$	116 (26–263)	102 (56–147)	67 (42–99)
$HI_{RN}^{ex, out}$	0,55 (0,12–1,26)	0,48 (0,26–0,71)	0,31 (0,19–0,46)
$A_s^{eq} (^{226}\text{Ra}) / \text{Bq kg}^{-1}$	200 (45–458)	175 (95–256)	110 (70–163)
$ELR_{RN, cancer}^{ex, out} / 10^{-4}$	4,5 (1,0–10,1)	3,9 (2,2–5,7)	2,63 (1,6–3,8)

Поређењем резултата из табела 4.19 и 4.21 уочава се да су вредности параметара радијационог ризика за истраживани простор у околини ТЕНТ А биле нешто веће (око 10 %) у доносу на исте вредности за подручје које није било под утицајем рудника уранијума на Старој планини, али су се нашле у оквиру њиховог опсега. Са друге стране, иако се сагоревање угља сматра једним од најважнијих извора TENORM, када се упореди радијациони ризик од природних радионуклида у земљишту у околини ТЕНТ А са подручјима која су била под сигурним или могућим утицајем експлоатације и обраде руде уранијума види се да је ризик услед сагоревања угља значајно мањи (60 и 40 % респективно). Иако део ове разлике, свакако потиче од геолошке различитости истраживаних простора, највећи део разлике је последица екстракције и обраде руде уранијума. Наиме, у околини ТЕНТ А највећи део радијационог ризика потиче од  $^{40}\text{K}$ , док је у угроженом и потенцијално угроженом простору Старе планине, евидентиран највећи допринос радионуклида из серије  $^{238}\text{U}$ .

Компаративна анализа ова два простора под утицајем активности које представљају TENORM изворе, показује да сагоревање угља у ТЕНТ А не доприноси значајно повећању радијационог ризика за становништво које насељава околину ТЕ у односу на друге изворе TENORM.

#### 4.7 ЗДРАВСТВЕНИ РИЗИК УСЛЕД ЕКСПОЗИЦИЈЕ ТЕШКИМ МЕТАЛИМА У ЗЕМЉИШТУ

Увидом у токсиколошке профиле свих испитиваних тешких метала [119] може се уочити да сви они испољавају штетне здравствене ефекте (токсиколошке ефекте), а неки од испитиваних метала су додатно и канцерогени за људе. Тако, Cd, Co, Cr и Ni могу да индукују и канцерогене и неканцерогене ефекте, док Cu, Mn, Fe и Zn нису канцерогени метали. Олово је без сумње токсични елемент за кога не постоје поуздани подаци о дозама и концентрацијама које изазивају канцер и друге здравствене ефекте. US EPA неорганско олово и његова једињења сматра потенцијалним карциногенима за људе. Довољно добри подаци за Pb који омогућавају процену ризика постоје за ризик од канцерогенезе, док одговарајуће *RfD* и *RfC* за процену неканцерогених ефеката Pb нису изведене.

У овом раду су одређиване укупне концентрације тешких метала, па су такве концентрације коришћење и за процену ризика. Да би процена ризика била што конзервативнија, за измерене укупне концентрације Cr су примењени токсиколошки параметри за шестовалентни хром – Cr(VI), који представља токсичнију врсту хрома у односу на тровалентни и који према US EPA класификацији спада у канцерогене агенсе за људе. Група аутора која је вршила процену потенцијалног здравственог ризика од тешких метала у земљишту централне зоне Београда је користила исти приступ уз следеће образложење. Присуство Cr(VI) у природној средини захтева високе вредности редокс потенцијала, веће од 700 mV за рН вредност око 5,0, али је вредност редокс потенцијала од 400 mV за рН вредност од 7,0 до 8,0 довољна да Cr(VI) буде доминантна врста [174]. Редокс потенцијал земљишта најчешће варира од –550 mV до 700 mV. У датом истраживању је утврђено да је средња рН вредност земљишта била 7,8, па је процена радијационог ризика била базирана на Cr(VI) као преовлађујућој врсти Cr. Средња вредност рН(H<sub>2</sub>O) у овом истраживању је била 7,29 (табела 4.1), па се може применити иста ова методологија.

Иако се процена ризика извршена на овај начин може користити за прорачун здравственог ризика људи од тешких метала у земљишту, она носи са собом и одређене мане и ограничења. Наиме, њоме се може проценити вероватноћа штетних ефеката (канцерогених или неканцерогених), али не и дијагностиковање

вероватноће појаве специфичних обољења. Затим, сви параметри који се тичу путева излагања, попут телесне масе, времена излагања, стопе ингестије и инхалације и сл. се односе на САД, а не специфично на простор од интереса. Примењени токсиколошки профили се не подударају увек са супстанцом чије су концентрације мерене (као у случају Cr у овом истраживању). Међутим и поред тога, процена ризика применом US EPA методологије је користан индикатор у праћењу здравственог стања становништва (или других категорија људи), те је стога овај начин евалуације здравственог ризика прихваћен у великом броју земаља [240].

#### **4.7.1 Хронични дневни уноси тешких метала**

Полазећи од измерених минималних, средњих и максималних концентрација тешких метала на истраживаном простору усредњених по целој дужини профила ( $d_{10-50}$ ), израчунати су хронични дневни унос за одрасле становнике који насељавају истраживани простор који су релевантни за процену канцерогених и неканцерогених ефеката, а резултати су приказани у табели 4.22. Као што се из табеле може видети, излагање људи тешким металима из земљишта се одвија углавном преко ингестије прашине, односно земљишта, а ризик који настаје услед дермалног излагања постоји само у случају Cd и на основу добијених вредности је занемарљив.

**Табела 4.22** Хронични дневни уноси (*CDI*) за процену ризика од канцерогенезе (cancer) и неканцерогених ефеката (nc) током животног века становника за одрасле за орално (ing), инхалационо (inh) и дермално излагање (derm) минималним ( $c_{\min}$ ), средњим ( $\bar{c}$ ) и максималним ( $c_{\max}$ ) концентрацијама тешких метала у профилима земљишта на истраживаном простору

Тешки метал		Ризик од неканцерогених ефеката			Ризик од канцерогенезе		
		$CDI_{nc}^{ing} /$ $mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$	$CDI_{nc}^{inh} / \mu g\ m^{-3}$	$CDI_{nc}^{derm} /$ $mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$	$CDI_{cancer}^{ing} /$ $mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$	$CDI_{cancer}^{inh} /$ $\mu g\ m^{-3}$	$CDI_{cancer}^{derm} /$ $mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$
Cd	$c_{\min}$	$4,20 \times 10^{-7}$	$1,21 \times 10^{-16}$	$1,77 \times 10^{-9}$	$5,03 \times 10^{-7}$	$4,50 \times 10^{-14}$	$1,42 \times 10^{-9}$
	$\bar{c}$	$1,04 \times 10^{-6}$	$3,01 \times 10^{-16}$	$4,40 \times 10^{-9}$	$1,25 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-13}$	$3,52 \times 10^{-9}$
	$c_{\max}$	$2,92 \times 10^{-6}$	$8,44 \times 10^{-16}$	$1,23 \times 10^{-8}$	$3,51 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-13}$	$9,87 \times 10^{-9}$
Co	$c_{\min}$	$1,14 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-15}$	–	$1,37 \times 10^{-5}$	$1,23 \times 10^{-12}$	–
	$\bar{c}$	$2,08 \times 10^{-5}$	$6,00 \times 10^{-15}$	–	$2,50 \times 10^{-5}$	$2,23 \times 10^{-12}$	–
	$c_{\max}$	$2,87 \times 10^{-5}$	$8,29 \times 10^{-15}$	–	$3,45 \times 10^{-5}$	$3,08 \times 10^{-12}$	–
Cr(VI)	$c_{\min}$	$4,74 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-14}$	–	$2,58 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^{-11}$	–
	$\bar{c}$	$8,24 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-14}$	–	$4,49 \times 10^{-4}$	$2,45 \times 10^{-11}$	–
	$c_{\max}$	$1,44 \times 10^{-4}$	$4,16 \times 10^{-14}$	–	$7,85 \times 10^{-4}$	$4,28 \times 10^{-11}$	–
Cu	$c_{\min}$	$1,97 \times 10^{-5}$	$5,69 \times 10^{-15}$	–	$2,37 \times 10^{-5}$	$2,11 \times 10^{-12}$	–
	$\bar{c}$	$4,36 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-14}$	–	$5,23 \times 10^{-5}$	$4,67 \times 10^{-12}$	–
	$c_{\max}$	$6,48 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-14}$	–	$7,78 \times 10^{-5}$	$6,95 \times 10^{-12}$	–



Тешки метал	Ризик од неканцерогених ефеката			Ризик од канцерогенезе			
	$CDI_{nc}^{ing} /$	$CDI_{nc}^{inh} / \mu\text{g m}^{-3}$	$CDI_{nc}^{derm} /$	$CDI_{cancer}^{ing} /$	$CDI_{cancer}^{inh} /$	$CDI_{cancer}^{derm} /$	
	$\text{mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$		$\text{mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$	$\text{mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\text{mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$	
Табела 4.22, наставак							
Fe	$c_{\min}$	$3,53 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-11}$	–	$4,24 \times 10^{-2}$	$3,78 \times 10^{-9}$	–
	$\bar{c}$	$4,51 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-11}$	–	$5,41 \times 10^{-2}$	$4,84 \times 10^{-9}$	–
	$c_{\max}$	$5,77 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-11}$	–	$6,93 \times 10^{-2}$	$6,19 \times 10^{-9}$	–
Mn	$c_{\min}$	$2,21 \times 10^{-4}$	$6,38 \times 10^{-14}$	–	$2,65 \times 10^{-4}$	$2,37 \times 10^{-11}$	–
	$\bar{c}$	$5,43 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-13}$	–	$6,52 \times 10^{-4}$	$5,83 \times 10^{-11}$	–
	$c_{\max}$	$9,02 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-13}$	–	$1,08 \times 10^{-3}$	$9,68 \times 10^{-11}$	–
Ni	$c_{\min}$	$4,04 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-14}$	–	$4,85 \times 10^{-5}$	$4,34 \times 10^{-12}$	–
	$\bar{c}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$3,09 \times 10^{-14}$	–	$1,28 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-11}$	–
	$c_{\max}$	$1,69 \times 10^{-4}$	$4,87 \times 10^{-14}$	–	$2,02 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-11}$	–
Pb	$c_{\min}$	$2,91 \times 10^{-5}$	$8,40 \times 10^{-15}$	–	$3,49 \times 10^{-5}$	$3,12 \times 10^{-12}$	–
	$\bar{c}$	$7,35 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-14}$	–	$8,82 \times 10^{-5}$	$7,88 \times 10^{-12}$	–
	$c_{\max}$	$1,32 \times 10^{-4}$	$3,81 \times 10^{-14}$	–	$1,58 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-11}$	–
Zn	$c_{\min}$	$8,23 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-14}$	–	$9,87 \times 10^{-5}$	$8,82 \times 10^{-12}$	–
	$\bar{c}$	$1,36 \times 10^{-4}$	$3,92 \times 10^{-14}$	–	$1,63 \times 10^{-4}$	$1,45 \times 10^{-11}$	–
	$c_{\max}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$7,12 \times 10^{-14}$	–	$2,96 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-11}$	–

Хронични дневни уноси тешких метала путем инхалације су занемарљиви у односу на  $RfD$  и  $RfC$ , али и у поређењу са факторима за процену ризика од канцерогенезе  $SF_{ing}$  и  $UR_{inh}$  (прилог бр. 2). Готово сав ризик (канцерогени и неканцерогени) потиче од уношења тешких метала из земљишта оралним путем, којим се постижу највеће вредности хроничног дневног уноса које свој максимум показују у случају Fe и износе  $0,0577 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  за  $CDI_{nc}^{ing}$  и  $0,0693 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  за  $CDI_{cancer}^{ing}$ .

#### 4.7.2 Ризик од канцерогенезе

Фактори ризика од канцерогенезе су представљени табелом 4.23. На основу презентовних података истраживање показује да измерене концентрације испитиваних тешких метала у земљишту не узрокују значајан ризик од појаве канцера током животног века одраслог становника узимајући у обзир сва три пута излагања. Вредност укупног ризика од канцерогенезе се креће од  $1,29 \times 10^{-4}$  до  $3,94 \times 10^{-4}$  са средњом вредношћу од  $2,25 \times 10^{-4}$ . Ове вредности су веће од циљане (граничне) вредности које је US EPA поставила за кумулативни канцерогени ризик за више канцерогених контаминаната, а која износи  $10^{-4}$  [241] и спадају у US EPA групу високог ризика ( $10^{-4} < ELR_{cancer}^{total} < 10^{-3}$ ) [242]. Анализирајући ризик од појединачних метала, најниже вредности  $ELR_{cancer}^{total}$  су забележене за Cd и нашле су се у опсегу од  $8,10 \times 10^{-17}$  до  $5,65 \times 10^{-16}$  са просечном вредношћу  $2,01 \times 10^{-16}$ , док су највише вредности забележене за Cr и износиле су колико и кумулативни ризик за све тешке метале. Као што се из табеле 4.23 може уочити, ризик од канцерогенезе услед инхалације земљишта са измереним концентрацијама тешких метала је занемарљиво мали, док ризик од дермалног излагања не постоји. Сав ризик од канцерогенезе потиче од излагања земљишту кроз његову ингестију и то услед присутног Cr и Pb. Једино су за ова два метала у случају ингестије прорачунате вредности  $CDI_{cancer}^{inh} > 10^{-6}$ , која се према US EPA сматра граничном у случају излагања појединачном агенсу кроз један пут излагања [241].

**Табела 4.23** Коефицијенти неканцерогеног ризика ( $HQ$ ), фактор ризика од канцерогенезе ( $ELR_{\text{cancer}}$ ), индекси неканцерогеног ризика ( $HI$ ) и укупни ризик од канцерогенезе ( $ELR_{\text{cancer}}^{\text{total}}$ ) током животног века становника за одрасле за ингестију (ing), инхалацију (inh) и дермално излагање (derm) појединачним тешким металима и кумулативни ризик за све испитиване тешке метале за минималне ( $c_{\text{min}}$ ), средње ( $\bar{c}$ ) и максималне ( $c_{\text{max}}$ ) концентрације тешких метала у профилима земљишта на истраживаном простору

Тешки метал		Ризик од неканцерогених ефеката				Ризик од канцерогенезе			
		$HQ_{\text{ing}}$	$HQ_{\text{inh}}$	$HQ_{\text{derm}}$	$HI$	$ELR_{\text{cancer}}^{\text{ing}}$	$ELR_{\text{cancer}}^{\text{inh}}$	$ELR_{\text{cancer}}^{\text{derm}}$	$ELR_{\text{cancer}}^{\text{total}}$
Cd	$c_{\text{min}}$	$4,20 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-11}$	$7,09 \times 10^{-5}$	$4,90 \times 10^{-4}$	–	$8,10 \times 10^{-17}$	–	$8,10 \times 10^{-17}$
	$\bar{c}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-11}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^{-3}$	–	$2,01 \times 10^{-16}$	–	$2,01 \times 10^{-16}$
	$c_{\text{max}}$	$2,92 \times 10^{-3}$	$8,44 \times 10^{-11}$	$4,94 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-3}$	–	$5,65 \times 10^{-16}$	–	$5,65 \times 10^{-16}$
Cr(VI)	$c_{\text{min}}$	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,37 \times 10^{-10}$	–	$1,58 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-12}$	–	$1,29 \times 10^{-4}$
	$\bar{c}$	$2,75 \times 10^{-2}$	$2,38 \times 10^{-10}$	–	$2,75 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-12}$	–	$2,24 \times 10^{-4}$
	$c_{\text{max}}$	$4,81 \times 10^{-2}$	$4,16 \times 10^{-10}$	–	$4,81 \times 10^{-2}$	$3,93 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-12}$	–	$3,93 \times 10^{-4}$
Co	$c_{\text{min}}$	$3,81 \times 10^{-2}$	$5,50 \times 10^{-10}$	–	$3,81 \times 10^{-2}$	–	$1,10 \times 10^{-14}$	–	$1,10 \times 10^{-14}$
	$\bar{c}$	$6,93 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-9}$	–	$6,93 \times 10^{-2}$	–	$2,01 \times 10^{-14}$	–	$2,01 \times 10^{-14}$
	$c_{\text{max}}$	$9,57 \times 10^{-2}$	$1,38 \times 10^{-9}$	–	$9,57 \times 10^{-2}$	–	$2,77 \times 10^{-14}$	–	$2,77 \times 10^{-14}$
Cu	$c_{\text{min}}$	$4,93 \times 10^{-4}$	–	–	$4,93 \times 10^{-4}$	–	–	–	–
	$\bar{c}$	$1,09 \times 10^{-3}$	–	–	$1,09 \times 10^{-3}$	–	–	–	–
	$c_{\text{max}}$	$1,62 \times 10^{-3}$	–	–	$1,62 \times 10^{-3}$	–	–	–	–

Тешки метал	Ризик од неканцерогених ефеката				Ризик од канцерогенезе				
		$HQ_{ing}$	$HQ_{inh}$	$HQ_{derm}$	$HI$	$ELR_{cancer}^{ing}$	$ELR_{cancer}^{inh}$	$ELR_{cancer}^{derm}$	$ELR_{cancer}^{total}$
Табела 4.23, наставак									
Fe	$c_{min}$	$5,04 \times 10^{-2}$	–	–	$5,04 \times 10^{-2}$	–	–	–	–
	$\bar{c}$	$6,44 \times 10^{-2}$	–	–	$6,44 \times 10^{-2}$	–	–	–	–
	$c_{max}$	$8,25 \times 10^{-2}$	–	–	$8,25 \times 10^{-2}$	–	–	–	–
Pb	$c_{min}$	–	–	–	–	$2,97 \times 10^{-7}$	$3,75 \times 10^{-17}$	–	$2,97 \times 10^{-7}$
	$\bar{c}$	–	–	–	–	$7,49 \times 10^{-7}$	$9,45 \times 10^{-17}$	–	$7,49 \times 10^{-7}$
	$c_{max}$	–	–	–	–	$1,35 \times 10^{-6}$	$1,70 \times 10^{-16}$	–	$1,35 \times 10^{-6}$
Mn	$c_{min}$	$9,21 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-9}$	–	$9,21 \times 10^{-3}$	–	–	–	–
	$\bar{c}$	$2,26 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-9}$	–	$2,26 \times 10^{-2}$	–	–	–	–
	$c_{max}$	$3,76 \times 10^{-2}$	$5,21 \times 10^{-9}$	–	$3,76 \times 10^{-2}$	–	–	–	–
Ni	$c_{min}$	$2,02 \times 10^{-3}$	$1,30 \times 10^{-10}$	–	$2,02 \times 10^{-3}$	–	$1,13 \times 10^{-15}$	–	$1,13 \times 10^{-15}$
	$\bar{c}$	$5,34 \times 10^{-3}$	$3,43 \times 10^{-10}$	–	$5,34 \times 10^{-3}$	–	$2,98 \times 10^{-15}$	–	$2,98 \times 10^{-15}$
	$c_{max}$	$8,44 \times 10^{-3}$	$5,41 \times 10^{-10}$	–	$8,44 \times 10^{-3}$	–	$4,71 \times 10^{-15}$	–	$4,71 \times 10^{-15}$
Zn	$c_{min}$	$2,74 \times 10^{-4}$	–	–	$2,74 \times 10^{-4}$	–	–	–	–
	$\bar{c}$	$4,52 \times 10^{-4}$	–	–	$4,52 \times 10^{-4}$	–	–	–	–
	$c_{max}$	$8,23 \times 10^{-4}$	–	–	$8,23 \times 10^{-4}$	–	–	–	–
Кумулативни ризик	$c_{min}$	$1,17 \times 10^{-1}$	$2,10 \times 10^{-9}$	$7,09 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-1}$	$1,29 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-12}$	–	$1,29 \times 10^{-4}$
	$\bar{c}$	$1,92 \times 10^{-1}$	$4,75 \times 10^{-9}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,92 \times 10^{-1}$	$2,25 \times 10^{-4}$	$2,08 \times 10^{-12}$	–	$2,25 \times 10^{-4}$
	$c_{max}$	$2,78 \times 10^{-1}$	$7,64 \times 10^{-9}$	$4,94 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-1}$	$3,94 \times 10^{-4}$	$3,63 \times 10^{-12}$	–	$3,94 \times 10^{-4}$

Према подацима Института за јавно здравље Србије „Др Милан Јовановић Батут“, стандардизована стопа инциденце од рака на 100 000 становника 2013. године у Централној Србији (без Војводине и Косова и Метохије) је износила  $2,44 \times 10^{-3}$  за мушкарце и  $2,09 \times 10^{-3}$  за жене, док су ове стопе за Колубарски округ, коме истраживани простор припада, биле нешто веће и износиле су  $2,73 \times 10^{-3}$  за мушкарце и  $2,38 \times 10^{-3}$  за жене [243]. У поређењу са стварним вредностима, процењене вредности у овој дисертацији су за ред величине мање од стварних вредности инциденце. Највећим делом је то због примене параметара токсиколошког профила за Cr(VI). У случају да су уместо за Cr(VI) примењени токсиколошки параметри за соли Cr, растворљиве честице Cr(III), нерастворљиве соли Cr(III) или за укупни садржај Cr (што су све опције које RAIS нуди), а што је ближе реалној ситуацији, вредности  $ELR_{cancer}^{total}$  би биле у опсегу од  $2,97 \times 10^{-7}$  до  $1,35 \times 10^{-6}$ . У поређењу са овим вредностима, стварне инциденце канцера су знатно веће, тако да би се могло закључити да канцерогени ризик који потиче од тешких метала евидентно доприноси стварној инциденци канцера на истраживаном простору, али је тај допринос готово занемарљив. Овакве вредности одговарају резултатима већ поменуте студије у којој је средња вредност процењеног  $ELR_{cancer}^{total}$  за земљиште Београда (без урачунавања ефеката Fe и Pb) износила  $0,91 \times 10^{-7}$  и нашла се у распону од  $0,59 \times 10^{-7}$  до  $2,17 \times 10^{-7}$  [174]. Канцерогени ризик у околном подручју ТЕ у правцу доминантног ветра у Кини (град Хуаинан) од тешких метала у земљишту је у највећој мери потицао од As, док је од метала који су проучавани у овом истраживању (Cd, Cr, Ni) износио  $2,73 \times 10^{-7}$  [227].

#### 4.7.3 Ризик од неканцерогених ефеката

Вредност индекса неканцерогеног ризика ( $HI$ ) треба бити мања од јединице да се овај ризик не би сматрао опасним [241]. Према подацима из табеле 4.23, вредност кумулативног  $HI$  за све тешке метале се налази у опсегу од 0,117 до 0,278 са средњом вредношћу од 0,192, што је знатно мање од  $HI = 1$ , што наводи на закључак да не постоји значајан ризик од развоја здравствених ефеката неканцерогене природе. Према израчунатим вредностима  $HI$ , ризик од неканцерогених ефеката од испитиваних тешких метала у земљишту истраживаног простора према US EPA класификацији спада у низак ризик ( $0,1 \leq HI < 1$ ) [242].

Допринос ризику од хроничне токсичности од појединих тешких метала у овом истраживању опада следећим редоследом:  $Co > Fe > Cr > Mn > Ni > Cd > Cu > Zn$ . До сличног резултата су дошли и аутори студије о утицају тешких метала у земљишту на здравље људи у околини ТЕ Санталдих у Индији, чији су резултати показали да је кумулативни *HI* износио 0,358, а да је највећи допринос овој вредности дошао од *Co*, а најмањи од *Zn* [244]. Процењени ризик за одрасле становнике Београда од тешких метала (*Cd*, *Cr*, *Co*, *Cu*, *Mn*, *Ni*, *Zn*) у земљишту централне зоне града је био у опсегу 0,0461 до 0,1753 [174]. Вредност *HI* за максималне концентрације проучаваних тешких метала (*Cr*, *Cu*, *Pb*, *Zn*, *As*, *Cd*, *Hg*) у земљишту Пекинга је износио 0,4662, док је без доприноса *As* и *Hg* који нису анализирани у овој дисертацији, вредност *HI* била 0,3369 [245].

Кобалт је есенцијалан елемент за људе и његов препоручени минимални дневни унос храном износи око 0,1  $\mu\text{g}$ , а процењује се да дневни унос *Co* путем исхране људи износи од 5 до 40  $\mu\text{g}$  [174]. Иако највећи удео кумулативног *HI* потиче од *Co*, измерене концентрације у земљишту истраживаног простора не могу проузроковати озбиљне здравствене ефекте, пошто прорачунати максимални  $CDI_{nc}^{ing}$  износи 0,03  $\mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ , тако да је за одраслог човека телесне масе 80 kg дневни унос *Co* око 2,4  $\mu\text{g kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ .

Гвожђе представља важан олигоелемент за људски организам и игра важну улогу као кофактор многих протеина у чији састав улази. Истовремено, *Fe* представља веома токсичан елемент, чија се токсичност испољава кроз редокс реакције у којима учествује, како у ћелијској, тако и ванћелијској средини богатој кисеоником [246]. Гвожђе се највећим делом апсорбује у облику  $Fe^{2+}$  од стране ћелија интестиналне мукозе. Секрет желуца и црева може да редукује  $Fe^{3+}$  (биолошки неупотребљив облик *Fe*) до  $Fe^{2+}$  који може бити апсорбован. Јон  $Fe^{3+}$  реагује са водоник пероксидом ( $H_2O_2$ ) у реакцији  $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\cdot$ . Под нормалним условима, формиран слободни радикали су под контролом и уклањају се антиоксидансима у телу, али уколико дође до уноса прекомерне количине *Fe* у организам, слободни радикали не могу бити уклоњени довољном брзином, па долази до њиховог нагомилавања. Акутно товање гвожђем доводи до оштећења гастроинтестиналног тракта и желуца, углавном због високих локализованих концентрација *Fe* и продукције слободних радикала, што доводи до

хепатотоксичности путем липидне пероксидације и деструкције митохондрија ћелија јетре [247]. У људском организму се у равнотежном исхраном дневно апсорбује око 1–2 mg Fe (10–15 % укупно унетог Fe – 10–15 mg) и исто толико изгуби десквамацијом епитела слузокоже дигестивног тракта и епидерма коже [246]. Препоручени дневни унос за одрасле старости 19 до 50 година за мушкарце износи 8 mg, а жене 18 mg [248]. Како Fe у организам доспева ингестијом, а прорачуната максимална вредност  $CDI_{nc}^{ing}$  износи  $5,77 \times 10^{-2} \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , одрасли човек дневно унесе око 4,62 mg Fe, што је мање од препорученог дневног уноса, те иако је израчунати *HI* за Fe висок може се закључити да озбиљан ризик од неканцерогених здравствених ефеката на истраживаном простору од Fe у земљишту не постоји.

Хром игра важну улогу у метаболизму глукозе и холестерома, па се стога сматра есенцијалним елементом за људе и за животиње. Излагање становништва овом металу се одвија кроз ингестију хране и воде која садржи Cr и његова једињења, док се професионално излагање дешава углавном преко инхалације. Тривалентни хром, Cr(III), се слабо апсорбује, без обзира на пут експозиције, док се шестовалентни хром, Cr(VI), апсорбује знатно боље. Људи и животиње локализују Cr у плућима, јетри, бубрезима, слезини, надбубрежним жлездама, плазми, коштаној сржи, и црвеним крвним зрнцима. Не постоје докази да се Cr биотрансформише, али Cr(VI) подлеже ензимској редукцији, која резултује формирањем реактивних интермедијера и Cr(III). Главни путеви екскреције хрома су преко бубрега (урином) и жучи (фецесом). Респираторна и дермална токсичност хрома су добро документована. Код радника који су били акутно изложени концентрацијама Cr мањим од  $0,01 \text{ mg m}^{-3}$  дошло је до назалне иритације, назалних улцера, перфорације назалног септума, хиперсензитивних реакција и „хромних рупа“ на кожи. Међу становништвом, контактни дерматитис може бити повезан са применом избељивача и детергената [119]. Системски токсиколошки ефекти могу да се појаве када је дневни унос ингестијом већи од *RfD* која износи  $0,003 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Израчунате вредности за хронични дневни унос ингестијом у овом раду се налазе у опсегу од  $4,74 \times 10^{-5}$  до  $1,44 \times 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , што је мање од *RfD* тако да је ризик од неканцерогених ефеката могућ, али не тако вероватан. Према ATSDR минимални ризични ниво који може довести до неканцерогених ефеката

услед инхалације Cr износи  $4 \times 10^{-5} \text{ mg m}^{-3}$  [119]. Максимална вредност  $CDI_{nc}^{inh}$  прорачуната за Cr(VI) у овом раду износи  $4,16 \times 10^{-14} \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  тако да се може закључити да ризик услед инхалације Cr из земљишта практично и не постоји.

Манган је есенцијални елемент за људе који може да изазове различите озбиљне токсичне ефекте у случају дуготрајног излагања високим концентрацијама орално или инхалационо. Примарна мета Mn је централни нервни систем. Иницијални симптоми су главобоља, несаница, дезоријентација, анксиозност, летаргија и губитак меморије. Ови симптоми напредују са временом и на крају могу да доведу до моторних потешкоћа, тремора и отежаног ходања (симптоми слични Паркинсоновој болести). Ови моторни поремећаји су иререверзибилни. Ефекти на репродукцију (опадање плодности, импотенција) су забележени код људи кроз инхалацију, а код животиња након оралног излагања на дозама које су сличне онима које су које доводе до иницирања ефеката на централном нервном систему. Повећана инциденца кашља, прехладе, напорног дисања при напору, бронхитис и промене плућних вентилаторних параметара су уочене код људи и животиња након инхалационог уноса Mn. US EPA сврстава у Mn у групу хуманих неканцерогена. Како је препоручени дневни унос Mn за мушкарце и жене старије од 19 година 2,3 и 1,8  $\text{mg d}^{-1}$ , респективно [248], а прорачун показује да вредност  $CDI_{nc}^{ing}$  за  $c_{\max}(\text{Mn})$  у земљишту испитиваног простора износи  $9,02 \times 10^{-4}$  јасно је да од овог елемента не прети значајан ризик од развоја системске токсичности.

Степен апсорпције Ni је зависна од физичкохемијског облика у коме се јавља. Најлакше се апсорбују једињења Ni која су растворљива у води. Метаболизам Ni укључује његову конверзију у различите хемијске форме и повезивање са различитим лигандима. Највеће количине Ni доспевају у тело путем ингестије хране и воде, иако је инхалациона рута примарна код професионалног излагања. Високе дозе Ni ( $> 0,5 \text{ g}$ ) могу бити акутно токсичне за људе када Ni у организам доспе орално. Токсични ефекти услед оралне експозиције најчешће се јављају у бубрезима, а могућ је и утицај на репродукцију. Инхалационо излагање неким једињењима Ni може да изазове токсичне ефекте у респираторном тракту и имуном систему. Акутна инхалациона експозиција може да доведе до главобоље, мучнине, респираторних поремећаја и на крају смрти. Астматична стања су такође документована као последица инхалације Ni. Не постоје поуздани ефекти о



индукованим репродуктивним поремећајима услед уношења Ni инхалацијом. Осетљивост на Ni се јавља у облику контактнoг дерматитиса који је резултат контакта са предметима који садрже Ni (кухињски предмети, накит, кованице и сл.). Примарни органи за системску токсичност Ni су плућа и горњи респираторни тракт за инхалацију и бубрези за ингестију. Други циљни органи су кардиоваскуларни систем, имуни систем и крв. Процењена доза која не изазива штетне ефекте по здравље (енг. *No Observed Adverse Effect Level, NOAEL*) износи  $5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , док је максимални толерантни дневни унос (енг. *Tolerable Upper Intake Level, UL*) растворљивих соли Ni  $1 \text{ mg d}^{-1}$  [248]. Резултати добијени за истраживани простор показују да је концентрација Ni таква да су и случају  $c_{\text{max}}$  израчунати хронични дневни уноси занемарљиво мали у односу на ове вредности.

До излагања Cd у животној средини долази услед његовог присуства у храни и пијаћој води. Кадмијум се ефикасније апсорбује путем плућа (30 до 60 %) него путем гастроинтестиналног тракта. Транспортује се путем крви и брзо се дистрибуира по целом телу, али се примарно акумулира у јетри и бубрезима. Метаболичка трансформација Cd је ограничена на његово везивање за протеине и непротеинска једињења са сулфихидрилним групама, али и различитим макромолекулима, као што су металотионин, који игра нарочито важну улогу у бубрезима и јетри. Из организма се Cd излучује путем урина. Акутна експозиција 20 до 30 g Cd доводи до смрти људских јединици. Експозиција мањим количинама доводи до иритације гастроинтестиналног тракта, повраћања, абдоминалног бола и диареје. Дуготрајна експозиција Cd доводи до оштећења бубрега. Инхалационо излагање Cd и једињењима Cd резултује ефектима какви су главобоља, бол у грудима, слабост мишића, плућни едем и смрт. Циљни орган за токсичност Cd услед оралне експозиције су бубрези, док су циљни органи код инхалације и плућа и бубрези. Ренална токсичност је свакако најозбиљнији хронични ефекат Cd у организму. Ренална *NOAEL* доза за оралну експозицију износи  $0,0021 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  [119]. Како је прорачуната максимална вредност  $2,92 \times 10^{-6} \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$  мања од ове дозе за три реда величине, долази се до закључка да не постоји потенцијални неканцерогени ризик за становнике истраживаног простора који је узрокован Cd у земљишту.

Бакар је есенцијални нутритијент и као такав се може наћи у различитим ткивима. Код људи, ингестија грамских количина  $\text{Cu}$  соли може да доведе до гастроинтестиналних, хепатичних и реналних ефеката са симптомима попут јаких абдоминалних болова, повраћања, хемоллизе, некрозе јетре, хематурије, протеинурије, хипотензије, тахикардије, конвулзија, коме и на крају смрти. Гастроинтестинални поремећаји и токсичност у јетри могу да буду резултати дуготрајног излагања пијаћој води која садржи  $\text{Cu}$  у концентрацији  $2,2\text{--}7,8 \text{ mg dm}^{-3}$ . Акутна инхалација бакарне прашине или пара у концентрацијама  $0,075\text{--}0,12 \text{ mg dm}^{-3}$  може да доведе до „грознице металних пара“ са симптомима какви су кашаљ, дрхтавица и болови у мишићима. Код виноградара који су били хронично изложени „бордовској чорби“ (смеша бакар(II)сулфата и греча) су се испојиле дегенеративне промене на плућима и јетри. Дермална експозиција  $\text{Cu}$  може да проузрокује контактни дерматитис код појединих особа [119]. Препоручени дневни унос  $\text{Cu}$  за мушкарце и жене старије од 19 година је  $900 \mu\text{g d}^{-1}$ , а *NOAEL* доза чак  $10 \text{ mg d}^{-1}$  [248]. Уз прорачунати максимални  $CDI_{\text{nc}}^{\text{ing}}$  за  $\text{Cu}$ , ингестијом земљишта, одрасли становник (80 kg) дневно може да унесе тек око  $0,0052 \text{ mg Cu}$ , што у односу на наведене вредности представља занемарљиво мали део, тако да од  $\text{Cu}$  из земљишта не прети никакав ризик.

Цинк је есенцијални елемент са препорученим дневним уносом од  $5 \text{ mg}$  за децу до  $15 \text{ mg}$  за одрасле мушкарце. Гастроинтестинална апсорпција  $\text{Zn}$  варира од  $20$  до  $80 \%$  и зависи од хемијског једињења у коме се  $\text{Zn}$  налази, као и од његовог нивоа у организму и храни. Код појединаца са нормалним нивоима  $\text{Zn}$  у организму, гастроинтестинална апсорпција је  $20\text{--}30 \%$ . Информације о пулмонарној апсорпцији су ограничене. Цинк је присутан у свим ткивима, а највеће концентрације се налазе у простати, бубрезима, јетри, срцу и панкреасу. Цинк је витална компонента многих металоензима. Хомеостатички механизми који укључују мелатионин у мукозним ћелијама у гастроинтестиналном тракту регулишу апсорпцију и екскрецију  $\text{Zn}$ . Код људи, акутне токсичне оралне дозе узрокују мучнину, повраћања, диареу и абдоминалне грчеве и у неким случајевима крварење у желуцу. Процењене леталне дозе су  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Гастроинтестинални поремећаји су забележени код појединаца који су узимали суплементе у исхрани на бази  $\text{Zn}$  у трајању од шест недеља. Такође, орална експозиција  $\text{Zn}$  може да доведе

до анемије. У условима професионалног излагања, инхалација једињења Zn може резултовати стањем које је идентификовано као „метална грозница“, која се карактерише назалном иритацијом, кашљем, главобољом, променом укуса у устима, слабошћу, убрзаним и дубоким дисањем, знојењем, боловима у ногама и грудима, леукоцитозом, смањењем вомумена плућа и смањеним дифузним капацитетом угљенмооксида. Штетни ефекти Zn се испољавају код доза у опсегу од 100 до 250 mg d<sup>-1</sup> [119], па максимални хронични дневни унос ингестијом који износи 8,23 × 10<sup>-4</sup> mg kg<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> и коресподентни индекс неканцерогеног ризика од Zn (8,23 × 10<sup>-4</sup>) показују да не постоји опасност од појаве негативних здравствених ефеката од Zn присутног у земљишту истраживаног простора.

Излагање људи Pb се одвија преко исхране, ваздуха, пијаће воде и ингестије прашине и других честица попут комадића боје које садрже Pb. Ефикасност апсорпције Pb зависи од пута експозиције, старости и начина исхране. Одрасли људи апсорбују 10–15 % унетог Pb, док деца могу да апсорбују и до 50 %, зависно од облика који је орално унесен у организам. Више од 90 % честица Pb које се депонују у респираторном тракту се апсорбују у системској циркулацији. Неорганско Pb се не апсорбује ефикасно преко коже. Олово које се апсорбује у телу се расподељује између крви, меког ткива и костију, од чега највећи део заврши у костима (95 % код одраслих и 73 % код деце). Биолошко полувреме елиминације Pb из костију је 20 година. Концентрације Pb у крви се брзо мењају, па је полувреме елиминације 25 до 28 дана. Олово у крви и Pb у меком ткиву је у равнотежи. Мека ткива која апсорбују Pb су јетра, бубрези, мозак и мишићи. Олово се не метаболише у организму, али се може сјединити са глутатионом и елиминисати примарно урином. Олово може да проузрокује ефекте на гастроинтестиналном тракту, хематопоезском систему, кардиоваскуларном систему, централном и периферном нервном систему, бубрезима, имуном систему и репродуктивном систему. Иако се слични ефекти јављају и код одраслих и код деце, деца су много осетљивија од одраслих. До иреверзибилних оштећења мозга долази при концентрацијама већим од 100 µg dm<sup>-3</sup> код одраслих и 80–100 µg dm<sup>-3</sup>. Код одраслих је на присуство Pb јако осетљив кардиоваскуларни систем, а једно од најчешћих обољења је хипертензија. Такође, јако је осетљив и хематопоезски систем, тако да до појаве анемије долази примарно услед редукције синтезе хема при концентрацијама Pb у крви 50 µg cm<sup>-3</sup>

за одрасле и  $40 \mu\text{g cm}^{-3}$  за децу. Претпостављајући најгори могући сценарио, на локацији са највећом концентрацијом Pb у земљишту за који је  $CDI_{nc}^{ing} = 1,32 \times 10^{-4} \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , одрасла особа телесне масе 80 kg дневно може да унесе  $10,56 \mu\text{g d}^{-1}$ , па чак и да толика количина доспе у крвоток (што не може бити случај) код становника се не могу развити озбиљни здравствени ризици.

## 5 ЗАКЉУЧАК

Резултати у оквиру ове дисертације су добијени су на основу анализе садржаја радионуклида и тешких метала у профилима земљишта сакупљених на 30 локација на дубини 0–50 cm, у периоду од 2011. до 2013. године, у околини термоелектране „Никола Тесла А“ у Обреновцу. У дисертацији је установљено следеће:

1. Средње вредности специфичних активности ( $A_s/Vq \text{ kg}^{-1}$ ) анализираних радионуклида одређене гамаспектрометријском методом на истраживаном простору износиле су:  $^{40}\text{K}$  ( $577 \pm 104$ ),  $^{226}\text{Ra}$  ( $31,3 \pm 7,8$ ),  $^{232}\text{Th}$  ( $32,8 \pm 8,5$ ) и  $^{137}\text{Cs}$  ( $13,1 \pm 9,5$ ). Средње вредности концентрација тешких метала ( $c/\text{mg kg}^{-1}$ ) су износиле: Cd ( $0,87 \pm 0,56$ ), Co ( $17,3 \pm 4,1$ ), Cr ( $68,7 \pm 19,4$ ), Cu ( $36,4 \pm 14,7$ ), Fe ( $37600 \pm 6200$ ), Mn ( $453 \pm 130$ ), Ni ( $89,2 \pm 29,9$ ), Pb ( $61,3 \pm 20,1$ ) и Zn ( $113 \pm 44$ ). Средње вредности одређиваних физичкохемијских карактеристика земљишта су биле: pH( $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $7,29 \pm 0,71$ ), pH(KCl) ( $6,15 \pm 0,75$ ), EC(25 °C) ( $184,3 \pm 97,3$ )  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ,  $c(\text{TOC})$  ( $1,5 \pm 1,1$ ) %,  $c(\text{CaCO}_3)$  ( $4,9 \pm 4,3$ ) %,  $\rho_b$  ( $1,33 \pm 0,10$ )  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\rho_p$  ( $2,39 \pm 0,36$ )  $\text{g cm}^{-3}$ , песак ( $20,2 \pm 18,1$ ) %, прах ( $55,1 \pm 16,4$ ) % и глина ( $24,7 \pm 8,7$ ) %.

2. Максимално дозвољене концентрације дате домаћим законодавством су премашене од стране Cr (5 профила, 10 узорака), Pb (3 профила, 6 узорака) и Ni (24 профила, 118 узорака), а према холандским стандардима (који су прихваћени у домаћој регулативи) само су концентрације Ni биле веће од ремедијационих вредности у 17 профила (66 узорака).

3. Највиши степен статистички значајне корелације нађен је између специфичних активности природних радионуклида и текстуре земљишта, при чему је њихов садржај био најобилнији у финим фракцијама земљишта, док је  $^{137}\text{Cs}$  био најјаче позитивно корелиран са укупним органским угљеником. Концентрације тешких метала су показале велики број корелација са физичкохемијским карактеристикама земљишта, међутим вредности Пирсоновог коефицијента корелација су биле ниске. За разлику од природних радионуклида, корелација између механичких фракција земљишта и тешких метала није била изражена, а од

осталих одређиваних физичкохемијских карактеристика земљишта, највећи број статистички значајних релација са тешким металима је установљен за укупни садржај органског угљеника и садржај карбоната.

4. Вертикална расподела природних радионуклида и тешких метала је била хомогена, што је и потврђено једнофакторском анализом варијансе која није установила статистички значајну зависност специфичних активности природних радионуклида и концентрација тешких метала са дубином узорковања. Једина испитивана величина која је показала значајну зависност од дубине земљишта је била специфична активност  $^{137}\text{Cs}$ .

5. У циљу квантификације загађења земљишта тешким металима на истраживаном простору израчунати су следећи показатељи загађења чији су опсежи за појединачне тешке метале износили: фактор обogaђења – Cd (0,4–8,8), Co (0,5–2,1), Cr (0,5–2,6), Cu (0,2–2,9), Mn (0,1–1,3), Ni (0,6–4,9), Pb (0,4–6,5), Zn (0,6–3,4); геоакумулациони индекс – Cd (-1,3–8,6), Co (0,8–1,0), Cr (-1,2–2,0), Cu (-1,2–4,5), Fe (-1,0–0,8), Mn (-2,6–0,1), Ni (-0,7–1,7), Pb (-1,1–2,4), Zn (-0,7–1,5); фактор контаминације – Cd (0,6–15,2), Co (0,9–2,9), Cr (0,7–5,8), Cu (0,6–5,2), Fe (0,8–2,6), Mn (0,2–1,6), Ni (0,9–4,8), Pb (0,7–7,9), Zn (0,9–4,3). Вредност индекса укупног загађења тешким металима је била у опсегу од 1,3 до 3,4. Полазећи од ових параметара, земљиште истраживаног простора спада у категорије без обogaђења до минималног обogaђења тешким металима, односно неконтаминираног до умерено контаминираног земљишта, осим за садржаје Cd и Pb, за које је израчунато постојање средње до значајне контаминације. На основу вредности показатеља загађења, поред ова два метала може се претпоставити антропогено порекло и Ni, Zn и Cu. Средња вредност депозиционог параметра за све природне радионуклиде која је износила 1,04 је потврдила да на истраживаном простору нема повећаног садржаја њихових специфичних активности у површинском слоју земљишта.

6. Највеће средње вредности за већину анализираних тешких метала се налазе у источном и југоисточном делу истраживаног простора. Статистичка значајност разлика средњих вредности установљена једнофакторском анализом варијансе нађена је за све концентрације тешких метала осим Mn. Ови делови истраживаног простора се налазе низ смер дувања западних и северозападних ветрова који имају најјачи утицај на ширење полутаната из смера ТЕ и депонија

пепела, нарочито током лета, када су они доминантни ветрови. Поврх тога, доминантни ветар током целе године је југоисточни ветар који може допринети загађењу испитиваног простора преносећи полутанте из оближњих копова угља „Колубара“. За специфичне активности радионуклида није установљена статистички значајна разлика њихових специфичних активности у наведеним деловима истраживаног простора.

7. Поређењем средњих вредности установљено је испитивани тешки метали и природни радионуклиди најчешће имају највеће средње вредности концентрација и специфичних активности по целом профилу у тачкама које се налазе у непосредној околини ТЕ (до 1 km удаљености) у односу на локације које су приближно удаљене 2 km од ТЕ што се може сматрати индикатором негативног утицаја рада ТЕ на околно земљиште. На већим растојањима од ТЕНТ А постоји више различитих образаца варијације концентрација тешких метала.

8. Применом анализе главних компонената у сврху идентификације извора радионуклида у истраживаном земљишту издвојено је пет главних компонената, од којих су две објединиле природне радионуклиде са механичким фракцијама земљишта, доказујући на тај начин да је њихов садржај природног порекла, а да је текстура земљишта фактор који претежно контролише њихову расподелу, док је  $^{137}\text{Cs}$  сврстан у посебну главну компоненту са физичкохемијским карактеристикама од највећег утицаја на његову расподелу (укупни органски угљеник и дубина узорковања). Анализа главних компонената примењена на физичкохемијске карактеристике земљиште и концентрације тешких метала је резултовала компримовањем улазног сета података у седам главних компонената од којих је четири имало велике вредности линеарних коефицијената комбинације за концентрације тешких метала. Само једна главна компонента је приписана утицају ТЕНТ А и била је повезана са модификацијом физичкохемијских карактеристика земљишта услед депозиције летећег пепела пореклом из ТЕ. Анализа главних компонената, иако је то од ове методе очекивано, није омогућила потпуно раздвајање утицаја сагоревања угља од других антропогених или природних извора тешких метала у истраживаном земљишту, али је открила да је најзначајнији извор тешких метала на истраживаном земљишту примарни стенски материјал. Иако је једна главна компонента идентификована као чиста компонента

утицаја ТЕНТ А, дубљи увид у резултате анализе главних компонената је довео до тога да се три главне компоненте, примарно препознате као природни фактори, повежу са утицајем ТЕ, потврђујући на тај начин да је сагоревање угља један од најважнијих фактора за повећање садржаја тешких метала у околини ТЕНТ А. Саобраћај и пољопривреда су идентификовани кроз једну главну компоненту као разлог повећања концентрација Cd и Pb у земљишту истраживаног простора. Примена анализе главних компонената за идентификацију извора загађења на истраживаном простору са примарним циљем да се раздвоји утицај ТЕ од других утицаја се није показала ефикасном, пре свега због комплексности истраживаног простора у смислу постојања више просторних и тачкастих извора загађења (саобраћај, пољопривреда, урбано загађење, ТЕ, и сл.)

9. Са контурних мапа исцртаних техником кригинга уочљиво је постојање повишених вредности специфичних активности и концентрација за већину испитиваних радионуклида и тешких метала у непосредној околини ТЕНТ А и депонија пепела ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , Cd, Co, Fe, Mn, Pb, Zn), али и веће вредности у источном (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, и Zn) и југоисточном (Co, Fe и Pb) делу истраживаног простора. Обрасци сличне просторне расподеле су уочени за:  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{232}\text{Th}$ ; Cd и Zn; Cr, Cu и Ni.

10. Средња вредност јачине апсорбоване дозе гама зрачења на 1 m висине од тла од спољашњег озрачивања природних радионуклида на отвореном простору је износила  $60,3 \text{ nGy h}^{-1}$ , средња вредност годишње ефективне дозе на отвореном за истраживани простор је била  $73,9 \text{ }\mu\text{Sv}$ , а средње вредности еквивалентне специфичне активности радијума и индекс ризика од спољњег озрачења су износиле  $126,3 \text{ Bq kg}^{-1}$  и 0,34, респективно. Како су вредности наведених параметара радијационог ризика биле мање од препоручених вредности од стране релевантних међународних тела, те како су биле на нивоу светских вредности, процена ризика од радионуклида у земљишту је показала да не постоји повећани ризик од спољњег озрачивања гама-зрачењем природних радионуклида у земљишту.

11. Вредност укупног ризика од кацерогенезе за становништво истраживаног простора услед излагања тешким металима у земљишту се кретала у границама од  $1,29 \times 10^{-4}$  до  $3,94 \times 10^{-4}$ , а средња вредност је била  $2,25 \times 10^{-4}$ . Међутим, како је примењен врло конзервативни приступ процене и како су



вредности ризика добијене на овај начин биле за ред величине мање од званичних вредности публикованих у Републици Србији, закључак је да загађење земљишта тешким металима није значајно, али није занемарљиво са аспекта процењеног канцерогеног ризика. Средња вредност индекса неканцерогеног ризика мања од јединице (0,192) је показала да је ризик од развоја системске токсичности за одрасле готово занемарљив.

Ово истраживање је открило евидентан утицај растојања и положаја ТЕ на већину испитиваних елемената у земљишту и испитиваног простора, што је посебно очито за профиле земљишта у непосредној околини ТЕ. На основу свега изнетог, може се закључити да земљиште истраживаног простора није критично угрожено загађењем тешким металима и радионуклидима, посебно ако се у обзир узме и да су измерене специфичне активности радионуклида и концентрације тешких метала сличне са њиховим вредностима као у свету, тако и другим срединама у Републици Србији, посебно оним урбаним.

Истраживање доприноси бољем разумевању расподеле радионуклида и тешких елемената у земљишту у околини ТЕ. У конкретном случају добијени резултати могу послужити као основа за процену утицаја великих поплава које су се десиле 2014. године на истраживаном простору. Угаљ остаје главно фосилно гориво за производњу електричне енергије у Републици Србији, стога је неопходно наставити мониторинг земљишта у смислу мерења садржаја радионуклида и тешких метала у околини постојећих ТЕ. Додатни напори треба да буду усмерени на одређење биолошке доступности испитиваних елемената применом процедура за секвенцијалну екстракцију, како и евалуацију њихове просторне расподеле на дубљим профилима који би обухватили све земљишне хоризонте уз примену метода узорковања високе резолуције (већа густина узорковања и подела профила на тање слојеве). Такође, ово би омогућило и знатно прецизнију процену здравственог ризика за становништво истраживаног простора.

## 6 ЛИТЕРАТУРА

- [1] A. Kabata-Pendias, Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition, 4th ed., Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [2] A. Kabata-Pendias and A. B. Mukherjee, Trace Elements from Soil to Human, Berlin: Springer-Verlag, 2007.
- [3] H. J. Arnikař, Osnovi nuklearne hemije, Beograd: Fakultet za fizičku hemiju, 1992.
- [4] G. Choppin, J. O. Liljezin, J. Rydberg and C. Ekberg, Radiochemistry and Nuclear Chemistry, The Fourth Edition, Oxford: Elsevier, 2013.
- [5] I. Draganić, Radioaktivni izvori i zračenja, Knjiga I: Opšti pojmovi, Treće izmenjeno i dopunjeno izdanje, Beograd: Institut za nuklearne nauke "Boris Kidrič", Vinča, 1981.
- [6] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, "Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, UNSCEAR 2008 Report to the General Assembly, with annexes, Volume 1, Annex B: Exposures of the public and workers from various sources of radiation," United Nations, New York, 2010.
- [7] G. J. Dugalić and B. A. Gajić, Pedologija, Čačak: Univerzitet u Kragujevcu, Agronomski fakultet u Čačku, 2012.
- [8] Laboratoire National Henri Becquerel, "Recommended data," 04. 10. 2016. [Online]. Available: [http://www.nucleide.org/DDEP\\_WG/DDEPdata.htm](http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm). [Accessed 25. 12. 2016].
- [9] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, "Sources and effects of ionizing radiation, Report to the general assembly, Annex B: Exposures from natural radiation sources," United Nations, New York, 2000.
- [10] International Atomic Energy Agency, Measurement of Radionuclides in Food and the Environment, Technical Report Series No. 295, Viena: IAEA, 1989.

- [11] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, "Sources and effects of ionizing radiation, Report to the general assembly, Annex C: Exposures to the public from man-made sources of radiation," United Nations, New York, 2000.
- [12] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, "Sources and Effects of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2008 Report to the General Assembly - Volume II, Annex D: Health effects due to radiation from the Chernobyl accidents," United Nations, New York, 2010.
- [13] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, "Sources and Effects of Ionizing Radiation: United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2013 Report to the General Assembly, Volume I, Annex A," United Nations, New York, 2014.
- [14] J. H. Duffus, "Heavy metals - a meaningless term," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, no. 5, pp. 793-807, 2002.
- [15] US Environmental Protection Agency, Framework for Metals Risk Assessment, EPA 120/R-07/001, Washington: US EPA, 2007.
- [16] Агенција за заштиту животне средине, "Извештај о стању земљишта у Републици Србији," Министарство животне средине и просторног планирања, Београд, 2009.
- [17] Влада Републике Србије, "Уредба о програму систематског праћења квалитета земљишта, индикаторима за оцену ризика од деградације земљишта и методологији за израду ремедијационих програма," Службени гласник Републике Србије, бр. 88/2010, Београд, 2010.
- [18] М. Ћујић, S. Dragović, M. Đorđević, R. Dragović, B. Gajić and Š. Miljanić, "Radionuclides in the soil around the largest coal-fired power plant in Serbia: radiological hazard, relationship with soil characteristics and spatial distribution," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 13, pp. 10317-10330, 2015.
- [19] S. Dragović, B. Gajić, R. Dragović, L. Janković-Mandić, L. Slavković-Beškoski, N. Mihailović, M. Momčilović and M. Ћујић, "Edaphic factors affecting the vertical

- distribution of radionuclides in the different soil types of Belgrade, Serbia," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 14, pp. 127-137, 2012.
- [20] A. Navas, L. Gaspar, M. López-Vicente and J. Machín, "Spatial distribution of natural and artificial radionuclides at the catchment scale (South Central Pyrenees)," *Radiation Measurements*, vol. 46, no. 2, p. 261–269, 2011.
- [21] M. Belivermis, Ö. Kılıç, Y. Çotuk and S. Topcuoğlu, "The effects of physicochemical properties on gamma emitting natural radionuclide levels in the soil profile of Istanbul," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 163, no. 1, pp. 15-26, 2010.
- [22] A. Navas, J. Soto and J. Machín, "<sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K activities in soil profiles of the Flysch sector (Central Spanish Pyrenees)," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 57, no. 4, pp. 579-589, 2002.
- [23] A. Navas, J. Soto and J. Machín, "Edaphic and physiographic factors affecting the distribution of natural gamma-emitting radionuclides in the soils of the Arnás catchment in the Central Spanish Pyrenees," *European Journal of Soil Science*, vol. 53, no. 4, pp. 629-638, 2002.
- [24] J. Acosta, S. Martínez-Martínez, A. Faz and J. Arocena, "Accumulations of major and trace elements in particle size fractions of soils on eight different parent materials," *Geoderma*, vol. 161, no. 1-2, pp. 30-42, 2011.
- [25] A. Baeza, M. Delrio, A. Jimenez, C. Miro and J. Paniagua, "Influence of geology and soil particle size on the surface-area/volume activity ratio for natural radionuclides," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 189, no. 2, pp. 289-299, 1995.
- [26] S. Dragović, N. Mihailović and B. Gajić, "Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources," *Chemosphere*, vol. 72, no. 3, pp. 491-495, 2008.
- [27] C. Elejalde, M. Herranz, F. Romero and F. Legarda, "Influence of physical factors on radionuclides contents in soils from Biscay (Spain)," *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 39, no. 3-4, pp. 183-192, 1993.
- [28] E. E. Golia, A. Dimirkou and S. A. Floras, "Spatial monitoring of arsenic and heavy metals in the Almyros area, Central Greece. Statistical approach for assessing the

- sources of contamination," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, no. 7, p. 399, 2015.
- [29] L. Gulan, B. Milenković, J. M. Stajić, B. Vučković, D. Krstić, T. Zeremski and J. Ninkov, "Correlation between radioactivity levels and heavy metal content in the soils of the North Kosovska Mitrovica environment," *Environmental Science Processes and Impacts*, vol. 15, no. 9, pp. 1735-1742, 2013.
- [30] M. McBride, S. Sauvé and W. Hendershot, "Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils," *European Journal of Soil Science*, vol. 48, no. 2, pp. 337-346, 1997.
- [31] B. Milenković, J. Stajić, L. Gulan, T. Zeremski and D. Nikezić, "Radioactivity levels and heavy metals in the urban soil of Central Serbia," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 21, pp. 16732-16741, 2015.
- [32] H. Papaefthymiou, G. Papatheodorou, A. Moustakli, D. Christodoulou and M. Geraga, "Natural radionuclides and <sup>137</sup>Cs distributions and their relationship with sedimentological processes in Patras Harbour, Greece," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 94, no. 2, pp. 55-74, 2007.
- [33] J. A. Rodríguez Martín, M. L. Arias and J. M. G. Corbí, "Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations," *Environmental Pollution*, vol. 144, no. 3, pp. 1001-1012, 2006.
- [34] C. A. van Gestel, "Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils," *Science of The Total Environment*, vol. 406, no. 3, pp. 385-395, 2008.
- [35] M. Pansu and J. Gautheyrou, *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, Berlin: Springer-Verlag, 2006.
- [36] US Department of Agriculture, Natural Resources Conservation Service, "Soil Survey Technical Note 8: Use of Reaction (pH) in Soil Taxonomy," 07. 2005. [Online]. Available: [http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2\\_053566](http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/ref/?cid=nrcs142p2_053566). [Accessed 12. 06. 2015].

- [37] Soil Survey Division Staff, *Soil Survey Manual*, Washington: Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18, 1993.
- [38] М. Д. Пенков, *Мелиоративно почвознание*, София: Техника, 1986.
- [39] J. D. Rhoades, F. Chanduvi and S. Lesch, *Soil salinity assessment, Methods and interpretation of electrical conductivity measurement*, Rome: FAO, 1999.
- [40] H. L. Bohn, B. L. McNeal and G. A. O'Connor, *Soil Chemistry*, Third Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [41] J. A. Acosta, B. Jansen, K. Kalbitz, A. Fazb and S. Martínez-Martínez, "Salinity increases mobility of heavy metals in soils," *Chemosphere*, vol. 85, no. 8, pp. 1318-1324, 2011.
- [42] В. Хацић, М. Белић and Н. Љиљана, "Одређивање механичког (текстурног, гранулометријског) састава земљишта," in *Методе истраживања и одређивања физичких својстава земљишта*, Нови Сад, Југословенско друштво за проучавање земљишта, Комисија за физику земљишта, 1997, pp. 17-32.
- [43] US Department of Agriculture, Soil Conservation Service, *Soil Mechanics Level I, Module 3 - USDA Soil Textural Classification*, Washington: USDA, 1987.
- [44] Ђ. Бошњак, "Одређивање запреминске и специфичне масе земљишта," in *Методе истраживања и одређивања физичких својстава земљишта*, Нови Сад, Југословенско друштво за проучавање земљишта, Комисија за физику земљишта, 1997, pp. 51-58.
- [45] Soil Survey Staff, *Soil Survey Laboratory Information Manual*. Soil Survey Investigations Report No. 45, Version 2.0., R. Burt, Ed., Lincoln: USDA, Natural Resources Conservation Service, 2011.
- [46] US Department of Agriculture, Soil Conservation Service, *Soil Mechanics Training Series, Basic Soil Properties, Module 4: Volume-Weight Relationships, Study Guide*, Washington: USDA, 1986.
- [47] International Energy Agency, "World Energy Outlook 2014," OECD/IEA, Paris, 2012.

- [48] Министарство рударства и енергетике Републике Србије, *Стратегија развоја енергетике Републике Србије до 2025. године са пројекцијама до 2030. године (предлог)*, Београд: Народна скупштина Републике Србије, 2014.
- [49] B. G. Miller, *Clean Coal Engineering Technology (Second Edition)*, Oxford : Butterworth-Heinemann, 2017.
- [50] R. B. Finkelman, "Trace Elements in Coal. Environmental and Health Significance," *Biological Trace Element Research*, vol. 67, no. 3, pp. 197-204, 1999.
- [51] F. Vejahati, Z. Xu and R. Gupta, "Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – A review," *Fuel*, vol. 89, no. 4, pp. 904-911, 2010.
- [52] R. B. Finkelman, "Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence," *Fuel Processing Technology*, vol. 39, no. 1-3, pp. 21-34, 1994.
- [53] H. Nalbandian, *Trace element emissions from coal*, London: IEA Clean Coal Centre, 2012.
- [54] International Atomic Energy Agency, *Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation*, Technical Report Series No. 419, Vienna: IAEA, 2003.
- [55] M. Eisenbud and H. G. Petro, "Radioactivity in the atmospheric effluents of power plant that use fossil fuels," *Science*, vol. 144, pp. 288-289, 1964.
- [56] T. Zeevaert, L. Sweeck and H. Vanmarcke, "The radiological impact from airborne routine discharges of a modern coal-fired power plant," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 85, no. 1, pp. 1-22, 2006.
- [57] M. Flues, I. M. C. Camargo, P. S. C. Silva and B. P. Mazzilli, "Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 270, no. 3, pp. 597-602, 2006.
- [58] C. Papastefanou, "Radioactivity of coals and fly ashes," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 275, no. 1, pp. 29-35, 2008.

- [59] M. Psychoudaki and H. Papaefthymiou, "Natural radioactivity measurements in the city of Ptolemais (Northern Greece)," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 99, no. 7, pp. 1011-1017, 2008.
- [60] S. K. Sahu, M. Tiwari, R. C. Bhangare and G. G. Pandit, "Enrichment and particle size dependence of polonium and other naturally occurring radionuclides in coal ash," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 138, pp. 421-426, 2014.
- [61] M. Gupta, A. K. Mahur, R. Varshney, R. G. Sonkawade and K. D. Verma, "Measurement of natural radioactivity and radon exhalation rate in fly ash samples from a thermal power plant and estimation of radiation doses," *Radiation Measurements*, vol. 50, pp. 160-165, 2013.
- [62] M. You, Y. Hu, J. Lu and C. Li, "Evaluation of the radiological characterization in a coal-fired power plant, China," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 34, no. 4, pp. 1080-1084, 2015.
- [63] C. Alonso-Hernández, J. Bernal-Castillo, Y. Morera-Gómez, A. Guillen-Arruebarrena, H. Cartas-Aguila and R. Acosta-Milián, "Naturally occurring radioactive materials (NORM) in ashes from a fuel-oil power plant in Cienfuegos, Cuba, and the associated radiation hazards," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 158, no. 1, pp. 421-426, 2014.
- [64] Y. M. Amin, M. U. Khandaker, A. K. S. Shyen, R. H. Mahat, R. M. Nor and D. A. Bradley, "Radionuclide emissions from a coal-fired power plant," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 80, pp. 109-116, 2013.
- [65] D. Smolka-Danielowska, "Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland – Upper Silesian Industrial Region," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 101, no. 11, pp. 965-968, 2010.
- [66] V. P. Zvereva and L. T. Krupskaya, "Environmental assessment of coal ash ponds of thermal power plants in the south of the Russian Far East," *Russian Journal of General Chemistry*, vol. 13, no. 2668-2675, p. 83, 2013.
- [67] A. Parmaksız, P. Arıkan, M. Vural, E. Yeltepe and İ. Tükenmez, "<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>40</sup>K radionuclides enhancement rate and dose assessment for residues of



- lignite-fired thermal power plants in Turkey," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 4, no. 548-554, p. 147, 2011.
- [68] H. Aytekin and R. Baldık, "Radioactivity of coals and ashes from Çatalağzi coal-fired power plant in Turkey," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 2, no. 211-245, p. 149, 2012.
- [69] U. Cevik, N. Damla and S. Nezir, "Radiological characterization of Cayirhan coal-fired power plant in Turkey," *Fuel*, vol. 86, no. 16, pp. 2509-2513, 2007.
- [70] G. Marović and J. Senčar, "Assessment of radioecological situation of a site contaminated by technologically enhanced natural radioactivity in Croatia," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 241, no. 3, pp. 569-574, 1999.
- [71] M. W. Tso and J. K. Leung, "Radiological impact of coal ash from the power plants in Hong Kong," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 30, no. 1, pp. 1-14, 1996.
- [72] E. Charro and V. Peña, "Environmental Impact of Natural Radionuclides from a Coal-Fired Power Plant in Spain," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 153, no. 4, pp. 485-495, 2013.
- [73] A. S. Meawad, D. Y. Bojinova and Y. G. Pelovski, "An overview of metals recovery from thermal power plant solid wastes," *Waste Management*, vol. 30, no. 12, pp. 2548-2559, 2010.
- [74] R. Meij and H. te Winkel, "The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations," *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 40, pp. 9262-9272, 2007.
- [75] P. Agrawal, A. Mittal, R. Prakash, M. Kumar, T. B. Singh and S. K. Tripathi, "Assessment of Contamination of Soil due to Heavy Metals around Coal Fired Thermal Power Plants at Singrauli Region of India," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 85, no. 2, pp. 219-223, 2010.
- [76] C. D. Stalikas, C. I. Chaidou and G. A. Pilidis, "Enrichment of PAHs and heavy metals in soils in the vicinity of the lignite-fired power plants of West Macedonia (Greece)," *Science of The Total Environment*, vol. 204, no. 2, pp. 135-146, 1997.

- [77] A. Çayır, M. Belivermiş, Ö. Kuliç, M. Coşkun and M. Coşkun, "Heavy metal and radionuclide levels in soil around Afsin-Elbistan coal-fired thermal power plants, Turkey," *Environmental Earth Sciences*, vol. 67, no. 4, pp. 1183-1190, 2012.
- [78] A. Popović, D. Đorđević and P. Polić, "Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes," *Environment International*, vol. 26, no. 4, p. 251–255, 2001.
- [79] K. Bunzl, H. Hötzl, G. Rosner and R. Winkler, "Spatial distribution of radionuclides in soil around a coal-fired power plant:  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  emitted with the fly ash and  $^{137}\text{Cs}$  from the worldwide weapon testing fallout," *The Science of the Total Environment*, vol. 38, pp. 15-31, 1984.
- [80] A. Battaglia and L. Bramati, "Environmental Radiation Survey around a coal-fired power plant site," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 24, no. 1/4, pp. 407-410, 1988.
- [81] Z. Papp, Z. Dezső and S. Daróczy, "Significant radioactive contamination of soil around a coal-fired thermal power plant," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 59, no. 2, pp. 191-205, 2002.
- [82] H. Bem, P. Wiczorkowski and M. Budzanowski, "Evaluation of technologically enhanced natural radiation near the coal-fired power plants in the Lodz region of Poland," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 61, no. 2, pp. 191-201, 2002.
- [83] G. Mazur and P. Mazur, "Influence of coal-fired power stations on the concentration of radionuclides in the environment," *Nukleonika*, vol. 55, no. 2, pp. 243-246, 2010.
- [84] F. Gür and G. Yaprak, "Natural radionuclide emission from coal-fired power plants in the southwestern of Turkey and the population exposure to external radiation in their vicinity," *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, vol. 45, no. 14, pp. 1900-1908, 2010.
- [85] H. V. Papaefthymiou, M. Manousakas, A. Fouskas and G. Siavalas, "Spatial and vertical distribution and risk assessment of natural radionuclides in soils surrounding the lignite-fired power plants in Megalopolis basin, Greece," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 156, no. 1, pp. 49-58, 2013.

- [86] C. Papastefanou, M. Manolopoulou and S. Charalambous, "Radioecological Measurements in the Coal Power Plant Environment," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 24, no. 1/4, pp. 439-443, 1988.
- [87] C. Papastefanou, "Radiological Impact from Atmospheric Releases of <sup>226</sup>Ra from Coal-Fired power Plants," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 32, no. 1-2, pp. 105-114, 1996.
- [88] C. Papastefanou, "Escaping radioactivity from coal-fired power plants (CPPs) due to coal burning and the associated hazards: a review," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 101, no. 3, pp. 191-200, 2010.
- [89] A. Baeza, J. A. Corbacho, J. Guillén, A. Salas, J. C. Mora, B. Robles and D. Cancio, "Enhancement of natural radionuclides in the surroundings of the four largest coal-fired power plants in Spain," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 14, no. 3, pp. 1064-1072, 2012.
- [90] E. Charro, R. Pardo and V. Peña, "Statistical analysis of the spatial distribution of radionuclides in soils around a coal-fired power plant in Spain," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 142, pp. 84-92, 2013.
- [91] E. Charro, R. Pardo and V. Peña, "Chemometric interpretation of vertical profiles of radionuclides in soils near a Spanish coal-fired power plant," *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 488-496, 2013.
- [92] M. Flues, V. Moraes and B. P. Mazzilli, "The influence of a coal-fired power plant operation on radionuclide concentrations in soil," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 63, no. 3, pp. 285-294, 2002.
- [93] A. Mandal and D. Sengupta, "Radioelemental study of Kolaghat, thermal power plant, West Bengal, India: possible environmental hazards," *Environmental Geology*, vol. 44, no. 2, pp. 180-186, 2003.
- [94] K. Parial, R. Guin, S. Agrahari and D. Sengupta, "Monitoring of radionuclide migration around Kolaghat thermal power plant, West Bengal, India," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 307, no. 1, pp. 533-539, 2015.
- [95] V. K. Parami, S. K. Sahoo, H. Yonehara, S. Takeda and L. L. Quirit, "Accurate determination of naturally occurring radionuclides in Philippine coal-fired thermal

- power plants using inductively coupled plasma mass spectrometry and  $\gamma$ -spectroscopy," *Microchemical Journal*, vol. 95, no. 2, pp. 181-185, 2010.
- [96] L. Dai, H. Wei and L. Wang, "Spatial distribution and risk assessment of radionuclides in soils around a coal-fired power plant: A case study from the city of Baoji, China," *Environmental Research*, vol. 104, no. 2, pp. 201-208, 2007.
- [97] X. Lu, C. Zhao, C. Chen and W. Liu, "Radioactivity level of soil around Baqiao coal-fired power plant in China," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, no. 12, pp. 1827-1832, 2012.
- [98] X. Lu, X. Li, P. Yun, D. Luo, L. Wang, C. Ren and C. Chen, "Measurement of natural radioactivity and assessment of associated radiation hazards in soil around Baoji second coal-fired thermal power plant, China," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 148, no. 2, pp. 2019-226, 2012.
- [99] G. Liu, Q. Luo, M. Ding and J. Feng, "Natural radionuclides in soil near a coal-fired power plant in the high background radiation area, South China," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, no. 6, p. 356, 2015.
- [100] T. Keegan, M. Farago, I. Thornton, B. Hong, R. Colvile, B. Pesch, P. Jakubis and M. Nieuwenhuijsen, "Dispersion of As and selected heavy metals around a coal-burning power station in central Slovakia," *Science of the Total Environment*, vol. 358, no. 1, pp. 61-71, 2006.
- [101] A. Kapička, E. Petrovský, S. Ustjak and K. Macháčková, "Proxy mapping of fly-ash pollution of soils around a coal-burning power plant: a case study in the Czech Republic," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 66, no. 1-2, pp. 291-297, 1999.
- [102] B. Jankiewicz and D. Adamczyk, "Assessing Heavy Metal Content in Soils Surrounding the Łódź EC4 Power Plant, Poland," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 16, no. 6, pp. 933-938, 2007.
- [103] B. Jankiewicz and D. Adamczyk, "Assessing Heavy Metal Content in Soil Surrounding a Power Plant," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 19, no. 4, pp. 849-853, 2010.
- [104] D. Zacháry, G. Jordan, P. Völgyesi, A. Bartha and C. Szabó, "Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements — A

- case study in the city of Ajka, Hungary," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 158, pp. 186-200, 2015.
- [105] Balaceanu, Claudia-Elena, M. Dumitru and N. Florea, "Soil pollution with heavy metals in the area under the influence of the Rovinari coal-fired power station," *Research Journal of Agricultural Science*, vol. 43, no. 3, pp. 11-18, 2011.
- [106] H. Papaefthymiou, "Elemental deposition in the vicinity of a lignite power plant in Southern Greece," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 275, no. 2, pp. 433-439, 2008.
- [107] L. I. Tsikritzis, S. S. Ganatsios, O. G. Duliu, C. V. Kavouridis and T. D. Sawidis, "Trace elements distribution in soil in areas of lignite power plants of Western Macedonia," *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, vol. 20, no. 2, pp. 269-282, 2002.
- [108] K. Sato and K. Sada, "Effects of emissions from a coal-fired power plant on surface soil trace element concentration," *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 26, no. 2, pp. 325-331, 1992.
- [109] A. Mehra, M. E. Farago and D. K. Banerjee, "Impact of Fly Ash from Coal-Fired Power Stations in Delhi, with Particular Reference to Metal Contamination," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 50, no. 1, pp. 15-35, 1998.
- [110] S. Ghosh, T. Chatterjee, T. Saha and A. Mukherjee, "Genotoxicity assessment of soil contamination: a case study from Farakka coal-fired power plant in eastern India," *The Nucleus*, vol. 55, no. 1, pp. 45-50, 2012.
- [111] P. S. Khillare, D. S. Jyethi and S. Sarkar, "Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants.," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 50, no. 5, pp. 1642-1652, 2012.
- [112] G. Žibret, D. Van Tonder and L. Žibret, "Metal content in street dust as a reflection of atmospheric dust emissions from coal power plants, metal smelters, and traffic," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, no. 7, pp. 4455-4468, 2013.
- [113] M. L. D. P. Godoy, J. M. Godoy, L. A. Roldão and L. F. Conti, "Application of Multivariate Statistical Analysis to Superficial Soils Around a Coal Burning Power Plant," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 15, no. 1, pp. 122-130, 2004.

- [114] M. L. D. Godoy, J. M. Godoy and P. Artaxo, "Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant—Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil," *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 29, p. 5307–5324, 2005.
- [115] O. O. Okedeyi, S. Dube, O. R. Awofolu and M. M. Nindi, "Assessing the enrichment of heavy metals in surface soil and plant (*Digitaria eriantha*) around coal-fired power plants in South Africa," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 6, pp. 4686-4696, 2014.
- [116] C. S. Klusek, K. M. Miller and M. Heit, "Trace element and radionuclide mass balances at a coal-fired electric generating station," *Environment International*, vol. 9, no. 2, pp. 139-144, 1983.
- [117] D. Karamanis, K. Ioannides and K. Stamoulis, "Environmental assessment of natural radionuclides and heavy metals in waters discharged from a lignite-fired power plant," *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 2046-2052, 2009.
- [118] X. Lu, W. Liu, C. Zhao and C. Chen, "Environmental assessment of heavy metal and natural radioactivity in soil around coal-fired power plant in China," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 295, no. 3, pp. 1845-1854, 2013.
- [119] US Department of Energy, "RAIS The Risk Assessment Information System," URS CH2M Oak Ridge LLC and The University of Tennessee, 2009. [Online]. Available: <https://rais.ornl.gov/>. [Accessed 08. 31. 2016].
- [120] *Закон о заштити од јонизујућих зрачења и нуклеарној сигурности*, Службени гласник Републике Србије, бр. 36/2009 и 93/2012.
- [121] International Commission on Radiological Protection, "The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 103," *Annals of the ICRP*, vol. 37, no. 2-4, 2007.
- [122] Institute for Health and Consumer Protection, European Chemicals Bureau, Technical Guidance Document on Risk Assessment, EUR 20418 EN/1-4, Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2003.
- [123] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part A) EPA/540/1-89/002, Washington: US EPA, 1989.

- [124] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part B, Development of Risk-based Preliminary Remediation Goals) EPA/540/R-92/003, Washington: US EPA, 1991.
- [125] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part C, Risk Evaluation of Remedial Alternatives) Publication 9285.7-01C, Washington: US EPA, 1991.
- [126] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part D, Standardized Planning, Reporting, and Review of Superfund Risk Assessments) Publication 9285.7-01D, Washinton: US EPA, 1998.
- [127] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment) EPA/540/R/99/005, Washington: US EPA, 2004.
- [128] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment) EPA-540-R-070-002, Washington: US EPA, 2009.
- [129] US Environmental Protection Agency, Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III - Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment, EPA 540-R-02-002, Washington: US EPA, 2001.
- [130] Z. J. Kovačić, Multivarijaciona analiza, Beograd: Univerzitet u Beogradu, Ekonomski fakultet, 1994.
- [131] R. G. Brereton, Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, West Sussex: John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [132] A. C. Rencher, Methods of Multivariate Analysis, Second Edition, New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [133] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, E. Mentasti, C. Sarzanini and F. Petrella, "Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment," *Chemosphere*, vol. 49, no. 6, pp. 545-557, 2002.
- [134] A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Dell'Atti, G. Strisciullo and R. Gagliano-Candela, "Monitoring of total and bioavailable heavy metals concentration in agricultural

- soils," *Environmental monitoring and assessment*, vol. 168, no. 1-4, pp. 547-560, 2010.
- [135] A. Facchinelli, E. Sacchi and L. Mallen, "Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils," *Environmental Pollution*, vol. 114, no. 3, pp. 313-324, 2001.
- [136] C. Micó, L. Rectalá, M. Peris and J. Sánchez, "Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis," *Chemosphere*, vol. 65, no. 6, p. 863–872, 2006.
- [137] J. A. Rodríguez Martín, J. J. Ramos-Miras, R. Boluda and C. Gil, "Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain)," *Geoderma*, Vols. 200-201, pp. 180-188, 2013.
- [138] G. Suresh, V. Ramasamy, M. Sundarrajan and K. Paramasivam, "Spatial and vertical distributions of heavy metals and their potential toxicity levels in various beach sediments from high-background-radiation area, Kerala, India," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 91, no. 1, pp. 389-400, 2015.
- [139] S. Dragović and A. Onjia, "Classification of soil samples according to their geographic origin using gamma-ray spectrometry and principal component analysis," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 89, no. 2, pp. 150-158, 2009.
- [140] S. B. Franklin, D. J. Gibson, P. A. Robertson, J. T. Pohlmann and J. S. Fralish, "Parallel Analysis: a Method for Determining Significant Principal Components," *Journal of Vegetation Science*, vol. 6, no. 1, pp. 99-106, 1995.
- [141] T. Malvić and K. Novak Zelenika, "Hrvatski rječnik odabranih geostatističkih pojmova," *Rudarsko-geološko-naftni zbornik*, vol. 26, pp. 1-9, 2013.
- [142] A. Petrotou, K. Skordas, G. Papastergios and A. Filippidis, "Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece," *Environmental Earth Sciences*, vol. 65, no. 3, pp. 823-833, 2012.
- [143] H. Sanei, F. Goodarzi and P. Outridge, "Spatial distribution of mercury and other trace elements in recent lake sediments from central Alberta, Canada: An



- assessment of the regional impact of coal-fired power plants," *International Journal of Coal Geology*, vol. 82, no. 1-2, pp. 105-115, 2010.
- [144] N. Nanos, T. Grigoratos, J. A. R. Martín and C. Samara, "Scale-dependent correlations between soil heavy metals and As around four coal-fired power plants of northern Greece," *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, vol. 29, no. 6, pp. 1531-1543, 2015.
- [145] R. Raja, A. K. Nayak, A. K. Shukla, K. S. Rao, P. Gautam, B. Lal, R. Tripathi, M. Shahid, B. B. Panda, A. Kumar, P. Bhattacharyya, G. Bardhan, S. Gupta and D. K. Patra, "Impairment of soil health due to fly ash-fugitive dust deposition from coal-fired thermal power plants," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, no. 11, p. 679, 2015.
- [146] M. Čujić, S. Dragović, Đ. Milan, R. Dragović and B. Gajić, "Environmental assessment of heavy metals around the largest coal fired power plant in Serbia," *Catena*, vol. 139, pp. 44-52, 2016.
- [147] S. Dragović, M. Čujić, L. Slavković-Beškoski, B. Gajić, B. Bajat, M. Kilibarda and A. Onjia, "Trace element distribution in surface soils from a coal burning power production area: A case study from the largest power plant site in Serbia," *Catena*, vol. 104, pp. 288-296, 2013.
- [148] A. Mihailović, L. Budinski-Petković, S. Popov, J. Ninkov, J. Vasin, N. Ralević and M. Vučinić Vasić, "Spatial distribution of metals in urban soil of Novi Sad, Serbia: GIS based approach," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 150, pp. 104-114, 2015.
- [149] X. Li and L. Feng, "Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China," *Atmospheric Environment*, vol. 47, pp. 58-65, 2012.
- [150] G. Matheron, "Principles of geostatistics," *Economic Geology*, vol. 58, no. 8, pp. 1246-1266, 1963.
- [151] T. Malvić, *Primena geostatistike u analizi geoloških podataka*, Zagreb: INA - Industrija nafte, d.d., 2008.
- [152] G. Robertson, *GS+: Geostatistics for the Environmental Sciences*, Plainwell: Gamma Design Software, 2008.

- [153] Дирекција за грађевинско земљиште и изградњу Београда Ј.П., "GIS Апликација "Zone i planovi Београда"," [Online]. Available: <http://gis.beoland.com/visios/gisBeoland>. [Accessed 15. 02. 2017].
- [154] Републички завод за статистику, Попис становништва, домаћинства и станова 2011. у Републици Србији, Population - Age and Sex, Data by settlements ed., Београд: Републички завод за статистику, 2012.
- [155] ЈП ЕПС, Огранак ТЕНТ Београд - Обреновац, "ТЕ „Nikola Tesla А“ Обреновац," 2014. [Online]. Available: <http://www.tent.rs/sr/tent-a>. [Accessed 22. 08. 2016].
- [156] Ž. Vuković and M. Mandić, "Natural radioactivity of ground waters and soil in the vicinity of the ash repository of the coal-fired power plant "Nikola Tesla" A - Obrenovac (Yugoslavia)," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 33, no. 1, pp. 41-48, 1996.
- [157] P. Pavlović, M. Mitrović and L. Đurđević, "An Ecophysiological Study of Plants Growing on the Fly Ash Deposits from the "Nikola Tesla–A" Thermal Power Station in Serbia," *Environmental Management*, vol. 33, no. 5, pp. 654-663, 2004.
- [158] S. Dragičević and I. Karić, "Geoprostorne karakteristike gradske opštine Obrenovac (skraćena verzija)," 24. 01. 2008. [Online]. Available: [http://www.jpzss.org.rs/ekofond/pdf/o\\_obrenovcu.pdf](http://www.jpzss.org.rs/ekofond/pdf/o_obrenovcu.pdf). [Accessed 16. 02. 2017].
- [159] Đ. Tanasijević, M. Jeremić, Đ. Filipović, Ž. Aleksić, N. V., A. G. and M. Spasojević, *Osnovna pedološka karta SFRJ, 1:50000, listovi Obrenovac 2, 3, 4*, Београд: Институт за проучавање земљишта, 1963.
- [160] Универзитет у Београду, Шумарски факултет, Пројекат "Усклађивање нomenclature основне педолошке карте са WRB класификацијом", Београд: Министарство животне средине, рударства и просторног планирања, 2011.
- [161] Институт за земљиште, Студија о угрожености земљишта и воде опасним и штетним материјамa у МЗ на ободу депоније pepела на подручју градске Општине Обреновац, Београд: Фонд за заштиту животне средине Општине Обреновац, 2008.
- [162] Институт за земљиште, Студија о угрожености земљишта и воде опасним и штетним материјамa у месним заједницама Општине Обреновац, Београд: Фонд за заштиту животне средине Општине Обреновац, 2009.

- [163] Завод за информатику и статистику, Статистички годишњак Београда 2013., Београд: Завод за информатику и статистику, 2014.
- [164] Републички хидрометеоролошки завод, "Климатологија," Републички хидрометеоролошки завод, 2017. [Online]. Available: [http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/stanica\\_sr.php?moss\\_id=13274](http://www.hidmet.gov.rs/ciril/meteorologija/stanica_sr.php?moss_id=13274). [Accessed 19. 02. 2017].
- [165] Environmental Measurement Laboratory, The Procedures Manual of the Environmental Measurements Laboratory, New York: Environmental Measurement Laboratory, US Department of Energy, 1992.
- [166] R. Margesin and F. Schinner, Manual for Soil Analysis - Monitoring and Assessing Soil Bioremediation, Berlin: Springer-Verlag, 2005.
- [167] US Environmental Protection Agency, *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils (Revision 2)*, Washington: US EPA, 1996.
- [168] ORTEC, *Gamma vision 32, gamma-ray spectrum analysis and MCA emulation, Version 5.3*, Oak Ridge: ORTEC.
- [169] L. P. van Reeuwijk, Procedures for Soil Analysis, Technical Paper 9, Wageningen: International Soil Reference and Information Centre, 1986.
- [170] B. A. Schumacher, "Methods for determination of Total Organic Carbon (TOC) in soils and sediments," U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Sciences Division National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Washington, 2002.
- [171] M. R. Carter and E. G. Gregorich, Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition, Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [172] D. L. Rowell, *Bodenkunde: Untersuchungsmethoden und ihre Anwendungen*, Berlin: Springer, 1997.
- [173] J. Beretka and P. J. Matthew, "Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products," *Health Physics*, vol. 48, no. 1, pp. 87-95, 1985.

- [174] I. Gržetić and A. Ghariani, "Potential health risk assessment for soil heavy metal contamination in the central zone of Belgrade (Serbia)," *Journal of the Serbian Chemical Society*, vol. 73, no. 8-9, pp. 923-934, 2008.
- [175] Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede, *Pravilnik o dozvoljenim količinama opasnih i štetnih materija u zemljištu i vodi za navodnjavanje i metodama za njihovo ispitivanje*, Beograd: Službeni list Republike Srbije, br. 23/1994, 1994.
- [176] Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, Directorate General for Environmental Protection, Department of Soil Protection, *Circular on target values and intervention values for soil remediation*, The Hague: Netherlands Government Gazette, No. 39, 2000.
- [177] W. H. Zoller, E. S. Gladney and R. A. Duce, "Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole," *Science*, vol. 183, no. 4121, pp. 198-200, 1974.
- [178] R. Salminen, M. J. Batista, M. Bidovec, A. Demetriades, B. De Vivo, W. De Vos, M. Duris, A. Gilucis, V. Gregorauskiene and J. Halamic, *Geochemical Atlas of Europe. Part 1 - Background Information, Methodology and Maps*, Espoo: Geological Survey of Finland, 2005.
- [179] K. D. Daskalakis and T. P. O'Connor, "Normalization and Elemental Sediment Contamination in the Coastal United States," *Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 2, pp. 470-477, 1995.
- [180] A. Keshav Krishna and K. Rama Mohan, "Distribution, correlation, ecological and health risk assessment of heavy metal contamination in surface soils around an industrial area, Hyderabad, India," *Environmental Earth Sciences*, vol. 75, p. 411, 2016.
- [181] G. Muller, "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine river," *The Journal of Geology*, vol. 2, no. 3, pp. 108-118, 1969.
- [182] L. Hakanson, "An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach," *Water Research*, vol. 14, no. 8, pp. 975-1001, 1980.

- [183] D. L. Tomlinson, J. G. Wilson, C. R. Harris and D. W. Jeffrey, "Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index," *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, vol. 33, no. 1, pp. 566-575, 1980.
- [184] IBM Corporation, *IBM SPSS Statistics for Windows, Version 20.0*, Armonk: IBM Corporation, 2011.
- [185] S. S. Shapiro and M. B. Wilk, "An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples)," *Biometrika*, vol. 52, no. 3/4, pp. 591-611, 1965.
- [186] F. E. Grubbs, "Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples," *Technometrics*, vol. 11, no. 1, pp. 1-21, 1969.
- [187] G. E. B. Box and D. R. Cox, "An Analysis of Transformations," *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)*, vol. 26, no. 2, pp. 211-252, 1964.
- [188] J. W. Osborne, "Improving Your Data Transformations: Applying the Box-Cox Transformation," *Practical Assessment, Research & Evaluation*, vol. 15, no. 12, pp. 1-9, 2010.
- [189] B. P. O'Connor, "SPSS and SAS programs for determining the number of components using parallel analysis and Velicer's MAP test," *Behavior Research Methods, Instruments, & Computers*, vol. 32, no. 3, pp. 396-402, 2000.
- [190] Golden Software, LLC., *Voxler 3*, Golden: Golden Software, Inc., 2012.
- [191] Golden Software, LLC., *Surfer 12*, Golden, Colorado: Golden Software, Inc., 2014.
- [192] I. Ž. Vukašinović, D. J. Todorović, N. S. Nikolić, A. S. Mihajlović-Radosavljević, S. S. Nenadović and M. M. Eremić-Savković, "Radioactivity Measurements in Soils Surrounding Four Coal-Fired Power Plants in Serbia by Gamma-Ray Spectrometry and Estimated Dose," *Nuclear Technology & Radiation Protection*, vol. 29, no. 4, pp. 296-306, 2014.
- [193] L. J. Janković-Mandić, R. M. Dragović, M. M. Đorđević, M. B. Đolić, A. E. Onjia, S. D. Dragović and G. G. Bačić, "Prostorna varijabilnost  $^{137}\text{Cs}$  u zemljištu Beograda (Srbija)," *Hemijska industrija*, vol. 68, no. 4, pp. 449-455, 2014.
- [194] J. Petrović, M. Čujić, M. Đorđević, R. Dragović, B. Gajić, Š. Miljanić and S. Dragović, "Spatial distribution and vertical migration of  $^{137}\text{Cs}$  in soils of Belgrade

- (Serbia) 25 years after the Chernobyl accident," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 15, no. 6, pp. 1279-1289, 2013.
- [195] Ö. Karadeniz and G. Yaprak, "Geographical and vertical distribution of radiocesium levels in coniferous forest soils in Izmir," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 277, no. 3, p. 567–577, 2008.
- [196] A. Navas, B. Valero-Garcés, L. Gaspar and L. Palazón, "Radionuclides and stable elements in the sediments of the Yesa Reservoir, Central Spanish Pyrenees," *Journal of Soils and Sediments*, vol. 11, pp. 1082-1098, 2011.
- [197] M. M. Janković, D. J. Todorović and J. D. Nikolić, "Analysis of natural radionuclides in coal, slag and ash in coal-fired power plants in Serbia," *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, vol. 47, no. 2, pp. 149-155, 2011.
- [198] S. Dragović, L. Janković-Mandić, R. Dragović, M. Đorđević, M. Đokić and J. Kovačević, "Lithogenic radionuclides in surface soils of Serbia: Spatial distribution and relation to geological formations," *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 142, pp. 4-10, 2014.
- [199] G. Dugalić, D. Krtstić, M. Jelić, D. Nikezić, B. Milenković, M. Pucarević and T. Zeremski-Škorić, "Heavy metals, organics and radioactivity in soil of western Serbia," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 177, no. 1-3, pp. 697-702, 2010.
- [200] L. Gaspar and A. Navas, "Vertical and lateral distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in cultivated and uncultivated soils on Mediterranean hillslopes," *Geoderma*, Vols. 207-208, pp. 131-143, 2013.
- [201] J. Petrović, L. Janković-Mandić, M. Čujić and S. Dragović, "Prostorna i vertikalna distribucija  $^{137}\text{Cs}$  u zemljištu Srbije," in *Černobilj 30 godina posle*, Beograd, Institut za nuklearne nauke "Vinča", 2016, pp. 175-185.
- [202] B. Kubica, K. Szarlowicz, M. Stobinski, S. Skiba, W. Reczynski and J. Gołas, "Concentrations of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{40}\text{K}$  radionuclides and some heavy metals in soil samples from the eastern part of the Main Ridge of the Flysch Carpathians," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 299, no. 3, pp. 1313-1320, 2014.
- [203] A. Laissaoui, J. L. Mas, S. Hurtado, N. Ziad, M. Villa and M. Benmansour, "Radionuclide activities and metal concentrations in sediments of the Sebou

- Estuary, NW Morocco, following a flooding event," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 185, no. 6, pp. 5019-5029, 2013.
- [204] S. Nenadović, M. Nenadović, L. Kljajević, I. Vukanac, M. Poznanović, A. Mihajlović-Radosavljević and V. Pavlović, "Vertical distribution of natural radionuclides in soil: Assessment of external exposure of population in cultivated and undisturbed areas," *Science of the Total Environment*, vol. 429, pp. 309-316, 2012.
- [205] R. Fujiyoshi and S. Sawamura, "Mesoscale variability of vertical profiles of environmental radionuclides (40K, 226Ra, 210Pb and 137Cs) in temperate forest soils in Germany," *Science of The Total Environment*, vol. 320, no. 2-3, pp. 177-188, 2004.
- [206] International Atomic Energy Agency, *The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition*, Technical Report Series No. 476, Vienna: IAEA, 2014.
- [207] V. Ramasamy, G. Suresh, V. Meenakshisundaram and V. Ponnusamy, "Horizontal and vertical characterization of radionuclides and minerals in river sediments," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 69, no. 1, pp. 184-195, 2011.
- [208] D. Krstić, D. Nikezić, N. Stevanović and M. Jelić, "Vertical profile of 137Cs in soil," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 61, no. 6, pp. 1487-1492, 2004.
- [209] K. Bunzl, W. Schimmack, L. Zelles and B. P. Albers, "Spatial variability of the vertical migration of fallout 137Cs in the soil of a pasture, and consequences for long-term predictions," *Radiation and Environmental Biophysics*, vol. 39, no. 3, pp. 197-205, 2000.
- [210] M. S. Al-Masri, "Vertical distribution and inventories of 137Cs in the Syrian soils of the eastern Mediterranean region," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 86, no. 2, pp. 187-198, 2006.
- [211] M. Belivermiş, "Vertical distributions of 137Cs, 40K, 232Th and 226Ra in soil samples from Istanbul and its environs, Turkey," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 151, no. 3, pp. 511-521, 2012.
- [212] S. Bogojević, I. Tanasković, V. Arsić and J. Ilić, "Radioaktivnost životne sredine Republike Srbije u periodu 1985-2015. godine," in *Černobilj, 30 godina posle*, Beograd, Institut za nuklearne nauke "Vinča", 2016, pp. 92-110.

- [213] N. Todorović, I. Bikit, M. Vesković, D. Mrdja, S. Forkapić, J. Hansman, J. Nikolov, K. Bikit and M. Krmar, "Radioactivity in fertilizers and radiological impact," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 303, no. 3, pp. 2505-2509, 2015.
- [214] S. S. Nenadović, L. M. Kljajević, M. T. Nenadović, M. O. Omerašević, D. R. Obradović Arsić and M. A. Lješević, "Vertical distribution of <sup>226</sup>Ra and radiological hazards indices of soil samples," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 290, no. 2, pp. 479-484, 2011.
- [215] D. M. Kisić, S. R. Miletić, V. D. Radonjić, S. B. Radanović, J. Z. Filipović and I. A. Gržetić, "Natural radioactivity of coal and fly ash at the Nikola Tesla B TPP," *Chemical Industry*, vol. 67, no. 5, pp. 729-738, 2013.
- [216] L. Slavković, B. Škrbić, N. Miljević and A. Onjia, "Principal component analysis of trace elements in industrial soils," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 105-108, 2004.
- [217] R. Dragović, B. Gajić, S. Dragović, M. Đorđević, M. Đorđević, N. Mihajlović and A. Onjia, "Assessment of the impact of geographical factors on the spatial distribution of heavy metals in soils around the steel production facility in Smederevo (Serbia)," *Journal of Cleaner Production*, vol. 84, pp. 550-562, 2014.
- [218] J. M. Stajic, B. Milenkovic, P. M. N. Stojic, I. Vasiljevic and D. Nikezic, "Exposure of school children to polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals and radionuclides in the urban soil of Kragujevac city, Central Serbia," *Chemosphere*, vol. 146, pp. 68-74, 2016.
- [219] D. Crnković, M. Ristić and D. Antonović, "Distribution of Heavy Metals and Arsenic in Soils of Belgrade (Serbia and Montenegro)," *Soil & Sediment Contamination*, vol. 15, no. 6, pp. 581-589, 2006.
- [220] R. A. Ghariani, I. Gržetić, M. Antić and S. Nikolić Mandić, "Distribution and availability of potentially toxic metals in soil in central area of Belgrade, Serbia," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 261-269, 2010.
- [221] A. Cicek and A. S. Koparal, "Accumulation of sulfur and heavy metals in soil and tree leaves sampled from the surroundings of Tunçbilek Thermal Power Plant," *Chemosphere*, vol. 57, no. 8, p. 1031-1036, 2004.



- [222] E. LeGalley and M. P. S. Krekeler, "A mineralogical and geochemical investigation of street sediment near a coal-fired power plant in Hamilton, Ohio: An example of complex pollution and cause for community health concerns," *Environmental Pollution*, vol. 176, pp. 26-35, 2013.
- [223] S. Dragicevic, N. Zivkovic, M. Roksandic, S. Kostadinov, I. Novkovic, R. Totic, M. Stepic, M. Dragicevic and B. Blagojevic, "Land Use Changes and Environmental Problems Caused by Bank Erosion: A Case Study of the Kolubara River Basin in Serbia. Environmental Land Use Planning," in *Environmental Land Use Planning*, S. Appiah-Opoku, Ed., Rijeka, InTech, 2012, pp. 3-20.
- [224] T. Frohne, J. Rinklebe and R. A. Diaz-Bone, "Contamination of Floodplain Soils along the Wupper River, Germany, with As, Co, Cu, Ni, Sb, and Zn and the Impact of Pre-definite Redox Variations on the Mobility of These Elements," *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, vol. 23, no. 7, pp. 779-799, 2014.
- [225] X. Wei, H. Baoping, Z. Dong and N. Ange, "Physicochemical properties and heavy metals leachability of fly ash from coal-fired power plant," *International Journal of Mining Science and Technology*, vol. 22, no. 3, pp. 405-409, 2012.
- [226] V. L. Vukašinović-Pešić and L. V. Rajaković, "Chemical Composition and Some Trace Element Contents in Coals and Coal Ash from Tamnava-Zapadno Polje Coal Field, Serbia," *Energy Sources Part A: Recovery, Utilization & Environmental Effects*, vol. 31, no. 17, pp. 1583-1589, 2009.
- [227] Q. Tang, G. Liu, C. Zhou, H. Zhang and R. Sun, "Distribution of environmentally sensitive elements in residential soils near a coal-fired power plant: potential risks to ecology and children's health," *Chemosphere*, vol. 93, no. 10, pp. 2473-2479, 2013.
- [228] A. Mandal and D. Sengupta, "An assessment of soil contamination due to heavy metals around a coal-fired thermal power plant in India," *Environmental Geology*, vol. 51, no. 3, pp. 409-420, 2006.
- [229] I. A. M. Yunusa, V. Manoharan, I. O. A. Odeh, S. Shrestha, C. G. Skilbeck and D. Eamus, "Structural and hydrological alterations of soil due to addition of coal fly ash," *Journal of Soils and Sediments*, vol. 11, no. 3, pp. 423-431, 2011.

- [230] A. Popovic, D. Radmanovic, D. Djordjevic and P. Polic, "Leaching of Selected Elements from Coal Ash Dumping," in *Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2005, pp. 145-151.
- [231] D. Lison, "Speciation of Cobalt," in *Handbook of Elemental Speciation II - Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd., 2005, pp. 158-173.
- [232] M. M. Životić, D. D. Stojiljković, A. M. Jovović and V. V. Čudić, "Potential usage of fly ash and bottom ash from thermal power plant "Nikola Tesla" Landfill, Serbia," *Chemical Industry*, vol. 66, no. 3, pp. 403-412, 2012.
- [233] M. A. Bhuiyan, L. Parvez, M. Islam, S. B. Dampare and S. Suzuki, "Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 173, no. 1-3, pp. 384-392, 2010.
- [234] X.-S. Luo, Y. Xue, Y.-L. Wang, L. C. B. Xu and J. Ding, "Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles," *Chemosphere*, vol. 127, pp. 152-157, 2015.
- [235] J. Ђорђевић and M. Панић, "Природне карактеристике као услов развоја општине Обреновац," *Гласник српског географског друштва*, vol. 86, no. 2, pp. 63-74, 2006.
- [236] L. Janković-Mandić and S. Dragović, "Assessment of terrestrial gamma exposure to the population of Belgrade (Serbia)," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 140, no. 4, pp. 369-377, 2010.
- [237] S. Dragović, L. Janković and A. Onjia, "Assessment of gamma dose rates from terrestrial exposure in Serbia and Montenegro," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 121, no. 3, pp. 297-302, 2006.
- [238] I. Bikit, J. Slivka, L. Čonkić, M. Krmar, M. Vesković, N. Žikić-Todorović, E. Varga, S. Ćurčić and D. Mrđa, "Radioactivity of the soil in Vojvodina (northern province of Serbia and Montenegro)," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 78, no. 1, pp. 11-19, 2004.
- [239] Z. Papp and Z. Dezső, "Estimate of the dose-increment due to outdoor exposure to gamma rays from uranium progeny deposited on the soil around a coal-fired power plant in Ajka Town, Hungary," *Health Physics*, vol. 84, no. 6, pp. 709-717, 2003.

- [240] N. S. Yuswir, S. M. Praveena, A. Z. Aris, S. N. S. Ismail and Z. Hashim, "Health Risk Assessment of Heavy Metal in Urban Surface Soil (Klang District, Malaysia)," *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 95, no. 1, pp. 80-89, 2015.
- [241] US Environmental Protection Agency, Supplemental Guidance for Developing Soil Screening Levels for Developing Soil Screening Levels for Superfund Sites, OSWER 9355.4-24, Washington: US EPA, 2002.
- [242] US Environmental Protection Agency, A risk assessment - Multiway exposure spreadsheet calculation tool, Washington: US EPA, 1999.
- [243] Институт за јавно здравље "др Милан Јовановић Батут", Здравствено-статистички годишњак Републике Србије 2015., Београд: Институт за јавно здравље "др Милан Јовановић Батут", 2016.
- [244] J. George, R. E. Masto, L. C. Ram, T. B. Das, T. K. Rout and M. Mohan, "Human Exposure Risks for Metals in Soil Near a Coal-Fired Power-Generating Plant," *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 68, no. 3, pp. 451-461, 2015.
- [245] M. Qiao, C. Cai, Y. Huang, Y. Liu, A. Lin and Y. Zheng, "Characterization of soil heavy metal contamination and potential health risk in metropolitan region of northern China," *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 172, no. 1, pp. 353-365, 2011.
- [246] V. Ćorić, "Metabolizam gvožđa i laboratorijska dijagnostika pokazatelja metabolizma gvožđa," *Medicinski podmladak*, vol. 67, no. 1, pp. 6-13, 2016.
- [247] Cornell University, College of Agriculture and Life Sciences, "Iron Toxicity," 09. 10. 2015. [Online]. Available: <http://poisonousplants.ansci.cornell.edu/toxicagents/iron.html>. [Accessed 09. 05. 2017].
- [248] Institute of Medicine, Food and Nutrition Board, "Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc: a Report of the Panel on Micronutrients," National Academy Press, Washington, 2001.

[249] Food and Agriculture Organization of the United Nations, World reference base for soil resources 2014, Rome: FAO, 2015.

## ПРИЛОЗИ

### ПРИЛОГ 1 СКРАЋЕНИЦЕ И СИМБОЛИ

$t_{\text{child}}^{ED}$	Време експозиције за децу
$t_{\text{adult}}^{ED}$	Време експозиције за одрасле
$A_s^{\text{eq}} (^{226}\text{Ra})$	Еквивалентна специфична активност радијума
$t_{\text{adult} + \text{child}}^{ED}$	Збирно време експозиције за одрасле и децу
$HI_{\text{RN}}^{\text{ex, out}}$	Индекс ризика од спољњег озрачења од гама зрачења природних радионуклида
$\dot{D}$	Јачина апсорбоване дозе
$\dot{D}_{\text{out}}$	Јачина апсорбоване дозе гама зрачења на 1 m висине од тла од спољашњег озрачивања природних радионуклида на отвореном простору
$A_s^{\text{MDA}}$	Минимална детектабилна специфична активност
$ELR_{\text{RN, cancer}}^{\text{ex, out}}$	Радијациони ризик од карциногенезе током животног века услед спољњег озрачивања гама зрачењем природних радионуклида
$ELR_{\text{cancer}}^{\text{derm}}$	Ризик од канцерогенезе током животног века услед дермалног излагања
$ELR_{\text{cancer}}^{\text{inh}}$	Ризик од канцерогенезе током животног века услед инхалације
$ELR_{\text{cancer}}^{\text{ing}}$	Ризик од канцерогенезе током животног века услед оралне експозиције
$\bar{x}$	Средња вредност променљиве $x$
$m_{\text{child}}^{\text{BW}}$	Телесна маса деце
$m_{\text{adult}}^{\text{BW}}$	Телесна маса одраслих
$ELR_{\text{cancer}}^{\text{total}}$	Укупни ризик од карциногенезе током животног века
$t_{\text{life}}^{\text{adult}}$	Усредњено време експозиције за одрасле

$CDI_{nc}^{ing}$	Хронични дневни унос ингестијом
$CDI_{nc}^{inh}$	Хронични дневни унос инхалацијом
$CDI_{nc}^{derm}$	Хронични дневни унос путем дермалне експозиције
a	Година
a	Домет вариограма (енг. <i>range</i> )
$ABS_{gi}$	Удео контаминанта апсорбован кроз гастроинтестинални тракт
$AF_{adult}$	Фактор адхеренце (пријањање) за одрасле
$AF_{child}$	Фактор адхеренце (пријањање) за децу
ANOVA	Једнофакторска анализа варијансе (енг. <i>one-way analysis of variance</i> )
$A_s$	Специфична активност
ATSDR	Агенција за токсичне супстанце и регистар болести САД (енг. <i>US Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> )
$Bq\ kg^{-1}$	Бекерел по килограму
c	Концентрација
C	Структурна варијанса вариограма (енг. <i>structure variance</i> )
$c(CaCO_3)$	Концентрација карбоната у земљишту
$c(HM)$	Средња вредност концентрације тешког метала у профилу земљишта
$C_0$	Одступање вариограма (енг. <i>nugget</i> )
CA	Анализа груписања, кластер анализа (енг. <i>cluster analysis</i> )
cancer	Канцер, канцерогени
$c_{ash}(coal)$	Процентуални садржај пепела у угљу
$c_{ash}(X)$	Концентрација елемента X у пепелу
$c_{coal}(X)$	Концентрација елемента X угљу
$C_D$	Дозни коефицијент за прорачун апсорбоване дозе из специфичних активности радионуклида
CDI	Хронични дневни унос, доза (енг. <i>chronic daily intake</i> )
$C_E$	Конверзиони фактор за ефективну дозу
CF	Фактор контаминације (енг. <i>contamination factor</i> )
$C_{MCA}$	Редни број канала мултиканалног анализатора гама спектрометра
$c_{sa}$	Концентрација у земљишту истраживаног простора
$c_{Eur}$	Концентрације за земљиште Европе
D	Апсорбована доза јонизујућих зрачења

derm	Дермални
$DFS_{adj}$	Дермални контактни фактор
$dS\ m^{-1}$	Децисименс по метру
$E$	Ефективна доза
$EC$	Електрична проводљивост (енг. <i>specific electrical conductivity</i> )
$EC(25^{\circ}C)$	Специфична електрична проводљивост $25^{\circ}C$
$EF$	Фактор обогаћења (енг. <i>enrichment factor</i> )
$EF_{adult + child}$	Укупна учестаност експозиције за одрасле и децу
$EF_{adult}$	Учестаност експозиције за одрасле
$EF_{child}$	Учестаност експозиције за децу
$ELR$	Ризик током животног века (енг. <i>excess lifetime risk</i> )
$E_{out}$	Годишња ефективна доза спољњег озрачења гама зрачењем
$E_{\gamma}$	Енергија гама зрака
FAO	Организација за храну и пољопривреду (енг. <i>Food and Agriculture Organization</i> )
$F_c$	Концентрациони конверзиони фактор
FGD	Систем за одсумпоравање димних гасова (енг. <i>flue gas desulfurization</i> )
$F_{out}$	Фактор удела удео укупног времена који је проведен на отвореном простору
$F_t$	Временски конверзиони фактор
$g\ cm^{-3}$	Грам по кубном центиметру
$Gy\ h^{-1}$	Греј по часу
$Gy\ s^{-1}$	Греј по секунди
Gy	Греј
$h$	Удаљеност или корак вариограма (енг. <i>distance</i> )
h	Час
HCA	Хијерархијски метод анализе груписања (енг. <i>hierarchical cluster analysis</i> )
HI	Индекс неканцерогеног ризика (енг. <i>hazard index</i> )
HI	Укупни коефицијент неканцерогеног ризика – индекс неканцерогеног ризика (енг. <i>hazard index</i> )
HM	Тешки метал

HPGe	Германијум високе чистоће (енг. <i>high purity germanium</i> )
HQ	Коефицијент неканцерогеног ризика (енг. <i>hazard quotient</i> )
HQ <sub>derm</sub>	Коефицијент неканцерогеног ризика услед дермалног излагања
HQ <sub>ing</sub>	Коефицијент неканцерогеног ризика услед ингестије
HQ <sub>inh</sub>	Коефицијент неканцерогеног ризика услед инхалације
HSD	Заиста значајна различитост (енг. <i>honest significant difference</i> )
H <sub>T</sub>	Еквивалентна доза у органу или ткиву
I	Интервал варијације
IAEA	Међународна агенција за атомску енергију (енг. <i>International Atomic Energy Agency</i> )
ICRP	Међународна комисија за радиолошку заштиту (енг. <i>International Commission on Radiological Protection</i> )
IEA	Међународна агенција за енергетику (енг. <i>International Energy Agency</i> )
IFS <sub>adj</sub>	Дневна стопа ингестије
I <sub>geo</sub>	Геоакумулациони индекс
ing	Ингестија
inh	Инхалација
IRIS	Интегрисани информациони систем за ризик (енг. <i>Integrated Risk Information System</i> )
IRS <sub>adult</sub>	Дневна стопа ингестије за одрасле
IRS <sub>child</sub>	Дневна стопа ингестије за децу
IUPAC	Међународна унија за чисту и примењену хемију (енг. <i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i> )
J kg <sup>-1</sup>	Џул по килограму
K	Депозициони параметар
keV	Килоелектрон волт
kWh	Киловат час
LNT	Линеарни модел без прага (енг. <i>linear-non-threshold</i> )
LOD	Граница детекције (енг. <i>limit of detection</i> )
LOQ	Граница квантификације (енг. <i>limit of quantification</i> )
mb	Милибар



MeV	Мегаелектрон волт
mg kg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	Милиграма по килограму по дану
mg kg <sup>-1</sup>	Милиграм по килограму
mg <sup>-1</sup> kg d	Килограм дан по милиграму
min	минут
Mt	Мегатона
MW	Мегават
nc	Неканцерогени
nGy h <sup>-1</sup>	Наногреј по часу
NIST	Национални институт за стандарде и технологију САД (енг. <i>National Institute of Standards and Technology</i> )
NOAEL	Доза која не изазива штетне ефекте по здравље (енг. <i>No Observed Adverse Effect Level</i> )
NORM	Природни радиоактивни материјали (енг. <i>Naturally Occurring Radioactive Materials</i> )
nSv	Наносиверт
°C	Степен целзијуса
<i>p</i>	Статистичка значајност
PBq	Петабекерел
PC	Главна компонента, (енг. <i>principal component</i> )
PCA	Анализа главних компонената, (енг. <i>principal component analysis</i> )
PEF <sub>wind</sub>	Фактор ресуспензије ветром
PLI	Индекс укупног загађења (енг. <i>pollution load index</i> )
<i>R</i>	Коефицијент номиналне вероватноће ризика (енг. <i>detriment-adjusted nominal risk coefficient</i> )
<i>r</i>	Пирсонов коефицијент линеарне корелације
<i>r</i> <sup>2</sup>	Коефицијент детерминације
RAIS	Информациони систем за процену ризика (енг. <i>The Risk Assessment Information System</i> )
RBA	Релативна биолошка доступност
RE	Фактор релативног обogaђења (енг. <i>relative enrichment</i> )
RfC <sub>inh</sub>	Референтна концентрација за инхалацију

$RfD$	Хронична референтна доза (енг. <i>reference dose</i> )
$RfD_{ing}$	Референтна доза за ингестију
$RSS$	Резидуална сума квадрата (енг. <i>residual sum of squares</i> )
s	Секунд
$S_{adult}$	Површина коже за одрасле
$S_{child}$	Површина коже за одрасле
$SF$	Фактор нагиба карциногенезе (енг. <i>slope factor</i> )
SI	Међународни систем јединица (фр. <i>Système international d'unités</i> )
Sv	Сиверт
TENORM	Технолошки повишена природна радиоактивност (енг. <i>technologically enhanced naturally occurring radioactive materials</i> )
$t_{ET}$	Дневно учестаност експозиције становника
$t_{life}$	Просечно трајање животног века човека
$t_{life}$	Укупни животног век становника
TOC	Укупни органски угљеник (енг. <i>total organic content</i> )
TWh	Терават час
UL	Максимални толерантни дневни унос (енг. <i>Tolerable Upper Intake Level</i> )
UNSCEAR	Научни комитет Уједињених нација за ефекте атомског зрачења (енг. <i>United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation</i> )
$UR_{inh}$	Фактор јединачног инхалационог ризика
US EPA	Агенција за заштиту животне средине САД (енг. <i>United States Environmental Protection Agency</i> )
USDA	Министарство пољопривреде Сједињених Америчких Држава (енг. <i>United States Department of Agriculture</i> )
$V$	Коефицијент варијације
$VF_{soil}$	Фактор волатализације елемента (једињења) из земљишта
$w_R$	Радијациони тежински фактор
WRB	Светска референтна база земљишта (енг. <i>World Reference Base</i> )
$w_T$	Ткивни тежински фактор
$x$	Варијабла, променљива величина

$x_{\max}$	Максимална вредност вредност променљиве $x$
$x_{\min}$	Минимална вредност вредност променљиве $x$
$z$	Вредност регионалне варијабле
$Z$	Регионална варијабла
$\alpha_3$	Коефицијент асиметрије
$\alpha_4$	Коефицијент спљоштености
$\gamma(h)$	Семивариограм
$\varepsilon_E$	Ефикасност детектора
$\lambda$	Константа радиоактивног распада; Тежински коефицијент познате вредности регионалне променљиве; Коефицијент Бокс-Коксове трансформације
$\mu\text{g kg}^{-1}$	Микрограм по килограму
$\rho_b$	Густина сувог земљишта
$\rho_p$	Густина чврсте фазе земљишта
$\sigma$	Стандардна девијација
$\sigma^2$	Праг вариограма (енг. <i>sill</i> )
ААС	Атомска апсорпциона спектрометрија
ГИС	Географски информациони систем
ЕФ	Електрофилтер
КП	Котловски пепео
ЛП	Летећи пепео
М	Моларни
$M_0$	Модус
МДК	Максимално дозвољена концентрација
$M_e$	Медијана
ТЕ	Термоелектрана
ТЕНТ А	Термоелектрана „Никола Тесла А“
ТЕНТ Б	Термоелектрана „Никола Тесла Б“

**ПРИЛОГ 2 ПАРАМЕТРИ ЗА ПРОЦЕНУ РИЗИКА ЗА СТАНОВНИШТВО ОД ТЕШКИХ  
МЕТАЛА У ЗЕМЉИШТУ**

Концентрације тешких метала: минималне ( $c_{\min}$ ), средње ( $\bar{c}$ ) и максималне ( $c_{\max}$ )

Тешки метал	$c_{\min}/\text{mg kg}^{-1}$	$\bar{c} / \text{mg kg}^{-1}$	$c_{\max}/\text{mg kg}^{-1}$
Cd	0,35	0,87	2,44
Co	9,5	17,4	24,0
Cr	39,6	68,8	120,3
Cu	16,5	36,4	54,1
Fe	29400	37600	48100
Mn	184	453	752,8
Ni	33,7	89,2	140,8
Pb	24,3	61,3	110,1
Zn	68,6	113,2	205,9

Параметри за процену ризика од канцерогенезе: фактор нагиба криве канцерогенезе за орално излагање ( $SF_{\text{ing}}$ ) и фактор јединачног инхалационог ризика ( $UR_{\text{inh}}$ )

Тешки метал	$SF_{\text{ing}}/\text{mg}^{-1} \text{ kg d}$	$UR_{\text{inh}}/\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$
Cd	–	0,0018
Co	–	0,009
Cr	0,5	0,084
Cu	–	–
Mn	–	–
Ni	–	$2,6 \times 10^{-4}$
Fe	–	–
Pb	0,009	$1,2 \times 10^{-5}$
Zn	–	–

Параметри за процену ризика од неканцерогених ефеката: хронична референтна доза за ингестију ( $RfD_{ing}$ ) и хронична референтна концентрација за инхалацију ( $RfC_{inh}$ )

Тешки метал	$RfD_{ing}/mg\ kg^{-1}\ d^{-1}$	$RfC_{inh}/m^3\ \mu g^{-1}$
Cd	0,001	$1 \times 10^{-5}$
Co	0,0003	$6 \times 10^{-6}$
Cr	0,003	$1 \times 10^{-4}$
Cu	0,04	–
Fe	0,7	–
Mn	0,024	$5 \times 10^{-5}$
Ni	0,02	$9 \times 10^{-5}$
Pb	–	–
Zn	0,3	–

Остали параметри за процену ризика: Удео контаминанта апсорбован из земљишта гастроинтестиналним путем ( $ABS_{gi}$ ), удео контаминанта дермално апсорбован из земљишта ( $ABS_{derm}$ ), фактор волатализације ( $VF_{soil}$ ), фактор ресуспензије ветром ( $PEF_{wind}$ ), релативна биолошка доступност ( $RBA$ ).

Тешки метал	$ABS_{gi}$	$ABS_{derm}$	$VF_{soil}/m^3\ kg^{-1}$	$PEF_{wind}/m^3\ kg^{-1}$	$RBA$
Cd	0,025	0,001	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Co	1	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Cr	0,025	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Cu	1	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Fe	1	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Mn	0,04	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Ni	0,04	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Pb	1	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1
Zn	1	–	–	$2,77 \times 10^{-15}$	1

## БИОГРАФИЈА АУТОРА

Милан (Новица) Танић је рођен 11. јула 1983. године у Параћину (Република Србија). Основне студије на смеру атомско-биолошко-хемијске одбране на Војној академији у Београду уписује школске 2002/2003. године. Дипломирао је 16. септембра 2006. године са просечном оценом 9,58 и оценом 10 на дипломском испиту под називом „Расејавање радиоактивних ефлуената нуклеарно-енергетских постројења и процена доза озрачења људи“. Школске године 2007/2008. уписује мастер академске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду, које завршава 29. априла 2010. године са просечном оценом 9,60 и оценом 10 на завршном испиту са темом „Одређивање концентрације уранијума у околини напуштених рудника уранијума на Старој планини гама-спектрометријском методом и процена радијационог ризика“.

Од септембра 2006. године је запослен у Војсци Србије. Налази се на месту наставника за област нуклеарног оружја и дозиметрије јонизујућих зрачења у Центру АБХО у Крушевцу. Од 2012. године је ангажован у наставном процесу на Војној академији у Београду у звању асистента за ужу научну област „нуклеарно-хемијско-биолошка заштита“.

Докторске студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписује школске 2010/2011. године. Његов научно-истраживачки рад припада области радиоекологије и контроле стања животне средине и највећим делом обухвата процену контаминације животне средине радионуклидима и последични радијациони ризик. Научно-истраживачки рад Милан Танића се до 2016. године одвија под менторством покојног Горана Бачића (редовног професора Факултета за физичку хемију), а од 2016. године под руководством др Марка Даковића, доцента Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду и др Снежане Драговић, научног саветника Института за нуклеарне науке „Винча“.

## НАУЧНИ ДОПРИНОС

Милан Танић је аутор више научних и стручних радова. Радови који су од значаја за израду ове тезе и који су објављени на основу резултата приказаних у тези укључују:

### **M23 Рад у међународном часопису**

Milan N. Tanić, Milan Z. Momčilović, Jovan R. Kovačević, Snežana D. Dragović, Goran G. Bačić, Assessment of radiation exposure around abandoned uranium mining area of Stara planina Mt., Serbia, *Nuclear Technology and Radiation Protection*, vol. 29, no. 1, pp. 58-66, 2014

Milan N. Tanić, Ljiljana Janković Mandić, Boško A. Gajić, Marko Z. Daković, Snežana D. Dragović, Goran G. Bačić, Natural radionuclides in soil profiles surrounding the largest coal-fired power plant in Serbia, *Nuclear Technology and Radiation Protection*, vol. 31, no. 3, pp. 247-259, 2016

### **M34 Саопштење са међународног скупа штампано у изводу**

Milan Tanić, Goran Bačić, Ljiljana Janković Mandić, Spatial and depth distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in soil around “Nikola Tesla A” coal-fired power plant, Serbia, The Fourth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2016), Niš, Serbia, May 23-27, 2016, Book of Abstracts, p. 454

Milan Tanić, Ljiljana Janković Mandić, Marko Daković, Assessment of the potential risk to human health due to natural radionuclides in surface soil around “Nikola Tesla A” coal-fired power plant, Serbia, The Fifth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2017), Budva, Montenegro, June 12-16, 2017, Book of Abstracts, p. 299

ДОДАТАК

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милан Н. Танић

Број индекса 309/2010

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Просторна дистрибуција радионуклида и тешких метала у профилима

земљишта из околине термоелектране „Никола Тесла А“

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

Потпис аутора

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



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

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ **Милан Н. Танић** \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ **309/2010** \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ **Докторске студије физичке хемије** \_\_\_\_\_

**Просторна дистрибуција радионуклида и тешких метала у  
профилима земљишта из околине термоелектране  
„Никола Тесла А“**

Наслов рада \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_ **др Марко Даковић, др Снежана Драговић** \_\_\_\_\_

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

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

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

### Просторна дистрибуција радионуклида и тешких метала у профилима

### земљишта из околине термоелектране „Никола Тесла А“

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ③ Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.