



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



RADIOLOŠKA KARAKTERIZACIJA PRIRODNIH I INDUSTRIJSKIH VODA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
Prof. dr Jovana Nikolov

Kandidat:
MSc Srđan Vuković

Novi Sad, 2026. godine

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA¹

Vrsta rada:	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora	Srđan Vuković
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje, institucija):	Prof. dr Jovana Nikolov, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet
Naslov rada:	Radiološka karakterizacija prirodnih i industrijskih voda
Jezik i pismo rada:	Srpski jezik, latinica
Fizički opis rada:	Uneti broj: Stranica: 129 Poglavlja: 7 Referenci: 186 Tabela: 35 Slika: 49 Grafikona: Grafikoni su predstavljeni na slikama. Priloga: /
Naučna oblast:	Prirodno-matematičke nauke, Fizika
Uža naučna oblast (naučna disciplina):	Nuklearna fizika
Ključne reči / predmetna odrednica:	Radiološka karakterizacija voda; uranijum; prirodne i industrijske vode; tečna scintilaciona spektrometrija; gama-spektrometrija; scintilacioni kokteli

¹ Autor doktorske disertacije potpisao je i priložio sledeće Obrasce:

56 – Izjava o autorstvu;

5B – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada i dozvola za objavljivanje ličnih podataka;

5r – Izjava o korišćenju.

Ove Izjave se čuvaju u instituciji u štampanom i elektronskom obliku i ne koriče se sa radom.

Apstrakt na jeziku rada:	U ovoj doktorskoj disertaciji obrađena je radiološka karakterizacija prirodnih i industrijskih voda, sa posebnim osvrtom na određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma primenom tečne scintilacione spektrometrije. Prisustvo radionuklida u vodi razmatrano je u vezi sa geološkim, hidrohemijskim i industrijskim uticajima, što ovoj temi daje značaj u nuklearnoj fizici, radioekologiji i zaštiti životne sredine. Teorijski deo disertacije obuhvata pregled izvora radioaktivnosti u vodama, ponašanje radionuklida u vodenj sredini i faktore koji utiču na njihovu mobilnost i zadržavanje u različitim matriksima. Posebna pažnja posvećena je uranijumu, čije prisustvo u vodi zavisi od sastava geološke podloge, pH vrednosti, redoks-uslova, karbonata, suspendovanih materija i drugih komponenti sistema. Dat je i pregled osnovnih radiometrijskih metoda za ispitivanje radionuklida u vodi, pre svega LSC metode i gama-spektrometrije. Eksperimentalni deo disertacije usmeren je na razvoj, optimizaciju i primenu modifikovane ISO-LSC metode za određivanje ukupnog uranijuma u vodi. Polaznu osnovu činio je standard ISO 13169:2018, pri čemu je metoda prilagođena upotrebom standardnog referentnog rastvora prirodnog uranijuma i ispitivanjem različitih vodonemešljivih scintilacionih koktela. Analizirani su uslovi ekstrakcije uranijuma pomoću HDEHP ekstrakcionog sredstva, stabilnost faznog razdvajanja, izbor koktela, PSA parametar, efikasnost detekcije, minimalna detektabilna aktivnost i korekcija prigušenja pomoću SQP(E) parametra. U ispitivanim uslovima Mineral Oil se izdvojio kao najpovoljniji koktel, dok je Opti-Fluor O pokazao primenljivost u kontrolisanim uslovima. Kod Ultima Gold F koktela nije dobijena pouzdana zavisnost za korekciju obojenog prigušenja. Modifikovana metoda primenjena je na uzorke prirodnih i industrijskih voda sa područja Srbije i Bosne i Hercegovine. Kod prirodnih voda povišene aktivnosti uranijuma uglavnom su povezane sa područjima uranijumske mineralizacije i nekadašnjih rudarskih aktivnosti. Kod industrijskih voda pokazano je da složen hemijski sastav matriksa, bazni karakter, zamućenje, taloženje i nestabilnost faza mogu uticati na ekstrakcioni prinos i tačnost LSC merenja. Posebno se izdvojio uzorak povezan sa fosfatnom hemijskom industrijom i fosfogipsom, kod koga je registrovano izraženije prisustvo uranijuma. Gama-spektrometrija je korišćena kao komplementarna metoda za širu radiološku karakterizaciju odabranih uzoraka. Na osnovu dobijenih rezultata zaključeno je da modifikovana ISO-LSC metoda predstavlja brz, osetljiv i primenljiv pristup za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u prirodnim i industrijskim vodama. Naučni doprinos disertacije ogleda se u razvoju i proveru modifikovane metode, poređenju scintilacionih koktela, optimizaciji mernih parametara i dobijanju novih podataka značajnih za radiološku karakterizaciju voda u Srbiji i Bosni i Hercegovini.
Datum prihvatanja teme od strane nadležnog veća:	26.10.2023.
Datum odbrane: (Popunjava naknadno institucija)	

Članovi komisije: (titula, ime, prezime, zvanje, institucija)	Predsednik: Prof. dr Ivana Stojković, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka Član: Prof. dr Jovana Nikolov, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet (mentor) Član: Prof. dr Milan Vraneš, redovni profesor, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet Član: Andrej Vraničar, naučni saradnik, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet
Napomena:	

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCES

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Srdan Vuković
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	Ph.D. Jovana Nikolov, full professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences
Thesis title in English:	Radiological characterization of natural and industrial waters
Language and script:	Serbian (latin)
Physical description:	Number of: Pages: 129 Chapters: 7 References: 186 Tables: 35 Illustrations: 49 Graphs: The graphs are presented in the figures. Appendices: /
Scientific field:	Physics
Scientific subfield (scientific discipline):	Nuclear physics
Subject, Key words:	Radiological characterization of water samples; uranium; natural and industrial waters; liquid scintillation spectrometry; gamma-ray spectrometry; scintillation cocktails

² The author of the doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authorship,

5B – Statement that the printed and e-version of the doctoral dissertation are identical and authorization to use personal data,

5r – Copyright statement.

The paper and e-versions of Statements are held at the institution and are not included into the printed thesis.

Abstract in English:	This doctoral dissertation addresses the radiological characterization of natural and industrial waters, with particular emphasis on the determination of the total activity concentration of uranium using liquid scintillation spectrometry. The presence of radionuclides in water is considered in relation to geological, hydrochemical and industrial influences, which gives this topic relevance in the fields of nuclear physics, radioecology and environmental protection. The theoretical part of the dissertation includes an overview of the sources of radioactivity in waters, the behaviour of radionuclides in aquatic environments, and the factors affecting their mobility and retention in different matrices. Special attention is devoted to uranium, whose presence in water depends on the composition of the geological substrate, pH value, redox conditions, carbonate content, suspended matter and other components of the system. An overview of the main radiometric methods used for the investigation of radionuclides in water is also provided, primarily liquid scintillation counting and gamma spectrometry. The experimental part of the dissertation is focused on the development, optimization and application of a modified ISO-LSC method for the determination of total uranium in water. The ISO 13169:2018 standard was used as the starting basis, while the method was adapted through the use of a standard reference solution of natural uranium and the examination of different water-immiscible scintillation cocktails. The extraction conditions of uranium using HDEHP as the extracting agent were analysed, together with the stability of phase separation, cocktail selection, PSA parameter, detection efficiency, minimum detectable activity and quench correction using the SQP(E) parameter. Under the investigated conditions, Mineral Oil proved to be the most suitable scintillation cocktail, while Opti-Fluor O showed applicability under controlled conditions. For the Ultima Gold F cocktail, no reliable relationship suitable for the correction of colour quenching was obtained. The modified method was applied to samples of natural and industrial waters from Serbia and Bosnia and Herzegovina. In natural waters, elevated uranium activities were mainly associated with areas of uranium mineralization and former mining activities. In industrial waters, it was shown that the complex chemical composition of the matrix, alkaline character, turbidity, precipitation and phase instability may affect the extraction yield and the accuracy of LSC measurements. A sample associated with the phosphate chemical industry and phosphogypsum was particularly distinguished, as it showed a more pronounced presence of uranium. Gamma spectrometry was used as a complementary method for broader radiological characterization of selected samples. Based on the obtained results, it was concluded that the modified ISO-LSC method represents a rapid, sensitive and applicable approach for determining the total activity concentration of uranium in natural and industrial waters. The scientific contribution of the dissertation lies in the development and validation of the modified method, the comparison of scintillation cocktails, the optimization of measurement parameters, and the generation of new data relevant to the radiological characterization of waters in Serbia and Bosnia and Herzegovina.
Date of endorsement by the scientific board:	26.10.2023.

Date of defence: (Filled in by the institution)	
Thesis defence board: (title, first name, last name, position, institution)	Chair: Ph.D. Ivana Stojković, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences Member: Ph.D. Jovana Nikolov, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences Member: Ph.D. Milan Vraneš, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences Member: Ph.D. Andrej Vraničar, Research Associate, University of Novi Sad, Faculty of Sciences
Note:	



*The heights by great men reached and kept
Were not attained by sudden flight,
But they, while their companions slept,
Were toiling upward in the night.*

Henry Wadsworth Longfellow



ZAHVALNICA

Na kraju ovog dugog i važnog istraživačkog puta želim da izrazim iskrenu zahvalnost svima koji su, na različite načine, doprineli izradi ove doktorske disertacije.

Najpre se zahvaljujem svojoj mentorki, prof. dr Jovani Nikolov, na ukazanom poverenju, stručnom vođenju, korisnim savetima i podršci tokom celokupnog rada. Njena posvećenost, iskustvo i razumevanje imali su značajnu ulogu u mom naučnom razvoju i u oblikovanju ove disertacije.

Zahvalnost dugujem dr Andreju Vraničaru, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći u eksperimentalnom radu, kao i na brojnim savetima tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se profesorima i kolegama sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu koji su bili deo mog akademskog i naučnog razvoja.

Zahvalnost dugujem i prof. dr Milanu Vranešu sa Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kao i celom njegovom timu, na pomoći i saradnji tokom laboratorijskog rada. Rad u laboratoriji bio je mnogo zanimljiviji uz Andriju, Snežanu i Teonu.

Zahvaljujem se i svojim kolegama sa Tehnološkog fakulteta Zvornik na podršci, posebno prof. dr Svetlani Pelemiš.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici. Hvala mojim roditeljima na безусловnoj ljubavi, podršci i vrednostima koje su mi preneli. Hvala mom mlađem bratu Aleksandru na podršci, svim zajedničkim putovanjima, druženjima i partijama šaha.

Na kraju ove avanture, dok sam tražio odgovore na različita naučna pitanja, ja sam pronašao ljubav. Hvala ti, Danijela, za sve. Možda si neke stvari i zaboravila, ali ja nisam. Nedavno je u naš dom sletela roda i od tada je sve još zanimljivije i lepše. Teodora, voli te tvoj tata!

SADRŽAJ

1	UVOD	1
1.1	Ciljevi istraživanja	2
1.2	Radioaktivnost	3
1.2.1	Pojam radioaktivnosti i radioaktivnog raspada	3
1.2.2	Prirodni radionuklidi i radioaktivni nizovi	4
1.3	Pregled radiološke kontaminacije voda	6
1.3.1	Poreklo radionuklida u vodama.....	6
1.3.2	Prirodno zračenje i putevi izloženosti preko voda	6
1.4	Hidrohemijsko ponašanje prirodnih radionuklida.....	7
1.5	Antropogeni radionuklidi u vodama	11
1.6	Sedimenti kao rezervoar radionuklida	11
1.7	Industrijske vode i NORM materijali.....	12
2	PROCENA, SKRINING I MONITORING RADIOLOŠKOG KVALITETA VODE	14
2.1	Skrining ukupne alfa i beta aktivnosti	14
2.2	Upravljanje radiološkim kvalitetom voda.....	14
2.3	Zdravstveni aspekti radionuklida u vodi za piće.....	15
2.4	Radionuklidi u vodi za piće: smernice, dozni kriterijumi i kontrola radiološkog rizika.....	16
2.4.1	Procena radiološke bezbednosti vode za piće prema smernicama SZO.....	16
2.4.2	Međunarodni regulatorni okvir i voda namenjena ljudskoj potrošnji	19
2.4.3	Nacionalni regulatorni okvir za radiološki kvalitet vode za piće u Republici Srbiji.....	19
2.4.4	Nacionalni regulatorni okvir za radiološki kvalitet vode za piće u Bosni i Hercegovini	21
2.4.5	Monitoring, izbor radionuklida i analitički pristup	23
2.5	Doprinos vode za piće ukupnoj dozi.....	23
3	URANIJUM	26
3.1	Fizičko–hemijska svojstva uranijuma.....	26
3.1.1	Izotopski sastav prirodnog uranijuma	26
3.1.2	Oksidaciona stanja, mineralni oblici i mobilnost uranijuma	27
3.2	Rasprostranjenost i geohemijsko ponašanje uranijuma	29
3.3	Raspodela uranijuma u prirodnom okruženju	32
3.4	Migracija radionuklida u podzemnim vodama sa posebnim osvrtom na uranijum	37
3.4.1	Radionuklidi od značaja u podzemnim vodama.....	37
3.4.2	Mehanizmi transporta radionuklida u akviferima	39
3.4.3	Procesi i modelovanje migracije radionuklida u akviferima.....	40
3.4.4	Izotopske varijacije uranijuma kao pokazatelji procesa u podzemnim vodama	43
4	TEORIJSKE OSNOVE TEČNE SCINTILACIONE SPEKTROMETRIJE	45
4.1	Uvod u tečnu scintilacionu spektrometriju	45
4.2	Fluorescencija i procesi deekscitacije u organskim scintilatorima	46

4.3	Scintilaciona efikasnost i svetlosni prinos organskih scintilatora	48
4.4	Mehanizam tečne scintilacije i detekcija svetlosnog signala	49
4.5	Scintilacione bočice i sastav scintilacionog koktela	50
4.6	Interakcija različitih vrsta zračenja u tečnoj scintilacionoj spektrometriji.....	56
4.7	Prigušenje signala u LSC merenjima	57
4.8	Metode korekcije prigušenja u LSC merenjima	58
4.9	Fotomultiplikatorske cevi u LSC sistemima	64
4.9.1	Princip rada i elektronska multiplikacija svetlosnog signala	64
4.9.2	Kvantna efikasnost, konfiguracija dinoda i šum fotomultiplikatorskih cevi.....	65
4.10	Niskofonski spektrometar Quantulus 1220	66
5	VISOKOREZOLUCIONA GAMA-SPEKTROMETRIJA	71
5.1	Osnovi gama-spektrometrije	71
5.2	HPGe detektori u gama-spektrometriji.....	72
5.3	Efikasnost detekcije	73
5.4	EFFTRAN i MEFFTRAN softveri	76
5.5	Obrada gama-spektra, granica detekcije i merna nesigurnost	77
6	MATERIJAL I METODE.....	79
6.1	Standardna ISO metoda za određivanje uranijuma u vodi alfa tečnim scintilacionim brojanjem .	79
6.1.1	Reagensi i oprema	79
6.1.2	Uzorkovanje	80
6.2	Priprema i kalibracija instrumenta	80
6.3	Modifikovana LSC metoda za određivanje uranijuma u vodi pomoću quantulus 1220 tm sistema	83
6.3.1	Izbor i karakteristike ispitivanih scintilacionih koktela	83
6.3.2	Priprema kalibracionih, blank i realnih uzoraka	84
6.3.3	Optimizacija PSA diskriminatora na sistemu Quantulus 1220	85
6.3.4	Određivanje efikasnosti detekcije	87
6.3.5	Određivanje minimalne detektabilne aktivnosti.....	87
6.3.6	Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma i merne nesigurnosti	87
6.4	Realni uzorci, geološke i hidrogeološke karakteristike lokaliteta.....	88
6.4.1	Uzorkovanje i opis ispitivanih lokacija.....	88
6.5	Priprema quench test uzoraka sa tri različita scintilaciona koktela.....	95
6.6	Realni uzorci industrijskih otpadnih voda i karakteristike industrijskih matrica.....	97
6.7	Gama-spektrometrijski merni sistemi	100
6.7.1	K HPGe detektor	100
6.7.2	B HPGe detektor Canberra GX10021	101
7	REZULTATI I DISKUSIJA – OPTIMIZACIJA, VALIDACIJA I PRIMENA	
	MODIFIKOVANE LSC METODE	104
7.1	Rezultati optimizacije PSA diskriminatora na sistemu Quantulus 1220	104
7.2	Rezultati određivanja efikasnosti detekcije.....	105

7.3	Minimalna detektabilna aktivnost.....	105
7.4	Validacija metode na testnim uzorcima pripremljenim sa standardnim referentnim materijalom 107	
7.5	Analiza IAEA PT uzorka vode modifikovanom LSC metodom	108
7.6	Rezultati i diskusija određivanja ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u prirodnim vodama 109	
7.6.1	Rezultati za uzorke vode iz područja bivšeg rudnika uranijuma Kalna	110
7.6.2	Gama-spektrometrijska karakterizacija zemljišta sa područja Kalne.....	111
7.6.3	Rezultati za prirodne vode iz Srbije i Bosne i Hercegovine.....	112
7.6.4	Uporedna analiza scintilacionih koktela i ograničenja metode	114
7.7	SQP-kalibracione krive prigušenja ispitivanih scintilacionih koktela dobijene na osnovu quench test uzoraka	115
7.7.1	SQP-kalibraciona kriva za Mineral Oil scintilacioni koktel.....	115
7.7.2	SQP-kalibraciona kriva za Opti-Fluor O scintilacioni koktel	116
7.7.3	SQP-kalibraciona kriva za Ultima Gold F scintilacioni koktel	118
7.8	Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda primenom SQP- kalibracionih krivih prigušenja	120
7.8.1	Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda primenom SQP- kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel	121
7.8.2	Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda primenom SQP- kalibracione krive za Opti-Fluor O scintilacioni koktel.....	122
7.8.3	Gama-spektrometrijska karakterizacija industrijskih otpadnih voda	123
7.8.4	Komparativna analiza LSC i gama-spektrometrijskih rezultata za industrijske vode.....	124
7.9	Radiološko-hemijska karakterizacija materijala iz procesa proizvodnje glinice	125
ZAKLJUČAK		130
REFERENCE		132
BIOGRAFIJA		147

Spisak slika

Slika 1.1. a) Prirodni radioaktivni niz ^{238}U sa najvažnijim članovima; b) Prirodni radioaktivni niz ^{235}U , poznat kao aktinijumov niz; c) Prirodni radioaktivni niz ^{232}Th . Prilagođeno prema (Cinelli et al., 2019).....	5
Slika 2.1. Smernice SZO i skrining merenja u proceni prisustva radionuklida u vodi za piće	17
Slika 3.1. Koncentracije uranijuma u podzemnim vodama SAD prema tipu akvifera. Stubići prikazuju maksimalne vrednosti, percentile i medijanu, dok donja i gornja isprekidana linija označavaju granicu kvantifikacije i zdravstvenu referentnu vrednost HHB od 30 $\mu\text{g U/l}$. Prilagođeno prema (IAEA, 2023)	35
Slika 3.2. Poređenje aktivnosti nuklida iz serija raspada ^{238}U i ^{232}Th u reprezentativnim uzorcima podzemnih voda. Prilagođeno prema (Porcelli & Swarzenski, 2003).....	38
Slika 3.3. Šematski prikaz rezervoara i procesa koji kontrolišu migraciju radionuklida u akviferu: a) osnovni izvori, transportni procesi i razmena radionuklida u porama akvifera; b) mobilni rezervoar radionuklida u uslovima stabilnog stanja.	42
Slika 4.1. π -elektronska struktura energetskih nivoa organskih molekula i osnovni deekscitacioni procesi (Todorović et al., 2018).	46
Slika 4.2. Prikaz redosleda događaja u osnovnom procesu tečne scintilacije. Prilagođeno prema (L'Annunziata et al., 2020).....	49
Slika 4.3. Najčešći rastvarači za tečne scintilacione koktele. Prilagođeno prema (Kessler, 1989).....	52
Slika 4.4. Osobine najčešće korišćenih primarnih scintilatora u tečnim scintilacionim koktelima. Prilagođeno prema (Kessler, 1989).	53
Slika 4.5. Primeri sekundarnih scintilatora u tečnim scintilacionim koktelima. Prilagođeno prema Kessler (1989).	54
Slika 4.6. Micelijumska struktura emulzionog LSC koktela. Prilagođeno prema (Todorović et al., 2018).	55
Slika 4.7. Primeri surfaktanata koji se koriste u scintilacionim koktelima za vodene uzorke. Prilagođeno prema (Kessler, 1989).	56
Slika 4.8. Mesta delovanja hemijskog, jonizacionog i obojenog prigušenja u procesu tečne scintilacije. Prilagođeno prema (L'Annunziata & Kessler, 2012).	58
Slika 4.9. Promena raspodele odbroja u dva merna prozora SCR metode kod slabo i jako prigušenog spektra (Todorović et al., 2018).	60
Slika 4.10. Određen SQP(E) pomoću ^{226}Ra na neprigušenom uzorku (Stojković, 2015).	62
Slika 4.11. Osnovni elementi fotomultiplikatorske cevi. Prilagođeno prema (Knoll, 2010).	64
Slika 4.12. Konstrukcioni tipovi fotomultiplikatorskih cevi: a) fotomultiplikator sa približno kružnim rasporedom elektroda, b) fotomultiplikator sa linearnim fokusom, c) fotomultiplikator tipa „kutija-i-rešetka“ i d) fotomultiplikator sa strukturom niza dinoda tipa „venecijanske zavese“. Prilagođeno prema (Todorović et al., 2018).	65
Slika 4.13. Niskofonski tečni scintilacioni spektrometar Quantulus 1220 TM	66
Slika 4.14. Pasivna i aktivna zaštita na sistemu Quantulus 1220.....	67
Slika 4.15. Funkcija višekanalnog analizatora. Izgled spektara nakon linearnog pojačavanja i A/D konverzije.	68
Slika 4.16. Dvodimenzioni PSA prikaz alfa i beta događaja u uzorku radona u vodi. Prilagođeno prema (Davies, 2006).....	69
Slika 4.17. Odnos između beta i alfa odbroja kao funkcija SQP(E) za obojeno i hemijsko prigušenje u standardima prirodnog uranijuma. Prilagođeno prema (Fons-Castells et al., 2017)	69
Slika 5.1. Šematski prikaz energetskih zona kod izolatora, metala i poluprovodnika. Prilagođeno prema (Gilmore, 2008).....	72
Slika 5.2. Primer energetske kalibracije spektrometra pomoću više gama–linija poznatih energija. Prilagođeno prema (Gilmore, 2008).	74

Slika 5.3. Standardna Marinelli posuda sa re-entrant geometrijom. Prilagođeno prema (Gilmore, 2008).....	75
Slika 6.1. Fazno razdvajanje u separacionom levku	85
Slika 6.2. Lokaliteta uzorkovanja vode u području bivšeg rudnika uranijuma Kalna: K ₁) rudarsko okno; K ₂) rudarski bazen.....	90
Slika 6.3. Uzorci S ₁ (Gabrovnica) i S ₂ (Mezdraja)	90
Slika 6.4. Uzorak S ₃ (izvor Suva Banja).....	91
Slika 6.5. Uzorci S ₄ (izvor Jošanička Banja–Kopaonik) i S ₅ (izvor Česma Svetog Save).....	93
Slika 6.6. Uzorci S ₆ (izvor Toplik) i S ₇ (izvor Grabovik).....	94
Slika 6.7. Uzorak S ₈ (izvor Ružino vrelo)	95
Slika 6.8. Priprema uzoraka industrijskih voda u separacionim levcima tokom ekstrakcione faze LSC metode: a) uzorak otpadne vode iz preduzeća „Voćar-Promet“, Zvornik; b) uzorak iz industrijskog kompleksa „Alumina“, Zvornik; c) uzorak vode iz Termoelektrane Stanari	99
Slika 6.9. HPGe detektorski sistem CANBERRA GC-3518	100
Slika 6.10. Uzorci voda pripremljeni za radiološku analizu	101
Slika 6.11. B HPGe detektor Canberra GX10021 sa pasivnom zaštitom.	102
Slika 7.1. Određivanje PSA parametra a) Ultima Gold F, (PSA=125); b) Opti Fluor O, (PSA=76);.....	104
Slika 7.2. Efikasnost detekcije a) Ultima Gold F; b) Opti Fluor O; c) Mineral Oil	105
Slika 7.3. a) MDA kriva UGF; b) MDA kriva OFO; c) MDA kriva MinOil.	106
Slika 7.4. LSC rezultati za testne uzorke T ₁ – T ₅ , od a) do e) sa različitim scintilacionim koktelima.....	108
Slika 7.5. LSC rezultati uzoraka vode sa lokaliteta Kalna, a) uzorak iz okna i b) uzorak iz bazena	111
Slika 7.6. Serija quench test uzoraka pripremljenih sa Mineral Oil scintilacionim koktelom za određivanje SQP-kalibracione krive.	115
Slika 7.7. SQP-kalibraciona kriva za Mineral Oil scintilacioni koktel.	116
Slika 7.8. Serija quench test uzoraka pripremljenih sa Opti-Fluor O scintilacionim koktelom za određivanje SQP-kalibracione krive.	117
Slika 7.9. SQP-kalibraciona kriva za Opti-Fluor O scintilacioni koktel.	118
Slika 7.10. Serija quench test uzoraka pripremljenih sa Ultima Gold F scintilacionim koktelom za određivanje SQP-kalibracione krive.	118
Slika 7.11. Zavisnost efikasnosti detekcije od SQP(E) parametra za Ultima Gold F scintilacioni koktel.....	119
Slika 7.12. Vizuelne promene u pripremljenim uzorcima industrijskih otpadnih voda nakon stajanja, sa pojavom zamućenja i taloga u pojedinim mernim bočicama.....	120
Slika 7.13. Aktivnosti prirodnih radionuklida u čvrstim materijalima iz procesa proizvodnje glinice.	127

Spisak tabela

Tabela 1.1. Karakteristike nuklearnog zračenja. Prilagođeno prema (Leo, 1994).	4
Tabela 1.2. Prosečna godišnja efektivna doza zračenja iz prirodnih izvora. Prilagođeno prema (WHO, 2018).	7
Tabela 2.1. Smernice SZO za radionuklide u vodi za piće. Prilagođeno prema (IAEA, 2016)	18
Tabela 2.2. Regulatorni kriterijumi za procenu radiološkog kvaliteta vode za piće u Republici Srbiji. Prilagođeno prema: Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (2019) i Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće... (2018).	20
Tabela 2.3. Izvedene koncentracije odabranih radionuklida u vodi za piće prema regulatornom okviru Republike Srbije. Prilagođeno prema: Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće... (2018).	20
Tabela 2.4. Regulatorni kriterijumi za procenu radioaktivnosti vode za piće u Bosni i Hercegovini. Prilagođeno prema: Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida... (2014).	21
Tabela 2.5. Izvedene koncentracije pojedinačnih radionuklida u vodi za piće prema regulatornom okviru Bosne i Hercegovine. Prilagođeno prema: Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida... (2014).	22
Tabela 2.6. Godišnje efektivne doze od radionuklida iz uranijumovog i torijumovog niza u hrani i vodi za piće. Prilagođene prema (IAEA, 2016)	24
Tabela 3.1. Nuklearna svojstva prirodnog uranijuma. Podaci su preuzeti i prilagođeni prema (IAEA, 2023).	26
Tabela 3.2. Odabrana jedinjenja uranijuma i njihova osnovna fizičko-hemijska svojstva (WHO, 2012)	28
Tabela 3.3. Tipične koncentracije uranijuma u različitim tipovima stena (Gascoyne, 1992).	30
Tabela 3.4. Koncentracija ^{238}U u zemljištu pojedinih država Evrope (UNSCEAR, 2008; Šoštarić et al., 2021)	31
Tabela 3.5. Koncentracije aktivnosti uranijumskih radioizotopa u svetskim okeanima i morima. Prilagođeno prema (IAEA, 2023)	36
Tabela 3.6. Radionuklidi od značaja u proučavanju podzemnih voda (Porcelli & Swarzenski, 2003).	38
Tabela 4.1. Primarni scintilatori u LSC koktelima. Prilagođeno prema (Thomson & Temple, 2020)	54
Tabela 4.2. Sekundarni scintilatori u LSC koktelima. Prilagođeno prema (Thomson & Temple, 2020).	55
Tabela 6.1. Osnovne karakteristike scintilacionih koktela ispitivanih u modifikovanoj LSC metodi	84
Tabela 6.2. Lokacije uzorkovanja prirodnih voda iz Srbije i Bosne i Hercegovine	88
Tabela 6.3. Poreklo analiziranih uzoraka industrijskih otpadnih voda	97
Tabela 7.1. Efikasnost za tri različita scintilaciona koktela	105
Tabela 7.2. MDA vrednosti za različite scintilacione koktele	106
Tabela 7.3. Rezultati testnih uzoraka	107
Tabela 7.4. Poređenje ciljnih vrednosti IAEA PT uzorka vode sa rezultatom dobijenim LSC metodom	109
Tabela 7.5. Koncentracija aktivnosti uzoraka vode iz Kalne	110
Tabela 7.6. Rezultati gama-spektrometrije uzoraka zemljišta sa nekadašnjeg rudnika uranijuma Kalna	112
Tabela 7.7. Koncentracije aktivnosti ukupnog sadržaja uranijuma u uzorcima, određene korišćenjem koktela Ultima Gold F (UGF), Opti-Fluor O (OFO) i Mineral Oil (MIN).	113
Tabela 7.8. Eksperimentalni podaci za konstrukciju SQP-kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel....	115
Tabela 7.9. Eksperimentalni podaci za konstrukciju SQP-kalibracione krive za Opti-Fluor O scintilacioni koktel .	117
Tabela 7.10. Eksperimentalni podaci za konstrukciju SQP-kalibracione krive za Ultima Gold F scintilacioni koktel.....	119
Tabela 7.11. Koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda određene primenom SQP-kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel	121

Tabela 7.12. Koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda određene primenom SQP-kalibracione krive za Opti-Fluor O scintilacioni koktel	122
Tabela 7.13. Aktivnosti ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K u uzorcima industrijskih otpadnih voda određene gama-spektrometrijom.....	123
Tabela 7.14. Pregled analiziranih čvrstih materijala iz procesa proizvodnje glinice	126
Tabela 7.15. Aktivnosti prirodnih radionuklida u čvrstim materijalima iz procesa proizvodnje glinice	126
Tabela 7.16. Odabrani parametri hemijskog sastava analiziranih čvrstih materijala	128

**RADIOLOŠKA KARAKTERIZACIJA
PRIRODNIH I INDUSTRIJSKIH VODA**

1 UVOD

Prisustvo radionuklida u prirodnim i industrijskim vodama predstavlja značajno pitanje radiološke zaštite, kontrole kvaliteta vode i procene uticaja geoloških i tehnoloških procesa na životnu sredinu. Prirodni izvori radioaktivnosti u vodama uključuju radionuklide poput uranijuma ^{238}U , torijuma ^{232}Th , radijuma ^{226}Ra i radona ^{222}Rn , koji su prisutni u Zemljinoj kori i mogu dospeti u vodu putem prirodnih procesa. Međutim, ljudske aktivnosti, a pre svega nuklearna industrija, medicinske primene radioizotopa i industrijski procesi, mogu dodatno povećati prisustvo radionuklida u vodenim sredinama. Zbog široke upotrebe radioaktivnih materijala u različitim granama industrije i medicine, značajna je njihova kontrola u vodenim ekosistemima, što je ključno za održavanje ekološke ravnoteže i bezbednosti ljudskih zajednica. Radiološka karakterizacija voda ne svodi se samo na merenje radioaktivnosti u uzorcima. Ona zahteva šire sagledavanje problema, jer povezuje znanja iz nuklearne fizike, hidrohemije, geochemije, zaštite životne sredine i analitičke metodologije.

U vodama se radionuklidi mogu nalaziti u rastvoru ili vezani za suspendovane čestice, koje se talože u sedimentima ili akumuliraju u tkiva organizama. Kišnica, podzemne vode i površinske vode imaju specifične puteve kontaminacije i taloženja radionuklida. Na primer, kišnica može biti kontaminirana radioaktivnim česticama iz atmosfere, dok podzemne vode, zbog njihovog dugotrajnog kontakta sa mineralnim slojevima, često sadrže radionuklide prirodnog porekla kao što su radon ^{222}Rn i potomci uranijuma ^{238}U . Površinske vode češće odražavaju hidrološke uslove, atmosferske doprinose i moguće antropogene uticaje. Izazov predstavljaju industrijske i otpadne vode, jer radionuklidi u njima mogu biti prisutni u različitim hemijskim i fizičkim oblicima, uključujući rastvorene vrste, suspendovane čestice i taloge na površinama opreme ili posuda za uzorkovanje. Takvo ponašanje može dovesti do sekundarne kontaminacije i otežati pouzdano uzorkovanje, čuvanje i analizu uzoraka. Pored toga, pojedini radionuklidi mogu se javljati u različitim hemijskim formama u zavisnosti od izvora kontaminacije. Na primer, radioaktivni jod iz medicinskih ustanova može biti prisutan u organskim oblicima, dok se u produktima iz nuklearnih postrojenja češće razmatraju neorganski oblici.

U disertaciji se analiziraju radiološke karakteristike prirodnih i industrijskih voda, s osvrtnom na izvore radionuklida i njihovo ponašanje u vodenj sredini. Razumevanje distribucije, hemijskih reakcija i ponašanja radionuklida u vodenim sredinama ključno je za procenu ekoloških rizika i primenu efektivnih mera zaštite. Poseban značaj u ovom istraživanju ima određivanje uranijuma, kao radionuklida široke geološke rasprostranjenosti, promenljive mobilnosti u vodi i izraženog radiološkog i hemijsko-toksičnog značaja. Njegovo ponašanje u vodenj sredini uslovljeno je prvenstveno pH vrednošću, redoks-uslovima, karbonatnim alkalitetom i sastavom geološke podloge.

U cilju procene prisustva radionuklida u prirodnim i industrijskim vodama, istraživanja u disertaciji se oslanjaju na primenu gama spektrometrije i tečne scintilacione spektrometrije (LSC). U metodološkom smislu, disertacija je usmerena na razvoj nove, modifikovane ISO metode za

LSC određivanje uranijuma u realnim uzorcima voda, uz mogućnost poređenja i dopune rezultata drugim radiometrijskim tehnikama. Polaznu osnovu čini standard ISO 13169:2018, koji definiše određivanje ukupne koncentracije aktivnosti izotopa uranijuma u vodama primenom ekstrakcije i alfa tečne scintilacione spektrometrije. U okviru ove disertacije ispituje se modifikovani pristup zasnovan na primeni različitih dvofaznih scintilacionih koktela, optimizaciji rada samog detektora i parametara poput minimalne detektabilne aktivnosti, ponovljivosti i sl. Gama spektrometrija i LSC u ovom istraživanju imaju komplementarnu ulogu: gama spektrometrija omogućava identifikaciju i kvantifikaciju gama-emitujućih radionuklida, dok je LSC posebno pogodna za alfa/beta merenja, skrining i razvoj specifičnog postupka za određivanje uranijuma. Istraživanje doprinosi razvoju pouzdanog analitičkog pristupa za procenu radioloških karakteristika prirodnih i industrijskih voda.

Istraživanje ima i regionalni značaj, jer su podaci o radiološkoj karakterizaciji prirodnih i industrijskih voda na području Bosne i Hercegovine i Srbije ograničeni, naročito kada je reč o sistematskom ispitivanju uranijuma u realnim uzorcima voda.

1.1 Ciljevi istraživanja

Osnovni cilj ove doktorske disertacije jeste razvoj nove, modifikovane metode za merenje uranijuma u vodi tečnim scintilacionim detektorom, kao i radiološka karakterizacija odabranih prirodnih i industrijskih voda. Polazna osnova istraživanja zasniva se na činjenici da prirodne i industrijske vode mogu sadržati radionuklide prirodnog i antropogenog porekla. To mogu biti radionuklidi iz uranijumovog i torijumovog niza, kao i radionuklidi koji mogu nastati ili dospeti u vodu sredinu usled industrijskih, rudarskih i drugih tehnoloških aktivnosti. U tom kontekstu, određivanje uranijuma u vodi ima poseban značaj jer uranijum predstavlja prirodni radionuklid, ali i hemijski toksičan element, zbog čega se njegovo prisustvo u vodi mora razmatrati i sa radiološkog i sa hemijsko-toksikološkog aspekta (WHO, 2012; WHO, 2018; Ansoborlo et al., 2015; Frisbie et al., 2013).

Istraživanje je usmereno na razvoj i primenu pouzdane analitičke procedure za određivanje aktivnosti uranijuma u vodenim uzorcima, uz oslanjanje na standard ISO 13169:2018, koji definiše određivanje uranijuma u vodi tečnom scintilacionom spektrometrijom. Poseban cilj predstavlja ispitivanje mogućnosti modifikacije standardne LSC metode kroz upotrebu različitih vodom nemešljivih scintilacionih koktela, optimizaciju merenja, određivanje efikasnosti detekcije, granice detekcije i procenu primenljivosti metode na realne uzorke prirodnih i industrijskih voda. Time se disertacija nadovezuje na savremena istraživanja u oblasti radioanalitičkih metoda i doprinosi unapređenju nuklearnih analitičkih tehnika za monitoring radionuklida u vodi (ISO 13169, 2018; Vuković et al., 2025).

Sama detekcija uranijuma u vodi nije dovoljna ukoliko se dobijeni rezultati ne povežu sa poreklom uzorka, geološkim i hidrohemijskim karakteristikama sredine, mogućim industrijskim uticajima i relevantnim međunarodnim smernicama. Prethodna istraživanja pokazala su da koncentracije i aktivnosti uranijuma, radijuma i radona u podzemnim vodama mogu značajno

zavisiti od litologije, hidrohemijskog sastava, pH vrednosti, mineralizacije i prisustva uranijumonosnih stena (Pereira et al., 2015). Cilj ove disertacije je da se rezultati merenja ne posmatraju izolovano, već kao deo šire procene radiološkog kvaliteta prirodnih i industrijskih voda.

Posebni ciljevi istraživanja mogu se definisati na sledeći način:

1. izvršiti izbor i pripremu reprezentativnih uzoraka prirodnih i industrijskih voda sa odabranih lokacija u Srbiji i Bosni i Hercegovini;
2. razviti, optimizovati i primeniti modifikovanu LSC metodu za određivanje uranijuma u vodi, sa osvrtom na ekstrakciju uranijuma, izbor scintilacionog koktela, optimizaciju merenja i određivanje efikasnosti detekcije;
3. ispitati primenljivost različitih scintilacionih koktela u postupku određivanja uranijuma i proceniti njihov uticaj na stabilnost uzorka, efikasnost merenja, pozadinsko zračenje i minimalnu detektabilnu aktivnost;
4. odrediti koncentraciju aktivnosti uranijuma u realnim uzorcima voda i uporediti dobijene rezultate sa dostupnim literaturnim podacima i relevantnim smernicama za radiološki kvalitet vode;
5. izvršiti dopunsku radiološku karakterizaciju izabranih uzoraka primenom komplementarnih nuklearnih analitičkih tehnika;
6. proceniti mogućnost razlikovanja prirodnog geološkog doprinosa od potencijalnog industrijskog uticaja na prisustvo radionuklida u ispitivanim vodama;
7. analizirati mernu nesigurnost, granicu detekcije, ponovljivost i pouzdanost predložene metode, kao i njene prednosti i ograničenja;
8. dati naučni doprinos unapređenju metodologije za radiološko ispitivanje voda i proširenju dostupnih podataka o radiološkim karakteristikama prirodnih i industrijskih voda sa područja Srbije i Bosne i Hercegovine.

1.2 Radioaktivnost

1.2.1 Pojam radioaktivnosti i radioaktivnog raspada

Radioaktivnost predstavlja spontanu transformaciju nestabilnih atomskih jezgara u stabilnija jezgra ili u niža energetska stanja, uz emisiju jonizujućeg zračenja. Radioaktivni raspad ima statistički karakter, jer se za pojedinačno jezgro ne može predvideti tačan trenutak raspada, već samo verovatnoća raspada u određenom vremenskom intervalu. Ovaj proces predstavlja osnovu prisustva radionuklida u životnoj sredini, uključujući vodu, zemljište, sedimente i biotu.

Otkriće radioaktivnosti vezuje se za rad Henrija Bekerela, koji je 1896. godine pokazao da soli uranijuma emituju nevidljivo zračenje sposobno da prolazi kroz neprozirne materijale i deluje na fotografsku ploču. Kasnija istraživanja Marije i Pjera Kiri pokazala su da spontano zračenje

nije osobina samo uranijuma, već i torijuma, polonijuma i radijuma. Iz ovih istraživanja nastao je pojam „radioaktivnost“, pri čemu je uranijum imao centralno mesto u razvoju razumevanja prirodnih radioaktivnih procesa (L'Annunziata, 2012).

Za radioekološka istraživanja i radiološku karakterizaciju voda najvažnije su spontane radioaktivne transformacije prirodnih radionuklida (Leo, 1994). Karakteristike najčešćih oblika nuklearnog zračenja prikazane su u tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Karakteristike nuklearnog zračenja. Prilagođeno prema (Leo, 1994).

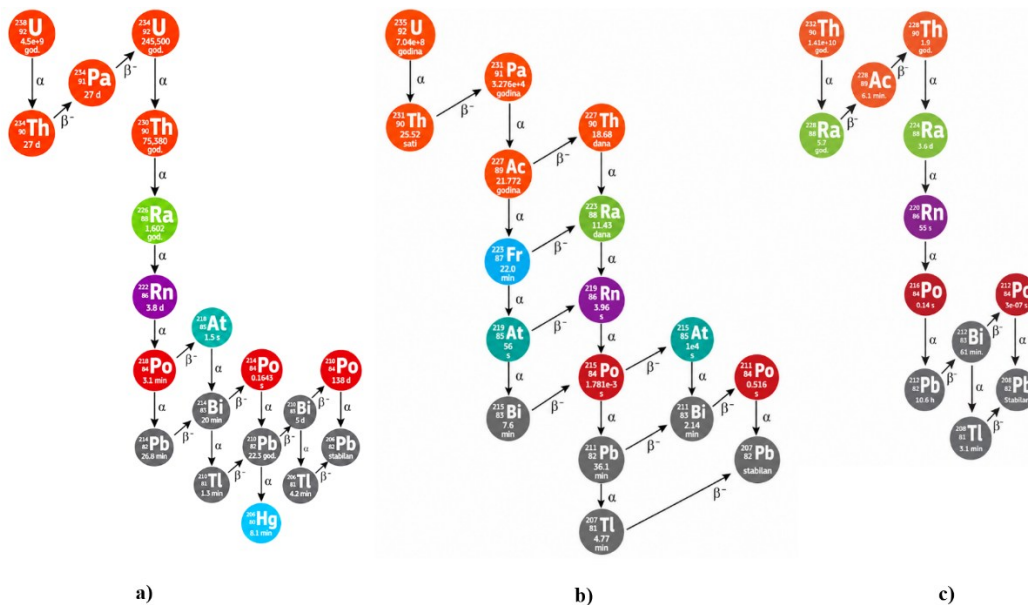
Tip zračenja	Poreklo	Proces	Naelektrisanje	Masa [MeV]	Spektar energije
α – čestice	Jezgro	Nuklearni raspad ili nuklearna reakcija	+2	3727,33	Diskretan [MeV]
β^- – zraci	Jezgro	Nuklearni raspad	-1	0,511	Kontinuiran [keV – MeV]
β^+ – zraci / pozitroni	Jezgro	Nuklearni raspad	+1	0,511	Kontinuiran [keV – MeV]
γ – zraci	Jezgro	Nuklearna deekscitacija	0	0	Diskretan [keV – MeV]
X – zraci	Elektronski omotač	Atomska deekscitacija	0	0	Diskretan [eV – keV]
Elektroni interne konverzije	Elektronski omotač	Nuklearna deekscitacija	-1	0,511	Diskretan [visoki keV]
Augerovi elektroni	Elektronski omotač	Atomska deekscitacija	-1	0,511	Diskretan [eV – keV]
Neutroni	Jezgro	Nuklearna reakcija	0	939,57	Kontinuiran ili diskretan [keV – MeV]
Fisioni fragmenti	Jezgro	Fisija	≈ 20	80–160	Kontinuiran, 30–150 MeV

Uočava se razlika između korpuskularnog zračenja, kao što su alfa i beta čestice i elektromagnetnog zračenja, kao što su gama i X-zraci.

1.2.2 Prirodni radionuklidi i radioaktivni nizovi

Prirodni radionuklidi mogu se podeliti na kosmogene, primordijalne i sekundarne radionuklide. Kosmogeni radionuklidi nastaju interakcijom kosmičkog zračenja sa stabilnim jezgrima u atmosferi, pri čemu su među najznačajnijima ^3H , ^{14}C i ^7Be . Tricijum je značajan za vodene sisteme jer se, zbog hemijske sličnosti sa vodonikom, može ugrađivati u molekule vode. Primordijalni radionuklidi postoje od perioda pre nastanka Sunčevog sistema i opstali su do danas zahvaljujući veoma dugim periodima poluraspada. Najvažniji primordijalni radionuklidi za prirodnu radioaktivnost u životnoj sredini su ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th i ^{40}K . Sekundarni radionuklidi nastaju radioaktivnim raspadom primordijalnih radionuklida i predstavljaju članove prirodnih radioaktivnih nizova.

Uranijum-238 započinje uranijumov niz, koji se završava stabilnim ^{206}Pb . U ovom nizu nastaju, između ostalih, ^{234}Th , ^{234}Pa , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb i ^{210}Po . Značaj uranijumovog niza nije ograničen samo na izotope uranijuma. Njegovi potomci, naročito ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb i ^{210}Po , mogu doprineti ukupnoj alfa, beta i gama aktivnosti vode, kao i efektivnoj dozi pri ingestiji.



Slika 1.1. a) Prirodni radioaktivni niz ^{238}U sa najvažnijim članovima; b) Prirodni radioaktivni niz ^{235}U , poznat kao aktinijumov niz; c) Prirodni radioaktivni niz ^{232}Th . Prilagođeno prema (Cinelli et al., 2019).

Na slici 1.1 a) je prikazan niz raspada ^{238}U , sa najvažnijim radionuklidima i tipovima raspada. Vizuelno se uočava da niz obuhvata više alfa i beta transformacija. Uranijum ^{235}U započinje aktinijumov niz, koji se završava stabilnim ^{207}Pb , pogledati sliku 1.1 b). Iako je ^{235}U znatno manje zastupljen u prirodnom uranijumu u odnosu na ^{238}U , njegov niz je važan za potpunije razumevanje prirodne radioaktivnosti i izotopskog sastava uranijuma. U prirodnom uranijumu dominira ^{238}U , dok je ^{235}U zastupljen u znatno manjem masenom udelu. Torijum ^{232}Th započinje torijumov niz, koji se završava stabilnim ^{208}Pb , videti sliku 1.1 c). Torijum je u prirodnim vodama uglavnom manje pokretljiv od uranijuma, jer se njegovi oksidi i hidroksidi slabo rastvaraju u većini prirodnih uslova. Njegovi potomci, naročito ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{220}Rn , ^{212}Pb , ^{212}Bi i ^{208}Tl , mogu imati radiološki značaj u zemljištima, sedimentima i pojedinim vodenim sistemima.

Evropski atlas prirodne radioaktivnosti naglašava da se prirodni radiološki fon razlikuje u zavisnosti od geološke građe područja, koncentracije uranijuma, torijuma i kalijuma u stenama, kao i procesa koji utiču na mobilnost njihovih potomaka. Prirodni radioaktivni nizovi nisu važni samo kao teorijski prikaz nuklearnih raspada, već i kao osnova za razumevanje prisustva radionuklida u vodi, zemljištu, sedimentima i bioti (Cinelli et al., 2019).

1.3 Pregled radiološke kontaminacije voda

1.3.1 Poreklo radionuklida u vodama

Radiološka kontaminacija voda je posledica prirodnih geohemijskih procesa i antropogenih aktivnosti. Prirodni radionuklidi dospevaju u vodu prvenstveno usled interakcije vode sa stenama, zemljištem i sedimentima, dok antropogeni radionuklidi mogu poticati iz nuklearne energetike, medicinske i industrijske primene radionuklida, naučnoistraživačkog rada, rudarskih aktivnosti, prerade fosfata, sagorevanja uglja, proizvodnje nafte i gasa, nuklearnih incidenata, kao i istorijskih nuklearnih proba (IAEA, 2003; Kristanti & Hadibarata, 2026).

Voda koja se koristi za piće i druge potrebe potiče uglavnom iz dva izvora: podzemnih i površinskih voda. Podzemna voda se nalazi u pukotinama i porama zemljišta, peska i stena, a skladišti se i kreće kroz geološke formacije koje se nazivaju akviferi. Površinske vode obuhvataju rečne, jezerske i morske vode. Podzemne vode su, u poređenju sa površinskim vodama, obično podložnije akumulaciji prirodnih radionuklida, jer imaju duži kontakt sa geološkom sredinom i veći odnos čvrste i tečne faze u akviferima. Radionuklidi prirodnog porekla češće se detektuju u vodama koje potiču iz podzemnih izvora i izvorišta nego u površinskim vodama i padavinama (WHO, 2018; Cinelli et al., 2019).

Prirodni radionuklidi u vodama najčešće potiču iz uranijumovog i torijumovog niza raspada. Među njima su za procenu radiološkog kvaliteta voda značajni ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{222}Rn , kao i izotopi uranijuma i torijuma. Njihovo prisustvo u vodi zavisi od mineralnog sastava stena i zemljišta, pH vrednosti, redoks-uslova, alkaliteta, saliniteta, sadržaja karbonata, organskih materija, jonske izmene, sorpcije i rastvaranja minerala. Zbog takve zavisnosti, koncentracije aktivnosti prirodnih radionuklida u vodama mogu znatno varirati od područja do područja (WHO, 2018).

Posebnu pažnju treba posvetiti prirodnim radionuklidima poput uranijuma, radijuma i radona. U određenim geološkim sredinama, naročito u područjima sa granitima ili sedimentima bogatim uranijumom, navedeni radionuklidi, kao i njihovi potomci, predstavljaju dominantan izvor zračenja (UNSCEAR, 2000). Za razliku od radionuklida antropogenog porekla, prirodni radionuklidi mogu dospeti u sistem vodosnabdevanja u bilo kojoj fazi. Upravo zbog toga, SZO naglašava značaj sprovođenja sistema bezbednog snabdevanja vodom (Water Safety Framework) i izrade planova bezbednosti vode (Water Safety Plans), u skladu sa načelima prevencije i kontrole rizika.

1.3.2 Prirodno zračenje i putevi izloženosti preko voda

Prirodno jonizujuće zračenje daje najveći doprinos kolektivnoj efektivnoj dozi koju prima svetska populacija. Izloženost prirodnom zračenju potiče uglavnom iz dva osnovna izvora: kosmičkog zračenja i terestrijalnih radionuklida prisutnih u Zemljinoj kori. Terestrijalna radioaktivnost direktno je povezana sa radionuklidima iz uranijumovog i torijumovog niza, kao i sa dugovečnim radionuklidom kalijumom ^{40}K . U velikom broju slučajeva, radon ^{222}Rn , koji nastaje

raspadom potomaka ^{238}U , predstavlja jedan od najznačajnijih pojedinačnih doprinosa ukupnoj dozi od prirodnih izvora zračenja (Cinelli et al., 2019). Prema procenama UNSCEAR-a (*United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*), prosečna godišnja efektivna doza zračenja koju pojedinac primi iz svih izvora iznosi približno 3,0 mSv, pri čemu prirodni izvori, uključujući kosmičko, terestrijalno i unutrašnje zračenje, čine oko 80% ukupne doze, medicinska dijagnostika oko 19,6%, dok na preostale veštačke izvore otpada manje od 0,5% (UNSCEAR, 2008; ICRP, 2007).

U kontekstu voda, radionuklidi mogu izazvati direktnu izloženost putem konzumiranja vode i hrane poreklom iz vodenih ekosistema, kao što su riba, školjke i vodene biljke. Pored toga, moguća je i indirektna izloženost kroz korišćenje vode za navodnjavanje, napajanje stoke ili primenu mulja i algi kao dodataka zemljištu. Poseban slučaj predstavlja radon rastvoren u vodi, koji se može oslobađati u unutrašnji vazduh tokom tuširanja, kuvanja i pranja, ili nekim drugim aktivnostima u kojima dolazi do zagrevanja ili mešanja vode (Cinelli et al., 2019).

Tabela 1.2. Prosečna godišnja efektivna doza zračenja iz prirodnih izvora. Prilagođeno prema (WHO, 2018).

Izvor izlaganja	Prosečna godišnja efektivna doza (mSv)	Godišnji opseg doze (mSv)
Spoljašnje izlaganje		
Kosmičko zračenje	0,39	0,3 – 1 ^a
Terestrijalno zračenje	0,48	0,3 – 1 ^b
Unutrašnje izlaganje		
Udisanje (pretežno radon)	1,26	0,2 – 10 ^c
Ingestija (hrana i voda za piće)	0,29	0,2 – 1 ^d
Ukupno	2,4	1 – 13

^a U zavisnosti od nadmorske visine.

^b U zavisnosti od sastava zemljišta i građevinskog materijala u okolini.

^c U zavisnosti od koncentracije radona u zatvorenom prostoru.

^d U zavisnosti od prisustva radionuklida u hrani i vodi; prosečan doprinos vode za piće iznosi oko 0,05 mSv.

1.4 Hidrohemijsko ponašanje prirodnih radionuklida

Uranijum

Hidrohemijsko ponašanje radionuklida u vodi je važno za razumevanje njihove migracije. Uranijum može biti relativno pokretan u oksidacionim uslovima, naročito kada je prisutan u šestovalentnom obliku U(VI), dok se u redukcionim uslovima njegova pokretljivost značajno smanjuje. U oksidacionim vodama pri $pH < 5$ dominantan rastvoreni oblik je uranilni jon UO_2^{2+} , dok pri višim pH vrednostima uranil formira stabilne karbonatne komplekse, kao što su

$UO_2(CO_3)_2^{2-}$ i $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Pri približno neutralnom pH pokretljivost U(VI) može biti smanjena adsorpcijom na okside gvožđa, fosfatne minerale, organske materije i gline (Villalobos et al., 2001; Payne et al., 1994; Ivanovich, 1994; Drever, 1997).

Prirodni uranijum čine uglavnom ^{238}U , ^{235}U i ^{234}U . ^{238}U ima period poluraspada $4,5 \cdot 10^9$ godina i čini oko 99% ukupne mase uranijuma, dok ^{235}U ima period poluraspada $7,0 \cdot 10^8$ godina i čini oko 0,72% ukupne mase uranijuma. ^{234}U ima period poluraspada $2,4 \cdot 10^5$ godina i čini oko 0,0056% prirodnog uranijuma. Iako bi ^{234}U i ^{238}U trebalo da budu u sekularnoj ravnoteži u steni, u vodi često dolazi do relativnog obogaćenja ^{234}U , zbog alfa-uzmaka, razlika u hemijskom ponašanju međuproizvoda raspada i razlika u oksidacionim stanjima (Cinelli et al., 2019). Koncentracije uranijuma u vodama mogu znatno varirati. U površinskim vodama, izuzev morske vode, koncentracije uranijuma kreću se od 0,1 do 10 $\mu\text{g/l}$, što približno odgovara opsegu od $< 2,5$ do 250 mBq/l . U Nemačkoj su prijavljene promenljive koncentracije ^{238}U , od 0,5 do 310 mBq/l (Diehl, 2003), dok su u Austriji u pojedinim podzemnim vodama iz granitnih područja pronađene koncentracije do 1 Bq/l (Gruber et al., 2009). U oblastima sa uranijumonosnim granitnim intruzijama koncentracije mogu biti znatno više; u Finskoj su detektovane koncentracije aktivnosti ^{238}U veće od 100 Bq/l (Salonen & Huikuri, 2002).

Uranijum nema poznatu metaboličku funkciju u ljudskom organizmu. Zbog svojih hemijskih osobina, kao i drugi teški metali, on pokazuje nefrotoksičnost, dok se njegov radiotoksični efekat smatra relativno niskim. Zbog toga se uranijum u vodi za piće često razmatra i sa hemijskog i sa radiološkog aspekta. Predložena vrednost za ukupan sadržaj uranijuma u vodi za piće je 30 $\mu\text{g/l}$, što odgovara približno 0,37 Bq/l za ^{238}U ili ^{234}U (WHO, 2018).

Torijum

Za razliku od uranijuma, torijum je u većini prirodnih voda slabo rastvorljiv i relativno nepokretan. Torijum se u vodi uglavnom vezuje za suspendovane čestice i sedimente, dok su rastvorljive koncentracije obično vrlo niske. Njegovi hidroksi-kompleksi mogu se adsorbovati na čestični materijal, zbog čega se torijum najčešće transportuje u obliku vezanom za suspendovanu materiju ili sediment. U plitkim podzemnim vodama prijavljene su niske koncentracije aktivnosti izotopa torijuma u rasponu od 0,4 do 1 mBq/l . Može se zapaziti da torijum u istraživanjima podzemnih voda često uopšte ne bude detektovan (IAEA, 2003; Guogang et al., 2008).

Radijum

Radijum je takođe važan prirodni radionuklid u vodama. Najznačajniji izotopi radijuma u hidrološkom kontekstu su ^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{224}Ra . ^{226}Ra i ^{224}Ra su alfa-emiteri, dok je ^{228}Ra beta-emiter. Periodi poluraspada ovih radionuklida kreću se u rasponu od 1600 godina do 3,6 dana. Koncentracije ^{226}Ra i ^{228}Ra zavise od sadržaja roditeljskih radionuklida, odnosno od ^{238}U i ^{232}Th , u geološkoj podlozi. U slatkim podzemnim vodama koncentracije radijuma su obično niske, često u opsegu mBq/l , dok su u površinskim vodama još niže. Ipak, neke mineralne i termalne vode mogu sadržavati ^{226}Ra u koncentracijama aktivnosti do nekoliko Bq/l (Eisenbud & Gesell, 1997). Pokretljivost radijuma u vodi određena je geohemijskim procesima sličnim onima koji kontrolišu

ponašanje barijuma, stroncijuma i kalcijuma. Radium se u prirodnim sistemima javlja u oksidacionom stanju +2, najčešće kao slobodni Ra^{2+} , kao $RaSO_4$, ili u obliku kompleksa sa karbonatnim, sulfatnim i hloridnim ligandima. Njegova mobilnost može biti povećana alfa-odskokom, ali ograničena sorpcijom na okside gvožđa i mangana, gline ili koprecipitacijom sa zemnoalkalnim metalima, kao što su $BaSO_4$, $SrSO_4$ i $CaCO_3$. Veće aktivnosti radijuma javljaju se u anaerobnim podzemnim vodama, u akviferima sa slabim sorpcionim kapacitetom i u vodama sa povišenim koncentracijama kompetitivnih katjona, kao što su kalcijum, magnezijum, barijum i stroncijum (Wanty & Nordstrom, 1993; Szabo et al., 2012).

Radon

Radon ^{222}Rn je radioaktivni plemeniti gas koji nastaje alfa-raspadom ^{226}Ra u nizu raspada ^{238}U . Njegov period poluraspada iznosi 3,82 dana. U prirodi se radon javlja u obliku tri izotopa: ^{222}Rn , ^{220}Rn i ^{219}Rn . Kao inertan gas, radon ne učestvuje u reakcijama taloženja i sorpcije, pa je njegova pokretljivost u vodi određena prvenstveno fizičkim, a ne hemijskim procesima. Radon pripada grupi plemenitih gasova, zajedno sa He, Ne, Ar, Kr i Xe, koje karakteriše izrazito slaba hemijska reaktivnost i odsustvo prirodnih hemijskih jedinjenja. Zbog toga se njegovo ponašanje u vodama ne može posmatrati na isti način kao ponašanje jonskih radionuklida, poput uranijuma, radijuma ili torijuma. Radon se može transportovati kao rastvoreni gas u vodi pora stena ili se može zadržavati u mineralnoj strukturi. Njegova emanacija zavisi od raspodele radijuma u matičnoj steni, geometrije površine, vlažnosti zrna i poroznosti stene. U zasićenim akviferima emanacioni koeficijent je tipično manji od 30%. Proces emanacije radona povezan je sa alfa-uzmakom, odnosno kinetičkim pomeranjem atoma radona nakon alfa-raspada ^{226}Ra . Ukoliko se raspad dogodi blizu površine mineralnog zrna ili u porama ispunjenim vodom, veća je verovatnoća da radon dospe u vodenu fazu. Nasuprot tome, deo radona može ostati zarobljen u kristalnoj strukturi minerala (Nazaroff & Nero, 1988; Wanty et al., 1992).

Aktivnosti radona u podzemnim vodama obično su više nego u površinskim vodama, što je posledica interakcije sa mineralima, dužeg vremena kontakta vode sa stenama, kao i bržeg oslobađanja radona iz površinskih voda. Pošto se radon brzo raspada i ne akumulira duž putanja toka podzemne vode, visoke koncentracije radona često ukazuju na lokalne izvore uranijuma ili radijuma. Visoke aktivnosti radona povezane su sa stenama bogatim uranijumom, kao što su granit, granitni gnajs i pegmatit. U bunarskim vodama radon može dostići vrednosti od nekoliko stotina Bq/l, dok se u termalnim izvorima mogu javiti i aktivnosti do nekoliko kBq/l. Nasuprot tome, u površinskim vodama koncentracije radona su obično znatno niže. U granitnim terenima Skandinavije zabeležene su neke od najviših koncentracija radona u podzemnim vodama, uključujući vrednost od 63560 Bq/l u okrugu Stockholm, dok su u granitnim područjima jugozapadne Engleske prijavljene vrednosti do 5000 Bq/l, a u delovima Škotske do 80 Bq/l (Cinelli et al., 2019). Ovi primeri pokazuju da koncentracija radona u podzemnim vodama može biti veoma varijabilna i snažno kontrolisana lokalnim geološkim uslovima, sadržajem uranijuma i radijuma u stenama, stepenom ispucalosti stenske mase i hidrogeološkim karakteristikama akvifera.

Iako je radon prisutan u vodi, kod procene izloženosti značajno je razlikovati ingestivni i inhalacioni put. Pregled međunarodnih istraživačkih podataka pokazao je da, u proseku, 90% doze koja se pripisuje radonu u vodi za piće potiče od inhalacije, a ne od ingestije (UNSCEAR, 2000). Radon rastvoren u vodi prelazi u unutrašnji vazduh tokom tuširanja, kuvanja i drugih aktivnosti u domaćinstvu. Zbog toga se kontrola ukupne izloženosti radonu u vodi najčešće usmerava na inhalacioni put i koncentraciju radona u unutrašnjem vazduhu, a ne samo na njegovu koncentraciju u samoj vodi (WHO, 2017; WHO, 2018).

Olovo i polonijum

Olovo ^{210}Pb i polonijum ^{210}Po su značajni članovi niza raspada ^{238}U . Olovo ^{210}Pb je beta-emiter sa periodom poluraspada od 22,3 godine, dok je polonijum ^{210}Po alfa-emiter sa periodom poluraspada od 138 dana. Ovi radionuklidi su široko rasprostranjeni u stenama, zemljištima, atmosferi i prirodnim vodama. Njihova rasprostranjenost najčešće je posledica raspada ^{222}Rn i naknadnog taloženja. U rečnim i estuarskim sistemima njihove koncentracije u vodi i sedimentima zavise od geologije sliva, procesa trošenja stena i geohemijskog ponašanja roditeljskog uranijuma ^{238}U . ^{210}Po se smatra jednim od najtoksičnijih prirodnih radionuklida i važnim radionuklidom životne sredine zbog široke rasprostranjenosti i mogućnosti izloženosti ljudi ingestijom i inhalacijom (UNSCEAR, 2000; Matthews et al., 2007).

Kalijum

Kalijum ^{40}K se često izdvaja kao značajan prirodni radionuklid. Međutim, njegov doprinos iz vode za piće obično se ne smatra relevantnim za procenu radiološkog rizika. Razlog je to što je kalijum esencijalni element i nalazi se pod homeostatskom kontrolom organizma. Prema WHO, nivoi ^{40}K ne moraju se uzimati u obzir u proceni zdravstvenih rizika od radionuklida u vodi za piće, jer se sadržaj kalijuma u telu, a time i sadržaj ^{40}K , održava približno konstantnim fiziološkim procesima. Pri merenju ukupne beta aktivnosti mora se uzeti u obzir i doprinos kalijuma ^{40}K , prirodnog beta emitera, koji se nalazi u fiksnom odnosu sa stabilnim kalijumom. Ukoliko je beta aktivnost iznad 1 Bq/l, potrebno je izvršiti korekciju oduzimanjem doprinosa kalijuma, čiji je faktor konverzije 27,9 Bq po gramu stabilnog kalijuma (WHO, 2018).

Tricijum

Prirodni tricijum nastaje u atmosferi interakcijom kosmičkog zračenja sa atmosferskim azotom. Antropogeni izvori tricijuma uključuju testiranja nuklearnog oružja, proizvodnju oružja, rad nuklearnih elektrana i reprocessiranje nuklearnog goriva. Prosečna prirodna, odnosno kosmogeni, koncentracija tricijuma u vodama životne sredine procenjena je u opsegu od 0,12 do 0,9 Bq/l (Mook, 2001). Tricijum se u životnoj sredini može javiti u gasovitom obliku ili kao tricijum voda, čija su fizičko-hemijska svojstva vrlo slična običnoj vodi. Zbog toga HTO (tricijumska voda) lako ulazi u organizme i medijume životne sredine, a u ljudskom telu se ponaša slično vodi, sa biološkim periodom polueliminacije od oko 10 dana (Diehl, 2003).

Atmosferska testiranja nuklearnog oružja, počevši od 1953. godine, značajno su povećala količinu tricijuma na površini Zemlje, pri čemu je najveći porast bio posledica nuklearnih testova iz 1962. godine. Koncentracije tricijuma se često izražavaju u tricijumskim jedinicama, pri čemu jedna TU odgovara vrednosti od 0,118 Bq/kg vode. Tokom 1963. godine koncentracije tricijuma u padavinama na severnoj hemisferi dostigle su nekoliko hiljada tricijumskih jedinica. Zbog toga tricijum ima važnu primenu kao globalni prolazni traser za proučavanje dinamike hidrološkog ciklusa, prihranjivanja, brzine obnavljanja i toka podzemnih voda, kao i za određivanje starosti voda u kombinaciji sa radiougljenikom (Cinelli et al., 2019).

1.5 Antropogeni radionuklidi u vodama

Pored prirodnih radionuklida, vode mogu sadržati i radionuklide antropogenog porekla. Oni mogu dospeti u vodene sisteme kao posledica redovnih ili incidentnih aktivnosti. Najveći rizik se pripisuje ispuštanjima iz nuklearnih postrojenja, medicinskih i industrijskih objekata, aktivnosti povezanih sa nuklearnim gorivnim ciklusom, kao i ranijih nuklearnih proba i akcidenata. Među antropogenim radionuklidima od značaja za vode najčešće se razmatraju ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{90}Sr , ^{131}I , ^3H i ^{14}C (WHO, 2018; Cinelli et al., 2019).

Cezijum ^{137}Cs u životnoj sredini uglavnom je povezan sa nuklearnim akcidentima i istorijskim atmosferskim taloženjem. Njegovo praćenje u površinskim vodama i sedimentima značajno je zato što povišene vrednosti mogu ukazivati na nuklearni događaj ili kontaminaciju. Stroncijum ^{90}Sr je takođe značajan fisijski proizvod, dok je jod ^{131}I važan zbog mogućeg kratkoročnog prisustva nakon nuklearnih ili radioloških događaja. Tricijum ^3H je važan za detekciju potencijalne radioaktivne ili nuklearne kontaminacije površinskih voda. Njegovo poreklo u vodi je često antropogeno. Ugljenik ^{14}C može imati prirodno kosmogeno poreklo, ali i veštačko poreklo povezano sa nuklearnim elektranama, zbog čega je značajan i u hidrogeološkim istraživanjima (Cinelli et al., 2019).

Medicinski radionuklidi koji se koriste u dijagnostici i terapiji, kao što su ^{131}I i $^{99\text{m}}\text{Tc}$, mogu dospeti u otpadne vode tokom upotrebe u kliničkim ustanovama. Takođe, značajan izvor kontaminacije predstavljaju radionuklidi koji su dospeli u životnu sredinu tokom prošlih nuklearnih incidenata ili kao posledica nuklearnih testiranja, a među njima su najčešće detektovani ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu i ^{240}Pu . Ovi radionuklidi se mogu zadržati u sedimentima, infiltrirati u vodonosne slojeve i predstavljati dugoročan izvor potencijalne radiološke izloženosti za stanovništvo.

1.6 Sedimenti kao rezervoar radionuklida

Sedimenti predstavljaju važan deo procene radiološke kontaminacije vodenih ekosistema, jer mogu akumulirati radionuklide koji su slabo rastvorljivi ili sorbovani na suspendovane čestice. Radionuklidi u površinskim vodama mogu se nalaziti u rastvorenoj fazi, vezani za suspendovane čestice ili ugrađeni u sedimente i žive organizme. Zbog toga se odnos između koncentracije radionuklida u vodi i u čestičnoj/sedimentnoj fazi u modelima često opisuje koeficijentom raspodele sediment–voda, K_d , koji predstavlja pogodan parametar za procenu raspodele radionuklida između vodenog stuba i sedimenta (IAEA, 2004). Primena koncepta K_d zasniva se

na pretpostavci da postoji određena ravnoteža između rastvorene i čestične faze, odnosno da se radionuklidi mogu razmenjivati između vode i čestica. Ipak, takav pristup predstavlja pojednostavljenje stvarnih procesa, posebno kada su u pitanju kratkotrajne promene u sistemu ili kada ponašanje radionuklida zavisi od lokalnih geohemijskih uslova (IAEA, 2004).

U dokumentu IAEA TRS No. 422 se ističe da kontaminirani sedimenti morskog dna mogu predstavljati sekundarne izvore radionuklida; kao primer navodi se da je od 1980-ih godina morsko dno Irskog mora postalo značajniji izvor cezijuma i plutonijuma za vodeni stub nego direktna ispuštanja iz postrojenja Sellafield (IAEA, 2004). Sličan značaj sedimenta prepoznat je i u drugim vodenim sredinama, uključujući Baltičko more nakon depozicije radionuklida iz černobiljskog akcidenta i deltu Rone (Sredozemno more), koja je primala radioaktivni otpad iz postrojenja za preradu nuklearnog goriva u Marcouleu (IAEA, 2004).

1.7 Industrijske vode i NORM materijali

U industrijskom kontekstu, pažnju zahtevaju vode koje mogu doći u kontakt sa prirodno prisutnim radioaktivnim materijalima, odnosno NORM (Naturally Occurring Radioactive Material) materijalima. Takve vode mogu biti povezane sa rudnicima, preradom mineralnih sirovina, fosfatnom industrijom, proizvodnjom nafte i gasa, termoelektričkim postrojenjima, geotermalnim vodama i drugim tehnološkim procesima. Prema definiciji IAEA (International Atomic Energy Agency), NORM obuhvata radioaktivni materijal koji ne sadrži značajne količine radionuklida osim radionuklida prirodnog porekla, pri čemu se materijal čije su koncentracije aktivnosti promenjene usled tehnološkog procesa takođe smatra NORM materijalom (IAEA, 2021).

U takvim sistemima mogu se pojaviti povišene koncentracije uranijuma, radijuma, olova ^{210}Pb , polonijuma ^{210}Po ili drugih radionuklida iz prirodnih nizova raspada. Ovi radionuklidi mogu biti prisutni kako u sirovinama, tako i u čvrstim i tečnim ostacima koji nastaju tokom prerade mineralnih i drugih industrijskih materijala. NORM ostaci, koji mogu nastati kao čvrsti materijali, tečni otpadni tokovi ili materijali koji emituju radioaktivne gasove, mogu zahtevati odgovarajući regulatorni nadzor (IAEA, 2021).

U industriji nafte i gasa, na primer, prijavljene su aktivnosti od desetina do stotina Bq/l za ^{226}Ra i ^{228}Ra u slanim vodama naftnih polja, dok su u naslagama nastalim u toj industriji prijavljene aktivnosti od nekoliko hiljada Bq/g (Spaite & Smithson, 1992; IAEA, 2003). IAEA ističe da pojedini NORM ostaci mogu imati relativno malu zapreminu, ali visoku koncentraciju aktivnosti. Takvi ostaci uključuju naslage kamenca i muljeve koji se akumuliraju u cevima i procesnim sudovima pri proizvodnji nafte i gasa, proizvodnji uglja sa dotokom voda bogatih radijumom, korišćenju geotermalne energije i proizvodnji retkih zemalja. Pored toga, NORM kontaminacija može se javiti i na opremi koja dolazi u kontakt sa ovakvim materijalima, uključujući cevi, ventile, pumpe, procesne sudove, filtere i druge delove postrojenja, što je naročito važno tokom rada postrojenja, održavanja i dekomisije (IAEA, 2021).

Tečni ostaci u NORM industrijama mogu obuhvatati procesne vode, rastvore za luženje, oticajne vode od padavina sa područja postrojenja i deponija, procedne vode iz jalovine i rudničke vode. Zbog toga industrijske vode ne treba posmatrati samo kao tehnološki ili hemijski problem, već i kao mogući put mobilizacije i prenosa prirodnih radionuklida iz industrijskih materijala u radnu i životnu sredinu (IAEA, 2021).

2 PROCENA, SKRINING I MONITORING RADIOLOŠKOG KVALITETA VODE

Procena radiološkog kvaliteta vode nije samo pojedinačno laboratorijsko određivanje aktivnosti radionuklida, već je deo šireg sistema preventivnog upravljanja rizikom. Takav pristup obuhvata početni skrining, potvrdu rezultata, radionuklid-specifične analize kada su potrebne, kao i monitoring kroz ceo lanac vodosnabdevanja – od izvorišta i obrade do distribucije i krajnjeg korisnika. Zbog toga se radiološki rezultati moraju tumačiti zajedno sa poreklom uzorka, hidrohemijskim uslovima, načinom korišćenja vode i mogućim putevima izloženosti stanovništva (WHO, 2022).

Takav pristup omogućava da se ograničeni laboratorijski i institucionalni resursi usmere na one parametre, izvore i lokacije koji imaju najveći značaj za zaštitu javnog zdravlja i dugoročno upravljanje kvalitetom vode (WHO, 2022).

2.1 Skrining ukupne alfa i beta aktivnosti

Procena radiološkog kvaliteta vode obično počinje skrining merenjima ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti. SZO preporučuje skrining vrednosti od 0,5 Bq/l za ukupnu alfa aktivnost i 1 Bq/l za ukupnu beta aktivnost (WHO, 2017). Ukoliko ukupna alfa ili beta aktivnost premašuje preporučene nivoe, potrebno je sprovesti dodatne radionuklid-specifične analize kako bi se identifikovali pojedinačni radionuklidi koji doprinose ukupnoj aktivnosti. U prirodnim vodama alfa komponenta najčešće je povezana sa izotopima uranijuma (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) i ^{226}Ra , dok se beta aktivnost u značajnoj meri može povezati sa ^{40}K i kratkoživećim potomcima ^{238}U , posebno ^{234}Th i $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (Cinelli et al., 2019).

Prekoračenje skrining vrednosti ukupne alfa ili beta aktivnosti treba tumačiti kao signal za dodatnu proveru, a ne kao neposredan dokaz da je prekoračen godišnji kriterijum individualne doze. Skrining merenja predstavljaju početni korak u proceni radiološkog kvaliteta vode, dok se konačna procena zasniva na identifikaciji pojedinačnih radionuklida i proračunu njihovog doprinosa dozi.

2.2 Upravljanje radiološkim kvalitetom voda

Sa stanovišta upravljanja kvalitetom vode, merenja radionuklida treba da budu reprezentativna za vodu koju stanovništvo zaista konzumira. Ako se voda tretira pre upotrebe, monitoring treba obavljati nakon tretmana, jer procesi obrade mogu smanjiti koncentracije aktivnosti mnogih radionuklida. U distributivnom sistemu koncentracije većine radionuklida obično se ne menjaju značajno, osim kod radona. Za netretirane male sisteme ili pojedinačne izvore, uzorkovanje se može obavljati na izvoru ili mestu zahvatanja, dok su merenja na mestu potrošnje idealna, ali često praktično teško izvodljiva (WHO, 2018). Ukoliko se utvrde povišene koncentracije aktivnosti radionuklida, mogu se razmatrati različite mere za njihovo smanjenje. Postrojenja za tretman površinskih voda koja uključuju koagulaciju, sedimentaciju i peščanu filtraciju mogu ukloniti približno 30–100% suspendovanih radionuklida, dok jonsko-izmenjivačka

filtracija, naročito primenljiva na podzemne vode, može ukloniti više od 70% prirodnog radijuma i uranijuma (WHO, 2018).

Savremeni pregled metoda za uklanjanje radioaktivnih materijala iz vode pokazuje da izbor tretmana zavisi od oblika u kojem se radionuklidi nalaze - rastvoreni, vezani za suspendovane čestice ili prisutni u gasovitoj fazi. Fizički postupci obuhvataju mikrofiltraciju, ultrafiltraciju, nanofiltraciju, reverznu osmozu i evaporaciju. Ovi postupci se zasnivaju na membranskom ili drugom separacionom zadržavanju kontaminanata iz vode. Hemijski postupci uključuju jonsku izmenu, precipitaciju, helaciju, elektrodejonizaciju i sorpciju. Njihova primena omogućava selektivno uklanjanje jona iz vode. Efikasnost uklanjanja zavisi od rastvorljivosti, reaktivnosti i afiniteta jona prema određenim površinama ili hemijskim reagensima (Al-Shomali et al., 2025).

U područjima sa izraženim geološkim prisustvom uranijuma, radijuma i radona, voda za piće predstavlja značajan put unosa prirodnih radionuklida. Zbog toga je neophodno sprovesti redovan monitoring i primenjivati odgovarajuće standarde radiološke ispravnosti vode (WHO, 2017; WHO, 2022). Podaci koje navodi WHO pokazuju da koncentracije aktivnosti uranijuma u izvorima vode za javno vodosnabdevanje mogu znatno varirati. U podzemnim vodama, raspon je od 0,00001 Bq/l do 200 Bq/l. Ipak, manje od 3% uzoraka vode za piće uglavnom prekoračuje nacionalne ili međunarodne smernice za uranijum (WHO, 2018).

2.3 Zdravstveni aspekti radionuklida u vodi za piće

Iako je udeo izloženosti jonizujućem zračenju putem vode za piće relativno mali u poređenju sa drugim izvorima, prisustvo prirodnih ili antropogenih radionuklida u vodi za piće ne sme biti zanemareno, naročito imajući u vidu njihov mogući kumulativni efekat na zdravlje tokom dugoročnog unosa. Prema SZO, zdravstveni rizici povezani sa radioaktivnim supstancama u vodi generalno su manji nego oni koje izazivaju mikroorganizmi i hemijski kontaminanti. Ipak, u preventivne svrhe preporučuje se sprovođenje skrining merenja ukupne alfa i beta aktivnosti kao inicijalnog koraka u proceni prisustva radionuklida (ICRP, 2007; WHO, 2022). WHO navodi da ljudi prosečno prime oko 0,3 mSv godišnje zbog prirodnih radionuklida u ishrani, od čega oko 0,01 mSv potiče iz vode za piće, dok je prosečna godišnja doza iz svih prirodnih izvora zračenja oko 2,4 mSv (UNSCEAR, 2008; WHO, 2018).

Savremeni principi zaštite od jonizujućeg zračenja zasnivaju se na pretpostavci da i najmanji nivo izloženosti može predstavljati rizik po ljudsko zdravlje. Kada je reč o produženom konzumiranju vode koja sadrži radionuklide, dostupni podaci ukazuju na povezanost sa povećanim rizikom od pojave malignih obolenja kod ljudi pri kumulativnim dozama iznad 100 mSv (Brenner et al., 2003; UNSCEAR, 2013). Ispod ove granice, identifikacija statistički značajnog povećanja rizika postaje otežana zbog metodoloških ograničenja i potrebe za veoma velikim brojem ispitanika. Ipak, određene studije zabeležile su porast karcinoma i pri dozama nižim od 100 mSv (Brenner et al., 2003; Rühm et al., 2022). Zbog toga se u proceni rizika i dalje koristi model linearne zavisnosti, odnosno LNT model, koji pretpostavlja da ne postoji bezbedna granica ispod koje izloženost ne bi nosila zdravstveni rizik (UNSCEAR, 2010).

Zdravstveni aspekt u vodi ne zavisi samo od koncentracije radionuklida, već i od radiotoksičnosti, ponašanja u organizmu i dominantnog puta izlaganja. Radon ^{222}Rn , na primer, može imati visoke aktivnosti u sveže zahvaćenoj podzemnoj vodi, ali se njegov doprinos ukupnoj izloženosti često vezuje pre svega za inhalaciju, jer se rastvoreni radon oslobađa u vazduh tokom uobičajene upotrebe vode u domaćinstvu. Za razliku od radona, izotopi radijuma, naročito ^{226}Ra i ^{228}Ra , značajni su pre svega zbog unosa vodom i relativno veće radiotoksičnosti. U pojedinim slučajevima važan doprinos dozi mogu dati i ^{210}Pb i ^{210}Po . Zbog toga se zdravstvena procena ne može završiti samo na merenju ukupne alfa i beta aktivnosti, već mora uključiti identifikaciju radionuklida koji najviše doprinose efektivnoj dozi (Nuccetelli et al., 2012).

Prirodni uranijum, u kome dominira izotop ^{238}U sa veoma dugim periodom poluraspada, odlikuje se malom specifičnom aktivnošću. Međutim, pri unutrašnjem unosu njegov zdravstveni značaj ne određuje samo radiološka komponenta, već i hemijska toksičnost, pri čemu se bubrezi smatraju kritičnim organom za njegovo dejstvo. Zbog toga se prisustvo uranijuma u vodi procenjuje dvostruko: kao radiološki i kao hemijsko-toksikološki problem (Guéguen & Frerejacques, 2022).

2.4 Radionuklidi u vodi za piće: smernice, dozni kriterijumi i kontrola radiološkog rizika

2.4.1 Procena radiološke bezbednosti vode za piće prema smernicama SZO

Smernice Svetske zdravstvene organizacije daju kriterijume za procenu bezbednosti vode u odnosu na sadržaj radionuklida, kao i preporuke za smanjenje zdravstvenog rizika u slučajevima kada je potrebno smanjiti koncentracije aktivnosti radionuklida, a time i efektivne doze koje stanovništvo može primiti ingestijom vode.

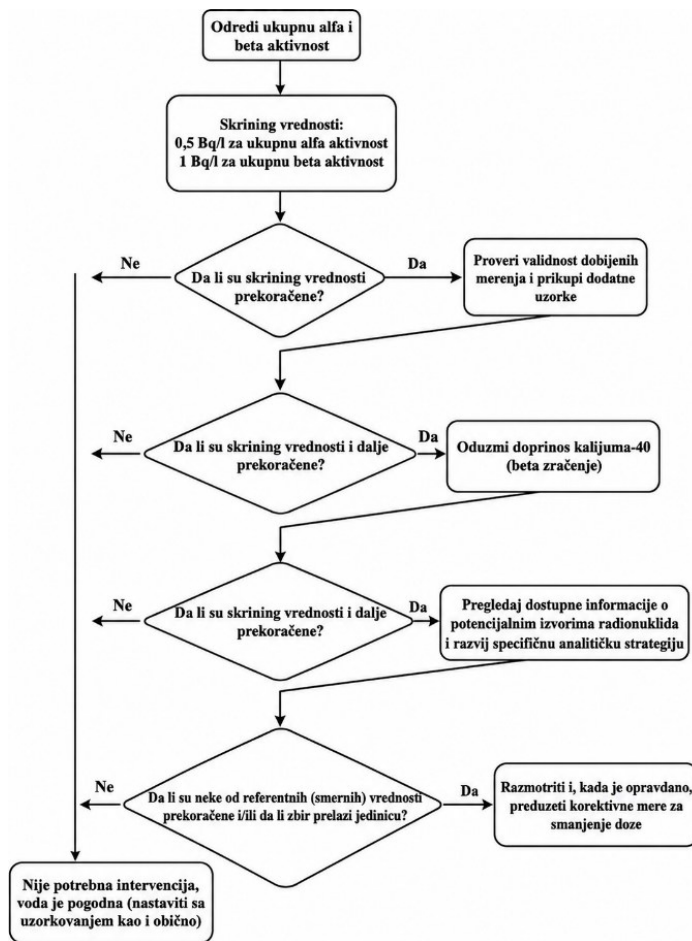
Smernice SZO odnose se prvenstveno na situacije produžene, odnosno dugotrajne izloženosti, pri čemu se kao standardna pretpostavka uzima potrošnja od 2 l vode dnevno, odnosno približno 730 l godišnje. Ovakva pretpostavka omogućava da se koncentracije aktivnosti radionuklida u vodi povežu sa godišnjom efektivnom dozom, što predstavlja osnovni princip radiološke procene vode namenjene ljudskoj potrošnji. Navedene smernice razvijene su prvenstveno za radionuklide prirodnog porekla, ali se mogu primenjivati i na radionuklide veštačkog porekla. U proceni zdravstvenog rizika ne pravi se suštinska razlika između prirodnih i veštačkih radionuklida, jer je odlučujući parametar doza koju oni mogu prouzrokovati. Međutim, razlika je značajna u pogledu upravljanja rizikom. Radionuklidi antropogenog porekla često se mogu kontrolisati na mestu njihovog ulaska u sistem vodosnabdevanja, dok prirodni radionuklidi mogu dospeti u vodu tokom njenog kontakta sa geološkom sredinom, na jednom ili više mesta pre potrošnje (WHO, 2022).

Prisustvo prirodnih radionuklida u vodi za piće povezano je prvenstveno sa procesima erozije, rastvaranja i razmene između vode i minerala koji grade akvifer. Zbog toga koncentracije radionuklida u vodi mogu znatno varirati, u zavisnosti od litološkog sastava akvifera, poroznosti stena, redoks-uslova, prisustva vazduha u akviferu i mogućnosti formiranja rastvorljivih

kompleksa. U radu (Nuccetelli et al., 2012) naglašavaju da su radionuklidi iz niza uranijuma-238, naročito ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra i ^{222}Rn , među najvažnijim prirodnim radionuklidima u vodi za piće, dok se ^{232}Th , iako je zastupljeniji od uranijuma u Zemljinoj kori, slabije javlja u vodama zbog male rastvorljivosti torijuma.

Za procenu prihvatljivosti radiološkog kvaliteta vode SZO koristi kriterijum individualne doze (*individual dose criterion*, IDC) od 0,1 mSv godišnje iz jednogodišnje potrošnje vode za piće, nezavisno od toga da li radionuklidi potiču iz prirodnih ili veštačkih izvora. Iskustvo pokazuje da većina sistema za snabdevanje vodom za piće ispunjava ovaj kriterijum. Ipak, u područjima sa specifičnom geološkom građom ili u vodama pod uticajem industrijskih procesa, ovaj kriterijum predstavlja važnu osnovu za interpretaciju rezultata merenja i za odlučivanje o potrebi dodatnih analiza (WHO, 2022).

Preporučena metodologija SZO za procenu radiološkog kvaliteta vode za piće zasniva se na kombinaciji kriterijuma individualne doze, početnog skrininga ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti i radionuklid-specifičnih analiza. Ovaj postupak prikazan je na slici 2.1.



Slika 2.1. Smernice SZO i skrining merenja u proceni prisustva radionuklida u vodi za piće

U praksi se procena usklađenosti sa kriterijumom individualne doze najpre sprovodi skrining merenjima ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti. Ako su izmerene koncentracije aktivnosti ispod preporučenih skrining nivoa navedenih u poglavlju 2.1, dodatna ispitivanja obično nisu potrebna. Ukoliko je jedan od ovih nivoa prekoračen, potrebno je sprovesti radionuklid-specifične analize kako bi se identifikovali pojedinačni radionuklidi i izračunao njihov doprinos individualnoj dozi (WHO, 2022; Nuccetelli et al., 2012).

Iako su merenja ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti pogodna za početnu procenu radiološkog kvaliteta vode, ona imaju određena ograničenja. Neki radionuklidi se ne detektuju efikasno ili se njihova aktivnost može potceniti. Zbog toga je u geološki ili tehnološki osetljivim područjima često neophodna radionuklid-specifična analiza. U retkim slučajevima, ukupna efektivna doza od 0,1 mSv godišnje može biti premašena čak i kada ukupna alfa i beta aktivnost ne prelazi preporučene skrining vrednosti. Ovo se može desiti kada su prisutni radionuklidi koji značajno doprinose ukupnoj dozi, poput ^{226}Ra i ^{210}Po kao alfa emitera, odnosno ^{228}Ra i ^{210}Pb kao beta emitera (WHO, 2018).

Na osnovu kriterijuma individualne doze, SZO (Svetska zdravstvena organizacija) je definisala nivoe koncentracija aktivnosti za veći broj radionuklida prirodnog i veštačkog porekla. Ako je u vodi prisutno više radionuklida, pojedinačni doprinosi dozi moraju se sabrati kako bi se procenilo da li je ukupni doprinos veći od kriterijuma individualne doze. Pri tome treba naglasiti da su smernice konzervativne vrednosti i da se ne smeju tumačiti kao zakonske granice. Njihovo prekoračenje predstavlja razlog za dodatno ispitivanje, a ne neposredan dokaz da je voda zdravstveno neispravna (WHO, 2022).

Tabela 2.1. Smernice SZO za radionuklide u vodi za piće. Prilagođeno prema (IAEA, 2016)

Radionuklid	Vrednosti (Bq/l)
^3H	10 000
^{14}C	100
^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{238}U	10
^{226}Ra , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{232}Th , ^{234}U , ^{239}Pu , ^{241}Am	1
^{210}Pb , ^{210}Po , ^{228}Ra	0,1

Kalijum ^{40}K nije uključen u ovu tabelu, jer se javlja u prirodno stalnom odnosu sa stabilnim kalijumom, koji je esencijalan element i čiji se sadržaj u ljudskom organizmu reguliše metaboličkim procesima. Takođe je važno naglasiti da ^3H i ^{131}I nisu pouzdano obuhvaćeni standardnim merenjima ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti, pa su za njih potrebne posebne analize samo ukoliko postoji razlog da se pretpostavi njihovo prisustvo. Uranijum je uključen u radiološke smernice ali se često u praksi kontroliše i zbog svoje hemijske toksičnosti (WHO, 2022).

2.4.2 Međunarodni regulatorni okvir i voda namenjena ljudskoj potrošnji

U međunarodnom regulatornom okviru, pitanje radionuklida u vodi za piće razmatra se kroz povezane uloge više organizacija. SZO ima vodeću ulogu u oblikovanju zdravstveno zasnovanih smernica za kvalitet vode i predstavlja autoritativan izvor informacija o opasnostima koje mogu biti prisutne u ciklusu vode, uključujući i radioaktivnost (WHO, 2013, 2022). IAEA razvija međunarodne standarde bezbednosti za zaštitu ljudi i životne sredine od štetnih efekata jonizujućeg zračenja. ICRP (*International Commission on Radiological Protection*) daje osnovne preporuke i kvantitativne osnove sistema radiološke zaštite, uključujući upravljanje koncentracijama aktivnosti radionuklida u vodi za piće (IAEA, 2014; ICRP, 2007).

U evropskom regulatornom prostoru bitan značaj ima Direktiva Saveta 2013/51/Euratom. Ova direktiva daje okvir za kontrolu radioaktivnosti u vodi namenjenoj ljudskoj potrošnji i za procenu doze koja može nastati konzumiranjem različitih oblika vode za piće. Direktiva se primenjuje na vodu iz javnog snabdevanja, kao i na vodu u bocama ili posudama namenjenu ljudskoj potrošnji. Ne odnosi se na prirodne mineralne vode i male privatne izvore. Ona obuhvata radionuklide prirodnog i veštačkog porekla i propisuje opšta načela monitoringa, uključujući učestalost uzorkovanja, analitičke metode i merne postupke. Posebno su definisane vrednosti za radon, tricijum i tzv. indikativnu dozu, koja obuhvata veći broj drugih radionuklida (Council of the European Union, 2013). U ranijem evropskom regulatornom okviru, Direktiva 98/83/EC za vodu namenjenu ljudskoj potrošnji propisivala je parametarske vrednosti od 100 Bq/l za tricijum i 0,1 mSv/god za ukupnu indikativnu dozu. Potrebno je naglasiti da se u procenu ukupne indikativne doze nisu uključivali tricijum, ^{40}K , ^{14}C , ^{222}Rn i njegovi potomci. Kasniji razvoj evropske regulative dodatno je naglasio potrebu za jasnijim praćenjem radona, učestalošću uzorkovanja, metodama merenja i zahtevima u pogledu granica detekcije za relevantne radionuklide (Nuccetelli et al., 2012; Council of the European Union, 2013).

Važno je naglasiti da ovakve vrednosti imaju indikativnu funkciju, a ne karakter apsolutnih granica. Njihovo prekoračenje ne treba automatski tumačiti kao neposredan zdravstveni rizik, već kao osnov za detaljnije ispitivanje konkretne situacije. Ukoliko se dodatnom analizom potvrdi potreba za merama, mogu se razmatrati remedijacija, promena izvora, dodatni tretman vode ili obaveštavanje javnosti. Ovaj princip je u skladu sa pristupom SZO, prema kojem referentne vrednosti smernica služe kao okidač za dalju procenu, a ne kao jednostavna granica između „bezbedne” i „nebezbedne” vode (WHO, 2022).

2.4.3 Nacionalni regulatorni okvir za radiološki kvalitet vode za piće u Republici Srbiji

Radiološki kvalitet vode za piće u Republici Srbiji uređen je kroz opšti sistem kontrole ispravnosti vode i kroz posebne propise koji definišu granice sadržaja radionuklida.

Prema važećem regulatornom pristupu, početna procena radiološkog kvaliteta vode zasniva se na merenju ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti. Ako je ukupna alfa aktivnost manja od 0,1 Bq/l, a ukupna beta aktivnost manja od 1,0 Bq/l, pretpostavlja se da je indikativna doza manja od 0,1 mSv godišnje. U tom slučaju, dodatna radiološka ispitivanja najčešće nisu potrebna. Međutim,

ukoliko su ove vrednosti prekoračene, potrebno je izvršiti identifikaciju i određivanje sadržaja pojedinačnih radionuklida. Pri tome, prekoračenje ukupne alfa ili beta aktivnosti ne znači automatski da voda nije pogodna za ljudsku upotrebu, već predstavlja osnov za dodatnu radionuklid-specifičnu analizu (Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, 2019; Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće..., 2018).

Tabela 2.2. Regulatorni kriterijumi za procenu radiološkog kvaliteta vode za piće u Republici Srbiji. Prilagođeno prema: Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće (2019) i Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće... (2018).

Parametar	Vrednost	Regulatorno značenje
Ukupna alfa aktivnost	0,1 Bq/l	Skrining vrednost za alfa-emitere
Ukupna beta aktivnost	1,0 Bq/l	Skrining vrednost za beta-emitere
Radon	100 Bq/l	Parametarska vrednost za vodu za piće
Tricijum	100 Bq/l	Parametarska vrednost i indikator mogućeg prisustva drugih veštačkih radionuklida
Indikativna doza	0,10 mSv/god	Dozni kriterijum za ingestiju vode

Bitan značaj za radiološku procenu ima koncept izvedenih koncentracija radionuklida u vodi za piće. One se računaju na osnovu granične vrednosti efektivne doze za pojedinca iz stanovništva od 0,1 mSv/god, prosečnog godišnjeg unosa vode od 730 l i doznih koeficijenata za ingestiju. Na taj način se izmerene koncentracije aktivnosti pojedinačnih radionuklida mogu povezati sa potencijalnim dozimetrijskim značajem (Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće..., 2018).

Tabela 2.3. Izvedene koncentracije odabranih radionuklida u vodi za piće prema regulatornom okviru Republike Srbije. Prilagođeno prema: Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće... (2018).

Radionuklid	Izvedena koncentracija u vodi za piće (Bq/l)	Poreklo
²³⁸ U	3,0	Prirodni radionuklid
²³⁴ U	2,8	Prirodni radionuklid
²²⁶ Ra	0,5	Prirodni radionuklid
²²⁸ Ra	0,2	Prirodni radionuklid
²¹⁰ Pb	0,2	Prirodni radionuklid
²¹⁰ Po	0,1	Prirodni radionuklid
¹³⁴ Cs	7,2	Veštački radionuklid
⁶⁰ Co	40	Veštački radionuklid
¹³⁷ Cs	11	Veštački radionuklid
¹³¹ I	6,2	Veštački radionuklid

Za izotope uranijuma je važno naglasiti da su navedene vrednosti izvedene na osnovu radiološkog kriterijuma, odnosno doprinosa efektivnoj dozi ingestijom, dok hemijska toksičnost uranijuma nije obuhvaćena ovim proračunom.

2.4.4 Nacionalni regulatorni okvir za radiološki kvalitet vode za piće u Bosni i Hercegovini

Radiološki kvalitet vode za piće u Bosni i Hercegovini uređen je kroz opšti zakonodavni okvir zaštite od jonizujućeg zračenja, propise o zdravstvenoj ispravnosti vode, granicama sadržaja radionuklida i sistematskom monitoringu radioaktivnosti u životnoj sredini. Zakon o radijacionoj i nuklearnoj sigurnosti u Bosni i Hercegovini uređuje sistem kontrole izvora jonizujućeg zračenja, kao i zaštitu ljudi i životne sredine od njegovih štetnih efekata (Zakon o radijacijskoj i nuklearnoj sigurnosti u Bosni i Hercegovini, 2007).

Voda za piće obuhvata svaku neprerađenu ili prerađenu vodu namenjenu za piće, kuvanje, pripremu hrane ili drugu upotrebu u domaćinstvu, bez obzira na njeno poreklo i način distribucije. Pravilnik obuhvata i vodu koja se koristi u subjektima u poslovanju s hranom za proizvodnju, preradu, konzerviranje ili prodaju proizvoda namenjenih ljudskoj upotrebi (Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, 2010).

Bitan dokument za radiološku procenu predstavlja Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u hrani, hrani za životinje, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet. Ovim pravilnikom propisane su izvedene koncentracije radionuklida u vodi za piće. Za njihovo izračunavanje uzima se granična vrednost efektivne doze za pojedinca iz stanovništva od 0,1 mSv/god i prosečan godišnji unos vode za piće od 730 l. Doprinos efektivnoj dozi koji potiče od unosa tricijuma ^3H , kalijuma ^{40}K , radona ^{222}Rn , torona ^{220}Rn i radonovih potomaka vodom za piće nije uračunat u graničnu vrednost efektivne doze od 0,1 mSv/god (Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida..., 2014).

Tabela 2.4. Regulatorni kriterijumi za procenu radioaktivnosti vode za piće u Bosni i Hercegovini. Prilagođeno prema: Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida... (2014).

Parametar	Vrednost	Regulatorno značenje
Tricijum, ^3H	100 Bq/l	Granična vrednost aktivnosti u vodi za piće
Ukupna alfa aktivnost	0,5 Bq/l	Granična vrednost ukupne aktivnosti alfa nestabilnih radionuklida
Ukupna beta aktivnost	1 Bq/l	Granična vrednost ukupne aktivnosti beta nestabilnih radionuklida
Granična vrednost efektivne doze	0,1 mSv/god	Osnova za izračunavanje izvedenih koncentracija radionuklida u vodi za piće

Ako je izmerena vrednost ukupne aktivnosti alfa nestabilnih radionuklida ili ukupne aktivnosti beta nestabilnih radionuklida u vodi za piće iznad navedenih vrednosti, neophodna je identifikacija i određivanje sadržaja pojedinačnih radionuklida. Voda za piće se ne može zabraniti za upotrebu samo na osnovu izmerenih vrednosti ukupne aktivnosti alfa ili beta nestabilnih radionuklida ukoliko nije određen sadržaj pojedinačnih radionuklida (Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida..., 2014).

U aneksu pravilnika navedene su izvedene koncentracije pojedinačnih radionuklida u vodi za piće. Ove vrednosti predstavljaju regulatorno izvedene kriterijume za procenu usklađenosti rezultata merenja sa doznim kriterijumom i ne treba ih tumačiti kao tipične prirodne koncentracije radionuklida u vodama.

Tabela 2.5. Izvedene koncentracije pojedinačnih radionuklida u vodi za piće prema regulatornom okviru Bosne i Hercegovine. Prilagođeno prema: Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida... (2014).

Radionuklid	Izvedena koncentracija u vodi za piće (Bq/l)
¹⁴ C	230
⁶⁰ Co	40
⁹⁰ Sr	4,9
¹³¹ I	6,2
¹³⁴ Cs	7,2
¹³⁷ Cs	10
²¹⁰ Pb	0,20
²²⁴ Ra	0,21
²²⁶ Ra	0,49
²²⁸ Ra	0,20
²³² Th	0,59
²³⁵ U	2,9
²³⁸ U	3,0
²³⁹ Pu	0,55
²⁴¹ Am	0,68

Sistematsko ispitivanje radioaktivnosti u životnoj sredini dodatno je uređeno Pravilnikom o monitoringu radioaktivnosti u okolišu. Ovim pravilnikom uređuju se način i uslovi sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u Bosni i Hercegovini. Monitoring se izvodi tako da se uzmu u obzir svi mogući putevi izlaganja stanovništva jonizujućem zračenju: spoljašnje ozračivanje, inhalacija i ingestija. U okviru monitoringa prate se radionuklidi koji značajno doprinose efektivnoj dozi, sa ciljem procene nivoa i kontrole izlaganja stanovništva jonizujućem zračenju (Pravilnik o monitoringu radioaktivnosti u okolišu, 2014).

Prema pravilniku o monitoringu, aktivnost radionuklida određuje se u uzorcima vazduha, padavina, površinskih voda, vode za piće, hrane, stočne hrane i tla. Za vodu za piće propisano je određivanje ukupne aktivnosti emitira alfa zračenja, ukupne aktivnosti emitira beta zračenja i aktivnosti tricijuma merenjem na tečnom scintilacionom ili proporcionalnom brojaču. Aktivnost ⁹⁰Sr u uzorcima vode za piće određuje se merenjem aktivnosti beta zračenja nakon radiohemijskog izdvajanja. Za radionuklide emitere gama zračenja koriste se uređaji čije su granice detekcije 30

puta niže od propisanih granica sadržaja radionuklida u vodi za piće (Pravilnik o monitoringu radioaktivnosti u okolišu, 2014).

Izmenama *Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće* iz 2017. godine dodatno je uređen sistem praćenja vode namenjene za ljudsku potrošnju. Programi praćenja služe za proveru efikasnosti mera kontrole rizika u celom sistemu snabdevanja vodom i za obezbeđivanje podataka o kvalitetu vode namenjene ljudskoj upotrebi (Pravilnik o izmenama *Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće*, 2017).

2.4.5 Monitoring, izbor radionuklida i analitički pristup

U planiranju monitoringa radioaktivnosti u vodi važno je razlikovati dva nivoa ispitivanja. Prvi nivo čini skrining, koji obuhvata ukupnu alfa aktivnost, ukupnu beta aktivnost i tricijum samo u situacijama kada postoji mogućnost njegovog antropogenog izvora u slivu ili akviferu. Drugi nivo čine detaljna ispitivanja pojedinačnih radionuklida, koja uključuju izotope uranijuma, izotope radijuma, torijumove izotope i veštačke radionuklide kao što su gama-emiteri, ^{90}Sr i izotopi plutonijuma. Ovakva podela je metodološki važna, jer sprečava nepotrebno opterećivanje monitoringa složenim analizama kada za njih ne postoji naučno ili regulatorno opravdanje (Nuccetelli et al., 2012). Kada se ispituju prirodni radionuklidi, u radu (Nuccetelli et al., 2012) izdvajaju izotope uranijuma, prvenstveno ^{238}U i ^{234}U , jer oni zajedno sa izotopima radijuma često daju glavni doprinos prirodnoj radioaktivnosti vode. Radijum ^{226}Ra i radijum ^{228}Ra zahtevaju pažnju zbog radiotoksičnosti, dok se torijumovi izotopi obično određuju samo kada postoje geološki razlozi za pretpostavku da su u slivu prisutne stene bogate torijumom. Veštački radionuklidi se ciljano ispituju u područjima sa poznatim ili mogućim antropogenim izvorima kontaminacije, pri čemu izbor metode mora obezbediti dovoljnu analitičku osetljivost.

Za izbor analitičkih metoda posebno je važno obezbediti granice detekcije koje su dovoljno niske u odnosu na referentne vrednosti smernica. Metode treba da omoguće merenje koncentracija jednakih ili nižih od približno jedne desetine referentne vrednosti. Za pojedine radionuklide kao pogodne metode navode se alfa spektrometrija, gama spektrometrija, emanometrija, ukupno alfa/beta brojanje i tačna scintilaciona spektrometrija. LSC navodi kao pogodna metoda za tricijum, ^{14}C , ukupnu alfa/beta aktivnost, pojedine izotope uranijuma, ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{210}Pb i ^{222}Rn , u zavisnosti od pripreme uzorka i cilja analize (Nuccetelli et al., 2012).

2.5 Doprinos vode za piće ukupnoj dozi

Doprinos prirodnih radionuklida

UNSCEAR je razmatrao dostupne podatke o dozama koje potiču od ingestije prirodnih radionuklida iz hrane i vode. Iako se u tim procenama razmatra ukupna ishrana, za ovu disertaciju je posebno važan podatak da je doprinos vode za piće ukupnoj dozi relativno mali, ali ne i zanemarljiv u specifičnim lokalnim uslovima (UNSCEAR, 2008).

Kada se referentne koncentracije aktivnosti radionuklida iz uranijumovog i torijumovog niza povežu sa uobičajenim stopama unosa hrane i vode, procenjene godišnje individualne doze iznose

oko 0,26 mSv za odojčad, 0,20 mSv za decu i 0,11 mSv za odrasle. Uzrasno ponderisana srednja vrednost iznosi približno 0,14 mSv, što pokazuje da doprinos ovih radionuklida zavisi od starosti i načina ishrane. Najveći deo ove doze potiče iz hrane, dok voda za piće doprinosi približno 6% ukupne doze iz ove komponente izloženosti. Godišnja individualna doza koja potiče samo od vode za piće iznosi približno 0,01 mSv, što je oko deset puta manje od kriterijuma SZO od 0,1 mSv godišnje. Najveći doprinos ovoj dozi daju ^{210}Po , ^{210}Pb i, u manjoj meri, ^{228}Ra (UNSCEAR, 2008; WHO, 2022).

Tabela 2.6. Godišnje efektivne doze od radionuklida iz uranijumovog i torijumovog niza u hrani i vodi za piće. Prilagođene prema (IAEA, 2016)

Izvor doze	Odojčad	Deca	Odrasli	Uzrasno ponderisana vrednost
Ukupna ishrana, hrana + voda (ED_{fdw}), mSv	0,26	0,20	0,11	0,14
Voda za piće (ED_{dw}), mSv	0,012	0,012	0,007	0,009
Relativni doprinos vode za piće ukupnoj dozi iz hrane i vode (ED_{dw}/ED_{fdw})	4,8%	6,1%	6,1%	6%

ED_{fdw} označava efektivnu dozu iz hrane i vode za piće zajedno (food and drinking-water), dok ED_{dw} označava efektivnu dozu samo iz vode za piće (drinking-water). Odnos ED_{dw}/ED_{fdw} predstavlja relativni doprinos vode za piće ukupnoj dozi iz hrane i vode zajedno.

Efektivna doza prikazana u tabeli odnosi se na dozu koja potiče od jednogodišnjeg unosa.

Kalijum

Kalijum je ključni element u regulaciji brojnih funkcija organizma, a njegov sadržaj u telu održava se metaboličkom regulacijom. Prirodni kalijum sadrži oko 0,012% ^{40}K po masi. Sadržaj ^{40}K u organizmu reguliše se prirodno. UNSCEAR procenjuje da je godišnja efektivna doza zbog prisustva ^{40}K u telu približno 0,165 mSv za odrasle i 0,185 mSv za decu (UNSCEAR, 2008; Codex Alimentarius Commission, 2025). Iz tog razloga, nad dozom od ^{40}K iz ishrane ne može se sprovesti kontrola, što je i razlog zbog kojeg SZO ne daje posebanu referentnu vrednost za ovaj radionuklid u vodi za piće. Ovaj princip je važan za tumačenje rezultata ukupne beta aktivnosti. U praksi to znači da se povećana ukupna beta aktivnost u vodi ne sme automatski pripisati radiološki relevantnim kontaminantima dok se ne proceni udeo ^{40}K . Ovo je naročito važno kod voda sa povećanim sadržajem rastvorenih mineralnih materija, jer hemijski sastav vode može uticati na interpretaciju beta aktivnosti. Zbog toga se radiološki skrining mora kombinovati sa osnovnim hemijskim podacima o uzorku, posebno kada se ispituju prirodne i industrijske vode različite mineralizacije (UNSCEAR, 2008; WHO, 2022). U radu (Nuccetelli et al., 2012) navode da ^{40}K prati stabilni kalijum u fiksnom odnosu, pri čemu 1 g stabilnog kalijuma odgovara aktivnosti od približno 31,3 Bq ^{40}K .

Doprinos veštačkih radionuklida

U redovnim okolnostima radionuklidi iz autorizovanih ispuštanja mogu biti značajni uglavnom u blizini postrojenja iz kojeg potiču, dok se nakon nuklearnog ili radiološkog akcidenta mogu rasprostraniti na znatno širem prostoru (IAEA, 2014).

Kada je reč o vodi, iskustva nakon nuklearnih akcidenata pokazuju da se stanje u vodenim sistemima mora procenjivati dinamički. Nakon Černobilja, početne koncentracije radionuklida u nekim rečnim vodama bile su relativno visoke zbog direktnog taloženja na površinu vode i spiranja radionuklida sa slivnog područja. Međutim, tokom prvih nedelja koncentracije u rekama brzo su opadale usled fizičkog raspada kratkoživećih radionuklida i vezivanja radionuklida za zemljište i dno. U dužem vremenskom periodu značajniji postaju dugovečni radionuklidi, posebno ^{137}Cs i ^{90}Sr , čije ponašanje zavisi od hidroloških uslova, sedimentacije, resuspenzije i poplavnih događaja (UNSCEAR, 2008; IAEA, 2014).

Razlika između otvorenih i zatvorenih vodenih sistema takođe je važna za tumačenje rezultata. U jezerima i rezervoarima sa izraženim dotokom i otokom vode koncentracije radionuklida se obično smanjuju brže nego u zatvorenim ili slabo protočnim sistemima.

Veštački radionuklidi u vodi su povezani sa atmosferskim taloženjem nakon nuklearnih eksplozija ili sa ispuštanjima iz istraživačkih i nuklearnih objekata. Posebno se ističe tricijum kao radionuklid koji ima i prirodno kosmogeno i antropogeno poreklo. U prirodi se javlja kao tricijumska voda i može dospeti u akvifere. Njegova koncentracija vremenom se smanjuje zbog relativno kratkog perioda poluraspada od oko 13 godina. Tricijum ima nisku radiotoksičnost, ali je njegovo određivanje značajno kada u slivu postoje mogući antropogeni izvori (Nuccetelli et al., 2012).

3 URANIJUM

3.1 Fizičko–hemijska svojstva uranijuma

Uranijum je težak element iz serije aktinoida, atomskog broja 92. U elementarnom stanju javlja se kao srebrnobeli blago paramagnetičan metal, veoma velike gustine. Gustina uranijuma iznosi približno 19 g/cm^3 , što je oko dva puta više od gustine olova, dok mu je tačka topljenja 1132°C . Uranijum ima važno mesto u istoriji nauke, jer je upravo kod ovog elementa Henri Becquerel 1896. godine prvi put uočio pojavu radioaktivnosti (Mkandawire, 2013).

3.1.1 Izotopski sastav prirodnog uranijuma

Prirodni uranijum uglavnom čine tri izotopa: ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U . Njihova osnovna nuklearna svojstva, uključujući vreme poluraspada, prirodnu zastupljenost i glavne energije alfa-čestica, prikazana su u tabeli 3.1. Najzastupljeniji izotop je ^{238}U , koji čini više od 99% ukupne mase prirodnog uranijuma i pripada primordijalnim, dugovečnim radionuklidima. Izotop ^{235}U je znatno manje zastupljen, ali ima značaj zbog svoje fisibilnosti i primene u nuklearnoj energetici. Oba izotopa se raspadaju kroz zasebne radioaktivne nizove koji se završavaju stabilnim izotopima olova (Parrington et al., 1996).

Tabela 3.1. Nuklearna svojstva prirodnog uranijuma. Podaci su preuzeti i prilagođeni prema (IAEA, 2023).

Karakteristika	^{234}U	^{235}U	^{238}U
Vreme poluraspada nuklida (godina)	$2,46 \times 10^5$	$7,04 \times 10^8$	$4,47 \times 10^9$
Prirodna zastupljenost (mas. %)	0,0055	0,720	99,2745
Glavni način emisije	alfa	alfa	alfa
Glavne energije alfa-čestica (MeV)	4,776; 4,725	4,395; 4,365	4,197; 4,147

Izotop ^{234}U je takođe prirodni izotop uranijuma, ali za razliku od ^{238}U i ^{235}U nije primordijalni radionuklid u istom smislu, već nastaje kao član radioaktivnog niza ^{238}U . U dugotrajno neporemećenim geološkim sistemima očekuje se približna sekularna radioaktivna ravnoteža između roditeljskog izotopa ^{238}U i njegovog potomka ^{234}U , tako da je odnos njihovih aktivnosti približno jednak jedinici. Međutim, u prirodnim vodama, naročito podzemnim, ovaj odnos može značajno odstupati od ravnoteže, jer se ^{234}U često lakše oslobađa iz mineralne faze i prelazi u vodu sredinu (Porcelli & Swarzenski, 2003).

Pored navedenih glavnih izotopa, u prirodi se mogu javiti i tragovi ^{236}U . Njegove najveće prirodne vrednosti povezane su sa nuklearnim reakcijama u bogatim uranijumskim ležištima, gde su zabeleženi maseni odnosi $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ reda veličine oko 10^{-10} (Hotchkis et al., 2000). Ipak, prisustvo ^{236}U u životnoj sredini najčešće se razmatra i u kontekstu antropogenih izvora.

Poseban značaj u nuklearnoj energetici ima izotop ^{235}U , jer predstavlja izotop koji se koristi kao izvor energije u nuklearnim reaktorima, ali i u nuklearnom oružju. Većina nuklearnih

energetskih reaktora koristi uranijum kod kojeg je sadržaj ^{235}U povećan na približno 3–4%. Ovaj postupak poznat je kao obogaćivanje uranijuma. Budući da se većina procesa obogaćivanja zasniva na razlikama u masi između izotopa, tokom obogaćivanja se obično povećava i udeo ^{234}U . Uranijum koji preostaje nakon izdvajanja obogaćene frakcije naziva se osiromašeni uranijum i najčešće sadrži oko 99,8% ^{238}U , 0,2% ^{235}U i 0,0006% ^{234}U , izraženo po masi. Iako je osiromašen u odnosu na ^{235}U , ovaj materijal i dalje zadržava približno 60% radioaktivnosti prirodnog uranijuma, posmatrano na masenoj osnovi (Nuclear Regulatory Commission, 2001).

Odnos $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ u prirodnim uzorcima uglavnom je veoma ujednačen, nezavisno od sredine iz koje uzorci potiču. Ipak, tokom geološkog vremena ovaj odnos se postepeno menja, pre svega zbog kraćeg vremena poluraspada izotopa ^{235}U u odnosu na ^{238}U . Za razliku od toga, odnos aktivnosti $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ može pokazivati znatno veće prirodne varijacije, naročito u podzemnim vodama. Osnovni razlog za ovu neravnotežu povezuje se sa alfa-raspadom ^{238}U (efekat uzmarka) i različitim stepenom oslobađanja ^{234}U u odnosu na ^{238}U . Smatra se da ^{234}U može biti preferencijalno oslobođen iz oštećenih mesta u mineralnoj rešetki ili da njegov prethodnik, ^{234}Th , može dospeti u okolnu sredinu usled efekta uzmarka nakon alfa-raspada. Iako oba procesa mogu doprineti narušavanju ravnoteže, njihov relativni značaj u prirodnim sistemima nije uvek moguće jasno razdvojiti (Andersen et al., 2009; Smedley & Kinniburgh, 2023).

Na izotopski sastav uranijuma u životnoj sredini mogu uticati i ljudske aktivnosti. One su dovele do oslobađanja dodatnih izotopa uranijuma, kao što su ^{233}U i ^{236}U , ali i do poremećaja prirodnih izotopskih odnosa. Osiromašeni uranijum može dospeti u životnu sredinu usled upotrebe u protivoklopnoj municiji, ali i iz drugih izvora, uključujući avionske nesreće, budući da se zbog velike gustine koristi u avionskoj industriji (Nuclear Regulatory Commission, 2001). Izotop ^{236}U nastaje i u nuklearnom gorivu, prvenstveno zahvatom neutrona na ^{235}U , pa odlaganje nuklearnog otpada ili akcidentna ispuštanja iz nuklearnih postrojenja mogu dovesti do odstupanja od prirodne zastupljenosti ovog izotopa u uzorcima životne sredine. Međutim, najznačajniji globalni izvor ^{236}U u životnoj sredini povezuje se sa reakcijama brzih neutrona sa ^{238}U tokom detonacija termonuklearnog oružja (Hotchkis et al., 2000).

3.1.2 Oksidaciona stanja, mineralni oblici i mobilnost uranijuma

U prirodi se uranijum može javiti u više oksidacionih stanja, odnosno valenci: +3, +4, +5 i +6, pri čemu su sa geohemijskog i ekološkog stanovišta najznačajnija stanja +4 i +6. Oksidaciono stanje +4 karakteristično je za redukovani oblik uranijuma i često je prisutno u rudnim ležištima u obliku stabilnog oksida uraninita, UO_2 . Pored uraninita, važni primarni minerali U(IV) su i kofinit $\text{U}(\text{SiO}_4)_{1-x}(\text{OH})_{4x}$ i branerit UTi_2O_6 . Ovi minerali se najčešće javljaju u magmatskim, hidrotermalnim i sedimentnim sredinama, a zbog stabilnih veza U(IV) sa kiseoničnim i silikatnim strukturama uglavnom su slabo rastvorni. Zbog toga U(IV) mineralne faze predstavljaju važan čvrsti rezervoar uranijuma u stenama i sedimentima, ali ne moraju nužno biti i neposredno mobilan izvor uranijuma u vodi (Smedley & Kinniburgh, 2023).

Nasuprot tome, oksidaciono stanje +6 karakteristično je za oksidovane uslove, pri čemu se uranijum javlja u obliku mobilnih jona i kompleksa, kao što su uranil-jon, UO_2^{2+} , uranil-hidroksilni kompleks, UO_2OH^+ , kao i u pojedinim mineralima koji sadrže uranijum (De Vivo et al., 1984; Hinck et al., 2010; IAEA, 2023). Minerali U(VI) brojniji su od minerala U(IV) i uglavnom nastaju kao sekundarni produkti alteracije, raspadanja i oksidacije primarnih uranijumskih minerala. U ovu grupu spadaju hidratizirani uranil-fosfati, silikati, vanadati, karbonati, arsenati i molibdati, kao što su autunit, uranofan, karnotit, tijuamunit, libigit i raterfordin. Njihovo prisustvo često ukazuje na oksidacione uslove i na procese preraspodele uranijuma između mineralne matrice i vodene faze (Smedley & Kinniburgh, 2023).

Mobilnost uranijuma u prirodnim sistemima ne zavisi samo od rastvorljivosti pojedinačnih jedinjenja, već i od mineralne faze u kojoj se uranijum nalazi. Različite mineralne faze imaju različitu sposobnost oslobađanja uranijuma u vodenu sredinu (Smedley & Kinniburgh, 2023). Pregled odabranih jedinjenja uranijuma i njihovih osnovnih fizičko-hemijskih svojstava prikazan je u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Odabrana jedinjenja uranijuma i njihova osnovna fizičko-hemijska svojstva (WHO, 2012)

Jedinjenje	Molekulska formula	CAS broj	Tačka topljenja (°C)	Tačka ključanja (°C)	Gustina na 20 °C (g/cm ³)	Rastvorljivost u vodi (g/l)
Uranijum	U	7440-61-1	1132	3818	19,0	Nerastvoran
Uranil-etanoat	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{U}$	541-09-3	110	275 (razlaže se)	2,9	76,94
Uranil-hlorid	$\text{Cl}_2\text{O}_2\text{U}$	7791-26-6	578 (razlaže se)	—	—	3200
Uranil-nitrat	$\text{N}_2\text{O}_8\text{U}$	36478-76-9	60,2	118	2,8	Rastvorljiv
Uranijum-dioksid	UO_2	1344-57-6	2878	—	10,96	Nerastvoran

Hemijska specijacija uranijuma izrazito zavisi od redoks-potencijala, pH vrednosti, prisustva karbonata, fosfata, organskih materija i mineralnih površina sposobnih za sorpciju (De Vivo et al., 1984; Hinck et al., 2010). Zbog toga se mobilnost uranijuma u vodama ne može posmatrati samo kroz ukupnu koncentraciju, već se mora razmatrati u odnosu na dominantne hemijske oblike u datim hidrogeohemijskim uslovima. U radu (Smedley & Kinniburgh, 2023) posebno ističu da se U(VI) u mineralnoj sredini snažno povezuje sa fosfatima, oksidima gvožđa i glinenim mineralima. Ove faze imaju dvostruku ulogu: s jedne strane, mogu zadržavati uranijum sorpcijom ili ugradnjom u mineralnu strukturu, a s druge strane, promene hidrogeohemijskih uslova mogu dovesti do njegovog naknadnog oslobađanja.

Pored pojedinačnih jedinjenja uranijuma, za razumevanje njegovog ponašanja u prirodnim vodama je važno poznavati mineralne faze u kojima se uranijum nalazi u stenama, sedimentima i zemljištu. Uranijum može formirati veliki broj primarnih i sekundarnih minerala, pri čemu je

redoks stanje sredine jedan od ključnih faktora koji kontroliše njihovo formiranje. Primarni U(IV) minerali, kao što su uraninit, kofinit i branerit, uglavnom su slabo rastvorni i predstavljaju stabilnije rezervoare uranijuma u redukcionim ili hidrotermalnim uslovima. Sekundarni U(VI) minerali nastaju u zonama oksidacije i alteracije primarnih uranijumskih faza. Oni su važni za razumevanje oslobađanja, transporta i ponovnog taloženja uranijuma u hidrogeohemijskim sistemima (Smedley & Kinniburgh, 2023).

3.2 Rasprostranjenost i geohemijsko ponašanje uranijuma

Uranijum je prirodno prisutan u različitim delovima Zemljine kore, a ekonomski značajna ležišta formirana su u brojnim državama i u veoma različitim geološkim sredinama, uključujući magmatske, metamorfne i sedimentne stenske komplekse. U životnoj sredini javlja se u različitim geološkim, hidrološkim i biološkim sistemima. Raspodela uranijuma u prirodi nije ravnomerna. Ona zavisi od sastava stena i zemljišta, geohemijskih uslova i procesa kao što su rastvaranje, transport i taloženje. Zbog toga se koncentracije uranijuma mogu znatno razlikovati između pojedinih medijuma, ali i unutar istog tipa uzorka.

Pri razmatranju prisustva uranijuma u životnoj sredini važno je imati u vidu njegovu dvojaku prirodu. Sa jedne strane, uranijum je radioaktivni element i njegovo prisustvo može se izražavati preko aktivnosti radionuklida, najčešće u jedinicama Bq/kg ili Bq/l. Sa druge strane, zbog izražene hemijske toksičnosti, naročito u odnosu na bubrege, koncentracije uranijuma često se prikazuju i kao maseni sadržaj, na primer u ppm, mg/kg, mg/l ili µg/l. U literaturi se oba načina izražavanja koriste uporedo, u zavisnosti od cilja istraživanja, vrste uzorka i primenjene analitičke metode (Thorne & Wilson, 2015).

Kao što je prethodno navedeno, mobilnost uranijuma u prirodnim vodama najviše zavisi od odnosa između redukovanog U(IV) i oksidovanog U(VI) oblika. U redukcionim uslovima uranijum je uglavnom slabije pokretan, dok u oksidacionim uslovima U(VI), posebno u obliku uranil-kompleksa, pokazuje znatno veću rastvorljivost i sposobnost transporta kroz vodenu sredinu (Grenthe et al., 1992; Burns, 1999; IAEA, 2023). Tokom oksidacije i hemijske alteracije primarnih uranijumskih ruda nastaju sekundarne U(VI) mineralne faze, koje imaju poseban značaj za oslobađanje i redistribuciju uranijuma u zoni površinskog raspadanja i u kontaktu sa podzemnim vodama (Vandenhove et al., 2010).

Migracija uranijuma iz mineralizovanih zona prema biosferi u velikoj meri zavisi od kontakta sa podzemnim vodama i od intenziteta procesa površinskog raspadanja stena. Najveću osetljivost na izluživanje podzemnim vodama pokazuju peščari i druge propusne sedimentne stene. U manje propusnim stenama transport vode, a time i potencijalna mobilizacija uranijuma, odvija se duž ravni slojevitosti i kroz strukturne diskontinuitete, kao što su pukotine i rasedi (Canadian Council of Ministers of the Environment [CCME], 2007).

Sadržaj uranijuma u uobičajenim tipovima stena kreće se od 0,5 do 4,7 mg/kg, dok prosečna zastupljenost u Zemljinoj kori iznosi približno 2,7 mg/kg (Vandenhove et al., 2010). Generalno, bazne stene sadrže niže koncentracije uranijuma, dok su veće koncentracije karakterističnije za

kisele stene. Povišeni sadržaji uranijuma često se vezuju za granitoidne i kisele vulkanske stene, jer se uranijum tokom magmatske diferencijacije ponaša kao inkompatibilan element i koncentriše u kasnijim fazama kristalizacije, najčešće u akcesornim mineralima kao što su cirkon, apatit, monacit, alanit i uraninit (Cinelli et al., 2019). Pored toga, uranijum se može nalaziti i u fosfatnim stenama, lignitu i monacitnim pescima. Uranijum i njegovi proizvodi raspada, od kojih je većina takođe radioaktivna, predstavljaju važan doprinos prirodnom pozadinskom zračenju u životnoj sredini (IAEA, 2023).

U zemljištu se uranijum javlja u nekoliko oblika: može biti adsorbovan na mineralne i organske komponente, vezan za organsku materiju ili prisutan u obliku precipitata. Njegovo zadržavanje u zemljišnom sistemu posledica je različitih fizičko-hemijskih procesa, pre svega adsorpcije, hemisorpcije i jonske izmene. Zemljište je sekundarni rezervoar prirodnih radionuklida, jer nastaje trošenjem matičnih stena, pri čemu pedogenetski procesi mogu dovesti do dodatne redistribucije, zadržavanja ili mobilizacije uranijuma (Cinelli et al., 2019). Pored abiotičkih procesa, za celovito razumevanje kruženja uranijuma značajno je i njegovo usvajanje u živom svetu, posebno u biljkama i drugim organizmima koji mogu učestvovati u njegovom prenosu kroz ekosistem.

Na mestima rudarskih aktivnosti ili mestima gde su se odvijale u prošlosti, može postojati čitav niz izvora uranijuma. Tu spadaju inženjerski objekti, površinski kopovi, okna i jame, odlagališta jalovine i jalovišta (OECD Nuclear Energy Agency, 2014). Takvi izvori mogu doprineti širenju uranijuma putem podzemnih voda, ali i transportom čestica različite granulacije, od finog peska do krupnijeg stenskog materijala. Ovaj materijal se može akumulirati u obliku nanosnih lepeza (*debris fans*) ili odrona (*talus deposits*).

Masene koncentracije uranijuma u matičnim stenama mogu varirati u širokom opsegu, od 0,1 do 1250 ppm, pri čemu se najviše vrednosti javljaju u crnim škriljcima i fosfatnim stenama. U većini uobičajenih stenskih tipova koncentracije su znatno niže i najčešće se kreću u opsegu od nekoliko ppm, što odgovara aktivnostima reda nekoliko desetina Bq/kg ^{238}U . Količina uranijuma u zemljištu u velikoj meri zavisi od njegovog sadržaja u matičnoj steni, a tipične vrednosti za pojedine tipove stena prikazane su u tabeli 3.3 (IAEA, 2023).

Tabela 3.3. Tipične koncentracije uranijuma u različitim tipovima stena (Gascoyne, 1992).

Tip stene	Masena koncentracija uranijuma (mg/kg)	Koncentracija aktivnosti ^{238}U (Bq/kg)
Graniti	2,2–6,1	27–75
Bazalt	0,1–1	1–12
Gnajs	2	25
Škriljac	2–5	25–62
Krečnjak	2	25
Crni škriljac	3–1250	37–15 000
Fosfatne stene	50–300	620–3700

Usporedni podaci za evropske države u tabeli 3.4 pokazuju da koncentracije ^{238}U u zemljištu imaju izraženu prostornu varijabilnost.

Tabela 3.4. Koncentracija ^{238}U u zemljištu pojedinih država Evrope (UNSCEAR, 2008; Šoštarić et al., 2021)

Region	Država	Koncentracija aktivnosti ^{238}U (Bq/kg)		Masena koncentracija ^{238}U (mg/kg)	
		Srednja vrednost	Opseg	Srednja vrednost	Opseg
Severna Evropa	Litvanija	16	3–30	1,3	0,2–2,4
	Norveška	50	—	4,0	—
Zapadna Evropa	Irska	37	8–120	3,0	0,6–9,6
	Švajcarska	40	10–150	3,2	0,8–12,1
Istočna Evropa	Bugarska	40	8–190	3,2	0,6–15,3
	Mađarska	29	12–66	2,3	1,0–5,3
	Poljska	26	5–120	2,1	0,4–9,6
	Rumunija	32	8–60	2,6	0,6–4,8
	Ruska Federacija	19	1–67	1,5	0,1–5,4
	Slovačka	32	15–130	2,6	1,2–10,5
Južna Evropa	Albanija	23	—	1,8	—
	Hrvatska	45	0–140	3,6	0–11,3
	Grčka	25	1–240	2,0	0,1–19,3
	Portugal	49	26–82	3,9	2,1–6,6
Medijana		35	17–60	2,8	1,4–4,8

Tabela 3.4 prikazuje koncentracije aktivnosti ^{238}U u zemljištima pojedinih evropskih država na osnovu podataka UNSCEAR-a. Uočava se da prosečne vrednosti značajno variraju među regionima, što odražava razlike u geološkom sastavu matičnih stena i tipu zemljišta. Najniže vrednosti zabeležene su u Litvaniji (16 Bq/kg, odnosno 1,3 mg/kg). U većini država srednje vrednosti se kreću u rasponu od 20 do 50 Bq/kg (2–4 mg/kg), što je u skladu sa globalnim prosekom navedenim u literaturi. Međutim, širi opsezi koncentracija (npr. 1–240 Bq/kg u Grčkoj) ukazuju na izraženu heterogenost zemljišta i lokalne uslove koji favorizuju akumulaciju uranijuma u površinskom sloju.

Globalna referentna vrednost za medijanu koncentracije ^{238}U u zemljištu je približno 35 Bq/kg, odnosno 2,8mg/kg. Ipak, postoje pojedine oblasti u svetu u kojima je prirodni raspon varijacija značajno premašen. Najpoznatiji primeri uključuju određene lokalitete u Azerbejdžanu, Ramsaru u Iranu i Republici Komi u Ruskoj Federaciji, gde su zabeležene koncentracije aktivnosti ^{238}U i do tri reda veličine više od globalnog proseka, što ukazuje na izrazitu heterogenost geoloških i geohemijskih uslova koji pogoduju akumulaciji urana.

3.3 Raspodela uranijuma u prirodnom okruženju

Uranijum u biljkama

Kopnene biljke uranijum uglavnom usvajaju putem korena iz zemljišta. Dodatni unos može nastati korišćenjem kontaminirane vode za navodnjavanje, bilo posrednim zagađenjem zemljišta ili direktnim taloženjem uranijuma na listovima. U određenim slučajevima, čestice zemljišta koje ostaju na biljkama predstavljaju dominantan izvor ukupne kontaminacije (IAEA, 2023). Biljke generalno pokazuju veliku varijabilnost u akumulaciji radionuklida, ali kod uranijuma takve oscilacije nisu izražene kao kod ^{137}Cs . Koncentracije u divljim vrstama, poput mahovina i trava, u proseku su više nego u poljoprivrednim kulturama. Najveće vrednosti u mahovinama (1,7–25,1 Bq/kg) registrovane su u Srbiji. U istraživanju sprovedenom na području Zlatibora analizirani su uzorci mahovina i pripadajućeg površinskog zemljišta sa 42 lokacije. Autori su pokazali da su mahovine pogodne kao bioindikator radionuklida zbog velike površine u odnosu na masu, široke rasprostranjenosti i sposobnosti da akumuliraju zagađujuće supstance, uključujući teške metale i radionuklide. (Dragović et al., 2010).

Uranijum se u biljkama raspoređuje veoma neujednačeno. Kod drvenastih vrsta najveće koncentracije se nalaze u korenu, zatim u lišću ili iglicama i granama, dok je najmanji sadržaj prisutan u belom i tvrdom drvetu. Odnos koncentracija radionuklida između korena i nadzemne biomase značajno varira i zavisi od biljne vrste. U zelenim delovima biljke (lišće, stabljike) koncentracije su u proseku jedan red veličine više nego u plodovima (IAEA, 2023). Koncentracije u vegetaciji menjaju se sezonski – letnji uzorci sadrže dva do tri puta više uranijuma od jesenjih. Generalno, starije biljke akumuliraju više uranijuma nego mlađe.

Prema nalazima iz literature, lišće biljaka akumulira više uranijuma od skladišnih organa poput lukovica, krtola, klipova, mahuna i semena (Sarić et al., 1995). Sadržaj uranijuma u fosfatnim đubrivima može biti povišen zbog visokog prirodnog sadržaja uranijuma u fosfatnim stenama koje se koriste za njihovu proizvodnju. Ipak, poređenja povrća iz konvencionalnih i organskih sistema poljoprivrede nisu pokazala značajne razlike u koncentracijama aktivnosti urana, što se objašnjava malim doprinosom đubrenja u odnosu na ukupne rezerve uranijuma u zemljištu (IAEA, 2023).

Uranijum u površinskim slatkim vodama i padavinama

Prisustvo uranijuma u površinskim slatkim vodama najvećim delom je posledica prirodnog kontakta vode sa stenama i zemljištem. U područjima gde su stene prirodno obogaćene uranijumom, naročito u zonama rudnih pojava i ležišta, prirodni geološki fon može biti znatno viši, a svaka dodatna rudarska ili tehnološka aktivnost može pojačati njegov prenos u vodene sisteme. Antropogeni doprinos najčešće je povezan sa eksploatacijom i preradom rude uranijuma. Uranijum u površinske vode može dospeti preko rudničkih i procesnih otpadnih voda, ispiranjem jalovinskog materijala, erozijom kontaminiranih površina, kao i atmosferskim transportom prašine koja se kasnije taloži ili ispira u vodotokove. Dodatni put unosa predstavljaju efluenti iz postrojenja za rafinaciju i konverziju uranijuma, uključujući rastvorljive i nerastvorljive oblike ovog elementa

koji mogu dospeti u vodene sredine preko kontrolisanih ili posrednih ispuštanja. Takvi izvori mogu lokalno značajno izmeniti prirodni nivo uranijuma u površinskim vodama (IAEA, 2023).

Padavine u normalnim uslovima sadrže veoma male količine uranijuma i zato se smatraju jednim od medijuma sa nižim koncentracijama ovog elementa u životnoj sredini. U nekontaminiranoj kišnici koncentracije su uglavnom reda 1–10 ng/l, što je znatno niže od vrednosti koje se obično mere u površinskim vodama. Dodatnu potvrdu ograničenog značaja atmosferskog unosa daju izotopska istraživanja rastvorenog uranijuma u rečnim sistemima. U radu (Chabaux et al., 2001) su, na primeru himalajskih reka i padavina, pokazali da su koncentracije uranijuma u kišnici za dva do tri reda veličine niže nego u rečnim vodama, zbog čega atmosferski doprinos uglavnom ne predstavlja značajan deo bilansa rastvorenog uranijuma. Prema njihovoj proceni, čak i u uslovima izražene evapotranspiracije, maksimalni doprinos padavina rastvorenom uranijumu u rekama ne bi prelazio približno 1–2%. Ovi rezultati ukazuju da se rastvoreni uranijum u površinskim vodama najvećim delom formira kroz procese hemijskog raspadanja stena, ispiranja zemljišta i interakcije vode sa geološkom podlogom sliva, dok je direktan atmosferski unos najčešće sporedan (Riotte & Chabaux, 1999; Chabaux et al., 2001).

Ipak, atmosferski doprinos ne treba potpuno zanemariti, jer kišne kapi mogu zahvatiti mineralnu prašinu, vulkanski aerosol ili čestice poreklom iz rudarskih područja, čime se koncentracija uranijuma u padavinama može privremeno povećati. Ovaj mehanizam je najčešće ograničenog značaja, ali može biti prepoznatljiv u blizini velikih izvora prašine ili nakon intenzivnih atmosferskih događaja. Dostupni podaci pokazuju da su koncentracije uranijuma u površinskim slatkim vodama veoma promenljive. U vodama koje nisu neposredno izložene antropogenom uticaju globalno se najčešće navode pozadinske vrednosti u opsegu od približno 0,0081 do 45 µg/l. Nasuprot tome, u rudarskim oblastima koncentracije mogu biti znatno više i kretati se od 0,081 do 6200 µg/l, pri čemu se najveće vrednosti vezuju za vode neposredno povezane sa rudarskim lokalitetima i preradom rude (IAEA, 2023).

Pored koncentracionih podataka, izotopski odnosi uranijuma mogu pružiti važan uvid u poreklo rastvorenog uranijuma u rečnim sistemima. Odnosi $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, posebno u kombinaciji sa izotopskim odnosima stroncijuma $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, omogućavaju razlikovanje doprinosa pojedinih litoloških jedinica i ukazuju na to da geološka građa sliva ima presudnu ulogu u formiranju rečnog fluksa uranijuma (Chabaux et al., 2001).

Uranijum u sedimentima i slatkovodnoj bioti

Sedimenti predstavljaju važan rezervoar uranijuma u slatkovodnim sistemima. Uranijum se za sediment vezuje prvenstveno procesima sorpcije, taloženja i jonske izmene, čime se smanjuje njegova koncentracija u rastvorenoj fazi, ali se istovremeno omogućava njegovo dugotrajnije zadržavanje u vodenom ekosistemu.

Bitan značaj ima granica sediment–voda, gde se odvijaju ključne reakcije koje kontrolišu pokretljivost i biodostupnost uranijuma. Sorpcija uranil-jona (UO_2^{2+}) može biti smanjena pri niskim pH vrednostima zbog konkurencije vodonikovih jona za površinska vezivna mesta, ali i pri

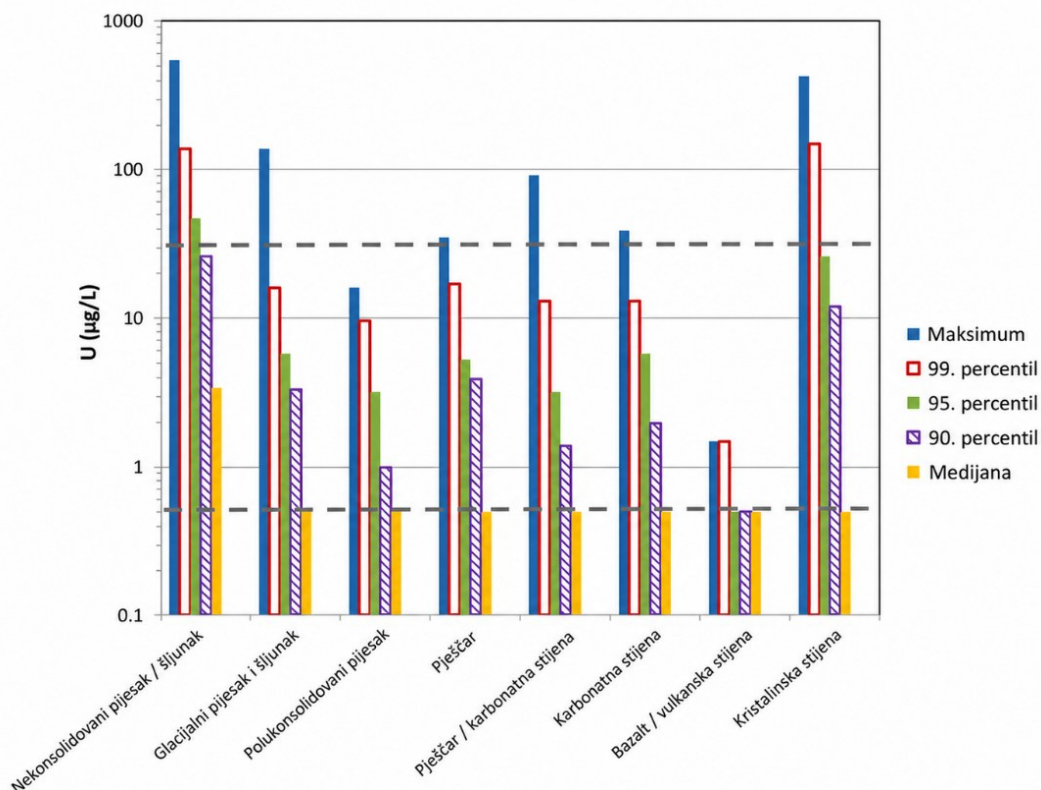
višim pH vrednostima usled formiranja rastvorljivijih kompleksa. Organska materija, naročito huminske i fulvinske supstance, dodatno utiče na ponašanje uranijuma jer može menjati njegovu adsorpciju, kompleksiranje i mobilnost u sedimentnom sistemu. Eksperimentalna istraživanja sorpcije U(VI) na mineralnim površinama potvrđuju složenu ulogu prirodne organske materije u kontroli pokretljivosti uranijuma. U radu (Lenhart & Honeyman, 1999) su pokazali da prisustvo huminske kiseline može pojačati sorpciju U(VI) na hematitu pri nižim pH vrednostima, dok se u alkalnijim uslovima sorpcija može blago smanjiti. Ovakvo ponašanje objašnjava se formiranjem površinskih kompleksa između uranil-jona, huminskih liganada i površinskih mesta na oksidima gvožđa, što ukazuje da organska materija ne deluje samo kao rastvoreni kompleksirajući agens, već može posredovati i u vezivanju uranijuma za čvrstu fazu. Zbog toga se u sedimentnim sistemima bogatim oksidima gvožđa i huminskim supstancama mobilnost uranijuma mora procenjivati u odnosu na pH, specijaciju i interakcije na granici čvrsta faza–rastvor (Lenhart & Honeyman, 1999).

Koncentracije uranijuma u slatkovodnim sedimentima jasno odražavaju razliku između prirodnih i kontaminiranih područja. U sedimentima bez značajnog antropogenog uticaja pozadinske vrednosti se globalno kreću približno od 0,5 do 45 mg/kg suve mase, dok u rudarskim oblastima mogu dostići znatno više vrednosti, do 3024 mg/kg suve mase. Zbog toga sedimenti predstavljaju značajan indikator dugotrajnog unosa i akumulacije uranijuma u slatkovodnim ekosistemima. Biodostupnost uranijuma u slatkovodnoj bioti zavisi pre svega od njegove hemijske forme, rastvorljivosti i mogućnosti vezivanja za biološke površine. (IAEA, 2023).

Uranijum u podzemnim vodama

Analize elemenata u tragovima u podzemnim vodama sprovedene su u periodu 1992–2003. godine na uzorcima iz akvifera širom Sjedinjenih Američkih Država. Istraživanje je realizovano u okviru Nacionalnog programa za procenu kvaliteta voda, a obuhvatilo je i uranijum, čime je dobijen jedan od najobimnijih nacionalnih pregleda koncentracija ovog elementa.

Podaci potiču iz 5183 bunara za monitoring i snabdevanje pijaćom vodom, koji obuhvataju više od 40 glavnih i sporednih vodonosnika u vlažnim i suvim klimatskim zonama, kao i u oblastima različite namene zemljišta. Rezultati su analizirani u odnosu na koncentracije iznad analitičkih granica detekcije i poređeni sa zdravstvenim referentnim vrednostima, tj. maksimalno dozvoljenim nivoima kontaminanata. U okviru istraživanja obuhvaćeni su različiti tipovi akvifera, počevši od peščanih i šljunkovitih slojeva do akvifera kristalnih stena. Rezultati koncentracija uranijuma prikazani su na slici 3.1 i obuhvataju maksimalne vrednosti i mediane za različite tipove akvifera. Na grafikonu su prikazane i dve referentne linije – donja odgovara granici kvantifikacije, a gornja zdravstvenom pragu HHB (Human Health Benchmark) od 30 µg U/l (Ayotte et al., 2011).



Slika 3.1. Koncentracije uranijuma u podzemnim vodama SAD prema tipu akvifera. Stubići prikazuju maksimalne vrednosti, percentile i medijanu, dok donja i gornja isprekidana linija označavaju granicu kvantifikacije i zdravstvenu referentnu vrednost HHB od 30 µg U/l. Prilagođeno prema (IAEA, 2023)

Analiza pokazuje da su mediane koncentracija u svim akviferima značajno ispod HHB, a često i ispod granice kvantifikacije. Ipak, maksimalne izmerene vrednosti premašuju HHB u gotovo svim tipovima akvifera. Ovi podaci jasno ukazuju da je tip stene ključan faktor koji određuje koncentracije uranijuma u podzemnim vodama, da postoji mogućnost prekoračenja HHB u svim akviferima, te da su najveći rizici vezani za peskovito-šljunkovite i kristalne akvifere.

Studija podzemnih voda u SAD ukazuje na uticaj tipa akvifera i hemijskog sastava vode na određivanje koncentracija uranijuma. U Kanadi, koncentracije uranijuma u podzemnim vodama generalno su niske (obično <1 µg/l), ali se mogu značajno razlikovati, pri čemu su mnogo viši nivoi zabeleženi u nekim privatnim i zajedničkim bunarima. Koncentracije uranijuma u podzemnim vodama, prikupljene na određenim lokacijama u Britanskoj Kolumbiji, kretale su se od 0,30 do 0,50 µg/l, sa prosečnom vrednošću od 0,38 µg/l (CCME, 2007).

Uranijum u okeanima

Koncentracija uranijuma u okeanskoj vodi obično se nalazi u intervalu od 1 do 5 µg/l, pri čemu većina dostupnih studija ukazuje na prosečnu vrednost od približno 3,3 µg/l. Uočena odstupanja, naročito u starijim analizama, uglavnom se pripisuju ograničenjima i nesigurnostima analitičkih metoda primenjenih u to vreme. Savremene instrumentalne tehnike značajno su

smanjile neizvesnost u određivanju koncentracije uranijuma, kao i u odnosima aktivnosti ^{234}U : ^{238}U u morskoj vodi. Najznačajniji izvor uranijuma u okeanskom sistemu predstavlja globalni rečni dotok, procenjen na oko 1×10^7 kg U godišnje. Pored toga, dodatni doprinos potiče od atmosferske prašine koja se taloži na površini okeana; za područje severoistočnog Atlantika procenjeno je taloženje od $1,3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$. Ako se ova vrednost uzme kao približno reprezentativna za globalni prosek, atmosferska depozicija bi činila približno 2% ukupnog unosa uranijuma koji unesu svetske reke (IAEA, 2023).

Važno je naglasiti da niska koncentracija uranijuma u morskoj vodi ne znači i malu ukupnu količinu ovog elementa u okeanima. Naprotiv, zbog ogromne zapremine okeanske vode, ukupna količina rastvorenog uranijuma procenjuje se na oko 4,5 milijardi tona, dok su konvencionalni kopneni resursi procenjeni na približno 17 miliona tona. Ipak, zbog koncentracije od samo oko $3,3 \mu\text{g/l}$, ekstrakcija uranijuma iz morske vode zahtevala bi obradu ogromnih količina vode i za sada nije industrijski i ekonomski opravdana. Zbog toga se morska voda posmatra kao ogroman, ali izrazito razređen i teško dostupan rezervoar uranijuma (Guidez & Gabriel, 2016). Gotovo celokupan uranijum nalazi u rastvorenoj fazi. Ispitivanja suspendovanog materijala u uzorku morske vode zapremine 400 l pokazala su da je svega 0,02% ukupnog uranijuma vezano za čvrstu fazu – suspendovanu čestičnu materiju. (IAEA, 2023).

Uprkos tome što je rezidencijsko vreme uranijuma u okeanima veoma dugo (što omogućava gotovo ujednačenu raspodelu ovog elementa u svetskim morima) zapažene su izvesne razlike u njegovim koncentracijama. One se javljaju kako između različitih geografskih oblasti, tako i duž vertikalnog profila vodenog stuba na istoj lokaciji. Odstupanja su najčešće povezana sa promenama saliniteta. Pogledati tabelu 3.5.

Tabela 3.5. Koncentracije aktivnosti uranijumskih radioizotopa u svetskim okeanima i morima. Prilagođeno prema (IAEA, 2023)

Okean ili more	Koncentracija aktivnosti ^{238}U (mBq/l)	Koncentracija aktivnosti ^{234}U (mBq/l)	Salinitet (‰)
Severni Pacifički okean (Havaji)	$35,5 \pm 2,3$	$37,3 \pm 2,6$	—
Severoistočni Atlantski okean	37 ± 4	42 ± 5	36
Ekvatorijalni Atlantski okean (Bahami)	42,3–44,3	—	35,4–37,2
Severo–subtropski Atlantski okean (Kanarska ostrva)	$47,4 \pm 3,5$	$51,0 \pm 3,8$	—
Indijski okean	40,2–40,5	—	34,7
Otvoreno Sredozemno more (Jadransko i Jonsko more)	43,7–46,3	—	37,7–38,9
Baltičko more			
Gdańsk Deep	$74,9 \pm 0,64$	$85,5 \pm 0,64$	—
Supski Narrow	$45,3 \pm 0,86$	$51,3 \pm 0,80$	—

Bornholm Deep	48,6 ± 0,76	54,7 ± 0,91	—
Arktički okean (Kanada)			
Površinske vode ispod leda	28–36,3	—	24,5–32,1
Otapanje leda	0,1–5,1	—	0,1–4,7
Subtropski Atlantski okean (Bermuda)	28,7–41,9	—	34,9–36,6
Južni Atlantski okean	35,6–41,3	—	38,7–34,7
Severni tropski Atlantski okean	38,8–42,8	—	34,8–37,1
Arabsko more	34,3–44,7	32,0–41,7	34,9–36,5
Irsko more	30,1 ± 2,6	32,8 ± 2,8	—
Crno more (rumunska obala)	22,8 ± 1,3	26,5 ± 1,7	—

Uklanjanje uranijuma iz morske vode odvija se preko biogenog fluksa čestičnog materijala (posebno silikatnih i karbonatnih ostataka), sorpcijom na sedimente morskog dna, ugrađivanjem u korale i ljuštore organizama, kao i kontaktom sa redukcionim uslovima u dubokomorskim hidrotermalnim izvorima i tokom trošenja morskih bazalta. Uranijum koji se prenosi ka ovim „ponorima“ smatra se približno uravnoteženim sa ukupnim unosom u okeane, pa se zato njegova koncentracija u morskoj vodi posmatra kao rezultat ravnoteže između procesa dopremanja i uklanjanja (IAEA, 2023).

3.4 Migracija radionuklida u podzemnim vodama sa posebnim osvrtom na uranijum

Nakon razmatranja fizičko-hemijskih svojstava, izotopskog sastava i raspodele uranijuma u prirodnom okruženju, potrebno je izdvojiti procese koji kontrolišu oslobađanje, transport i zadržavanje radionuklida u podzemnim vodama.

U geološkim sredinama, radionuklidi su prisutni u mineralnoj matrici akvifera i često su njihovi izotopi u sekularnoj ravnoteži. Međutim, prilikom oslobađanja iz stena u rastvor, dolazi do frakcionisanja radionuklida. To se dešava usled razlika u njihovom hemijskom ponašanju i interakcijama sa vodom i stenama domaćinima akvifera. Ove interakcije su složene i zavise od fizičko-hemijskih parametara sredine, uključujući oksidaciono-redukcione uslove, pH vrednost, prisustvo organskih materija i koloidnih čestica (Bourdon et al., 2003).

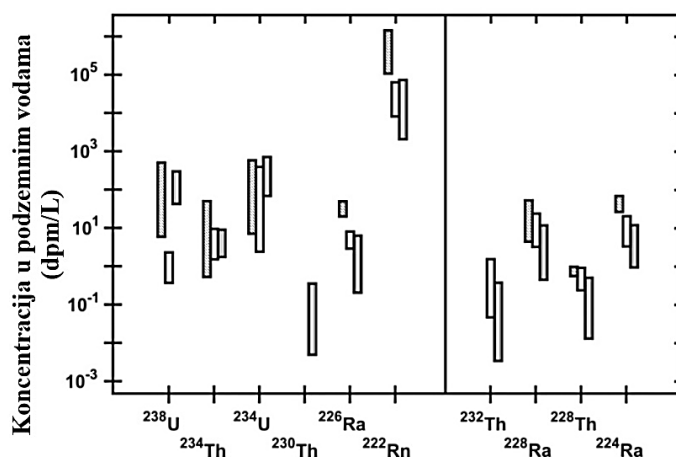
3.4.1 Radionuklidi od značaja u podzemnim vodama

Među radionuklidima koji se najčešće proučavaju u podzemnim vodama, posebno su značajni ^{238}U i ^{232}Th serije raspada (tabela 3.6), koje uključuju dugovečne radionuklide kao što su ^{234}U , ^{238}U , ^{230}Th i ^{226}Ra . Ovi radionuklidi pokazuju različite stepene rastvorljivosti i migracije, što zavisi od njihove sposobnosti da se adsorbuju na mineralne površine, talože ili ostanu u rastvoru. Na primer, uranijum je rastvorljiv u oksidacionim uslovima, dok je torijum znatno manje mobilan zbog svoje jake sklonosti ka sorpciji na mineralnim površinama.

Tabela 3.6. Radionuklidi od značaja u proučavanju podzemnih voda (Porcelli & Swarzenski, 2003).

Radionuklid	Vreme poluraspada	Atomi/dpm	Faktori koji kontrolišu koncentraciju u podzemnim vodama
^{238}U	$4,47 \times 10^9$ godina	$2,35 \times 10^{15}$	Trošenje stena, adsorpcija
^{234}Th	24,1 dana	$3,47 \times 10^4$	uzmak, jaka adsorpcija, raspad
^{234}U	$2,45 \times 10^5$ godina	$1,29 \times 10^{11}$	Trošenje stena, adsorpcija
^{230}Th	$7,57 \times 10^4$ godina	$3,98 \times 10^{10}$	uzmak, trošenje stena, jaka adsorpcija
^{226}Ra	$1,60 \times 10^3$ godina	$8,42 \times 10^8$	uzmak, jaka adsorpcija, raspad, površinska produkcija
^{222}Rn	3,83 dana	$5,52 \times 10^3$	uzmak, raspad, površinska produkcija
^{210}Pb	22 godine	$1,2 \times 10^7$	uzmak, jaka adsorpcija, raspad
^{232}Th	$1,39 \times 10^{10}$ godina	$7,31 \times 10^{15}$	Trošenje stena, jaka adsorpcija
^{228}Ra	5,75 godina	$3,02 \times 10^6$	uzmak, jaka adsorpcija, raspad, površinska produkcija
^{228}Th	1,91 godina	$1,00 \times 10^6$	uzmak, jaka adsorpcija, raspad, površinska produkcija
^{224}Ra	3,64 dana	$5,24 \times 10^3$	jaka adsorpcija, raspad, površinska produkcija
^{235}U	$7,13 \times 10^8$ godina	$3,75 \times 10^{14}$	Trošenje stena, adsorpcija
^{223}Ra	11,7 dana	$1,68 \times 10^4$	uzmak, jaka adsorpcija, raspad, površinska produkcija

Ističe se ^{222}Rn , radionuklid iz uranijumske serije raspada, koji se odlikuje visokim aktivnostima u podzemnim vodama, što je posledica njegove hemijske nereaktivnosti i sposobnosti da se lako oslobodi iz stena u vodeni rastvor. Aktivnosti ^{222}Rn u podzemnim vodama kontrolišu se njegovim brzim raspadom, kao i njegovim kontinuiranim snabdevanjem iz mineralnih izvora (Gascoyne, 1992; Osmond & Cowart, 1992). Izrazito frakcionisana priroda radionuklida iz serija raspada ^{238}U i ^{232}Th ilustrovana je merenim aktivnostima u reprezentativnim uzorcima podzemnih voda prikazanim na slici 3.2.



Slika 3.2. Poređenje aktivnosti nuklida iz serija raspada ^{238}U i ^{232}Th u reprezentativnim uzorcima podzemnih voda. Prilagođeno prema (Porcelli & Swarzenski, 2003).

Najveće koncentracije se obično uočavaju kod ^{222}Rn . Izotopi torijuma (Th) i radijuma (Ra) su značajno osiromašeni usled interakcije sa stenom domaćinom, dok se nešto veće aktivnosti uranijuma (U) generalno održavaju u rastvoru.

3.4.2 Mehanizmi transporta radionuklida u akviferima

Migracija radionuklida u podzemnim vodama može se posmatrati kroz različite vremenske i prostorne skale, a procesi koji je kontrolišu obuhvataju:

- Rastvaranje i ispiranje radionuklida iz mineralnih struktura – oslobađanje radionuklida usled trošenja stena i hidrotermalnih promena.
- Sorpciju i desorpciju – interakcija radionuklida sa površinama minerala u akviferskim sedimentima, što značajno utiče na njihovu mobilnost.
- Precipitarno-taložne procese – taloženje radionuklida u vidu karbonatnih, sulfatnih ili fosfatnih minerala.
- Uzmak – direktno odbacivanje potomaka radionuklida iz mineralne strukture u rastvor tokom alfa-raspada.
- Advekciju i difuziju – fizički transport radionuklida kroz porozne i pukotinske akvifere, zavisen od hidrauličkog gradijenta i interakcije sa stenama domaćinima.

Razumevanje ovih procesa omogućava kvantifikaciju hidrogeoloških parametara koji određuju brzinu migracije radionuklida, uključujući faktor retardacije (R_I), koji opisuje stepen usporavanja transporta radionuklida usled interakcije sa akviferskim materijalom (Davidson & Dickson, 1986; Ku et al., 1992; Porcelli & Swarzenski, 2003).

Faktor retardacije definiše se kao:

$$R_I = 1 + K_I \quad 3.1$$

gde je K_I odnos broja atoma radionuklida adsorbovanih na mineralne površine i onih prisutnih u rastvoru podzemne vode.

Ako je, na primer, 90% radionuklida vezano za čvrste faze u akviferu, brzina njegovog transporta kroz vodonosni sloj biće deset puta manja od brzine protoka podzemne vode. Suprotno tome, ukoliko je radionuklid slabo vezan za mineralne površine, on će se ponašati konzervativno, što znači da će se kretati istom brzinom kao i voda u datom hidrauličkom režimu. Stvarni transport radionuklida kroz akvifer ne zavisi samo od adsorpcije i desorpcije, već i od fizičko-hemijskih karakteristika sredine, uključujući pH vrednost, redoks potencijal, prisustvo kompleksnih agenasa i koloida, kao i od hidrodinamičkih faktora, poput poroznosti i permeabilnosti. Za precizno određivanje faktora retardacije koriste se matematički modeli, koji uključuju eksperimentalne podatke iz laboratorijskih istraživanja i terenska merenja

Naučne studije pokazuju da faktor retardacije može značajno varirati u zavisnosti od geoloških uslova. Na primer, u karbonatnim akviferima, gde je adsorpcioni kapacitet često niži, radionuklidi mogu pokazivati veću mobilnost, dok u glinovitim i oksidima gvožđa bogatim

sedimentima, gde su sorpcione sile jače, njihova migracija može biti značajno usporena (Davidson & Dickson, 1986; Ku et al., 1992).

Razumevanje ovih procesa ima široku primenu u hidrogeološkim istraživanjima. To podrazumeva, modelovanje transporta zagađujućih radionuklida, procenu vremena boravka podzemnih voda, kao i dizajniranje strategija za zaštitu vodnih resursa u područjima podložnim kontaminaciji radionuklidima. Pored naučnog značaja, istraživanja migracije radionuklida u podzemnim vodama imaju praktične primene u više oblasti, uključujući monitoring kvaliteta vode, procenu uticaja rudarskih aktivnosti i skladištenja nuklearnog otpada, kao i razvoj metoda za procenu starosti podzemnih voda. Izotopska sistematika U i Th serija raspada može se koristiti za modelovanje potencijalnog transporta antropogenih radionuklida, pružajući okvir za procenu ekoloških rizika u različitim sredinama (Ivanovich et al., 1992).

3.4.3 Procesi i modelovanje migracije radionuklida u akviferima

Modelovanje migracije radionuklida u podzemnim vodama predstavlja važan okvir za razumevanje mehanizama oslobađanja, transporta i interakcija radionuklida sa mineralima akviferskih sistema. U radu (Ku et al., 1992) detaljno se analiziraju osnovne jednačine koje se koriste u ovim modelima. U modelima migracije radionuklida u podzemnom okruženju najčešće se razmatra nekoliko međusobno povezanih populacija radionuklida, koje se razlikuju prema stepenu mobilnosti i načinu interakcije sa podzemnim vodama i mineralnom matricom akvifera. Prvu grupu čine radionuklidi rastvoreni u podzemnim vodama. Drugu grupu čine radionuklidi ugrađeni u primarne minerale stena domaćina akvifera ili u sekundarne mineralne faze nastale tokom ranijih ili savremenih hidrogeohemijskih procesa. Ova frakcija uglavnom ne učestvuje neposredno u razmeni sa podzemnom vodom, ali je važna za razumevanje izvora i mehanizama oslobađanja radionuklida. Treću grupu predstavljaju radionuklidi reverzibilno adsorbovani na mineralnim površinama, koji mogu prelaziti između čvrste i vodene faze u zavisnosti od pH vrednosti, redoks uslova, jonske jačine i konkurentnih jona. U pojednostavljenim modelima rastvorena i adsorbovana frakcija često se posmatraju kao deo jedne efektivno mobilne populacije, dok se radionuklidi trajno vezani u mineralnoj rešetki tretiraju kao zasebna, znatno manje mobilna komponenta sistema (Porcelli & Swarzenski, 2003).

Matematički modeli koji opisuju jednodimenzioni advektivni transport radionuklida duž toka podzemne vode, uz uključivanje interakcija između vode i mineralnih čestica, detaljno su razrađeni u radovima Freeze & Cherry (1979). Diferencijalna jednačina koja opisuje transport svakog izotopa I , sa molarnom koncentracijom I_W i njegovog roditeljskog nuklida sa koncentracijom P_W , može se izraziti kao (Porcelli & Swarzenski, 2003):

$$\frac{\partial I_W}{\partial t} + v \frac{\partial I_W}{\partial x} = b_W I_R + b_{\epsilon_I} \lambda_P P_R + I_{ADS} k_{-1} + f_I \lambda_P P_{ADS} + \lambda_P P_W - Q_I - \lambda_I I_W - k_1 I_W \quad 3.2$$

gde su:

- I_W – molarna koncentracija radionuklida I u podzemnoj vodi,

- P_W – molarna koncentracija roditeljskog nuklida P u podzemnoj vodi,
- I_R – molarna koncentracija izotopa u stenama domaćinima,
- v – brzina protoka podzemne vode,
- x – udaljenost duž toka podzemne vode
- w_I – konstanta trošenja stena,
- ε_I – frakcija oslobađanja radionuklida uzmakom,
- f_I – frakcija radionuklida oslobođenih uzmakom,
- P_R – molarna koncentracija roditeljskog izotopa,
- λ_I i λ_P – konstante raspada radionuklida i njegovog roditelja,
- k_{-1} i k_1 – konstante desorpcije i adsorpcije,
- Q_I – stopa taloženja radionuklida,
- I_{ADS} – koncentracija adsorbovanih radionuklida.
- P_{ADS} – koncentracija adsorbovanih roditeljskih radionuklida

Konverzija koncentracije minerala u koncentracije u vodi određena je parametrom b , koji za porozne stene ima oblik:

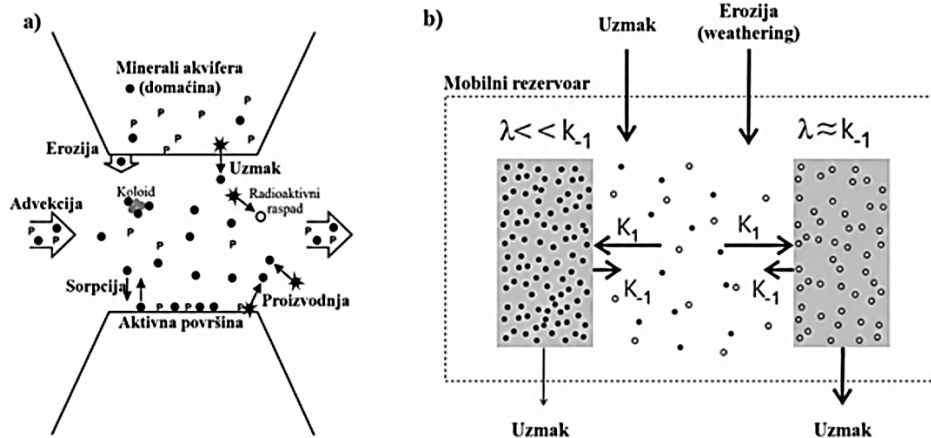
$$b = \frac{(1 - n)\rho_R}{n\rho_W} \quad 3.3$$

gde su:

- n – poroznost stene,
- ρ_R – gustina stene,
- ρ_W – gustina podzemne vode.

Ova relacija predstavlja maseni odnos stene i vode, što omogućava izražavanje koncentracija stene u odgovarajućim koncentracijama u vodi.

Članovi na levoj strani jednačine predstavljaju promenu koncentracije I_W u funkciji vremena i rastojanja x duž puta kretanja podzemne vode. Članovi na desnoj strani jednačine predstavljaju procese unosa i uklanjanja radionuklida iz sistema, što je šematski prikazano na slici 3.3.



Slika 3.3. Šematski prikaz rezervoara i procesa koji kontrolišu migraciju radionuklida u akviferu: a) osnovni izvori, transportni procesi i razmena radionuklida u porama akvifera; b) mobilni rezervoar radionuklida u uslovima stabilnog stanja.

Na slici 3.3 a) radionuklidi u akviferu prikazani su kroz tri glavna rezervoara: podzemnu vodu, minerale stena domaćina akvifera i radionuklide adsorbovane na aktivnim mineralnim površinama. Prikazani su ključni procesi koji utiču na njihovo oslobađanje, transport i zadržavanje, uključujući eroziju, advekciju, uzmak atoma pri radioaktivnom raspadu, sorpciju/desorpciju i proizvodnju ćerki nuklida raspadom matičnih radionuklida. Na slici 3.3 b) prikazan je mobilni rezervoar u uslovima stabilnog stanja, pri čemu se količina radionuklida u rastvorenoj i adsorbovanoj frakciji održava ravnotežnom razmenom sa mineralnim površinama. Kod dugovečnih radionuklida dominantna je ova razmena, dok kod kratkoživećih izotopa radioaktivni raspad adsorbovane frakcije može postati značajan proces, naročito kada je konstanta raspada uporediva sa konstantom desorpcije.

Pored osnovnih procesa oslobađanja radionuklida iz mineralne matrice, značajnu ulogu u njihovoj migraciji imaju desorpcija, precipitacija, radioaktivni raspad i sorpcija na mineralnim površinama. Desorpcija predstavlja prelazak prethodno adsorbovanih atoma sa površina minerala nazad u podzemnu vodu i obično se opisuje konstantom brzine prvog reda. Ovaj proces je važan jer pokazuje da adsorbovani radionuklidi ne moraju biti trajno uklonjeni iz mobilne faze, već mogu ponovo učestvovati u transportu kroz akvifer. Nasuprot tome, precipitacija predstavlja mehanizam uklanjanja radionuklida iz rastvora formiranjem slabo rastvornih mineralnih faza. Uranijum, na primer, u redukcionim uslovima može precipitirati kao uraninit, dok torijum, zbog veoma male rastvorljivosti, može biti snažno zadržan u čvrstoj fazi (Alexander & McKinley, 1994; Tricca et al., 2001; Ku et al., 1998). Relativni značaj trošenja mineralne matrice i alfa-uzmaka zavisi od vrste radionuklida, vremena poluraspada i položaja roditeljskog nuklida u mineralu. Trošenje stena može biti važan izvor dugovečnih radionuklida, kao što su ^{238}U , ^{234}U i ^{232}Th , dok je za mnoge kratkoživeće nuklide potomke alfa-uzmak često dominantan mehanizam njihovog snabdevanja podzemne vode. U literaturi se navodi da, pri tipičnim vrednostima frakcije oslobađanja uzmakom reda veličine 10^{-2} , nuklidi sa vremenom poluraspada kraćim od približno 10^5 godina mogu biti

pretežno oslobođeni upravo ovim procesom, a ne klasičnim hemijskim trošenjem. To objašnjava zašto pojedini kratkoživeći članovi raspadnih nizova mogu biti prisutni u podzemnim vodama i onda kada njihova rastvorljivost ili ukupna zastupljenost u steni nije velika (Porcelli & Swarzenski, 2003).

Za opisivanje usporavanja migracije radionuklida najčešće se koristi faktor retardacije, koji povezuje brzinu kretanja radionuklida sa brzinom toka podzemne vode. On zavisi od koeficijenta raspodele između adsorbovane i rastvorene frakcije. Ako je koeficijent raspodele visok, radionuklid se pretežno zadržava na mineralnim površinama i kreće se znatno sporije od vode. Takvo ponašanje je izraženo kod elemenata koji imaju jak afinitet prema čvrstim fazama, kao što su torijum i radijum. Suprotno tome, radionuklidi koji se slabije sorbuju ili formiraju stabilne rastvorne komplekse mogu pokazivati veću mobilnost (Krishnaswami et al., 1982; Porcelli & Swarzenski, 2003).

Modeli transporta radionuklida često polaze od pretpostavke stacionarnog stanja. Pretpostavka je da se koncentracije radionuklida u vodi, na mineralnim površinama i u steni domaćinu ne menjaju tokom vremena na posmatranoj lokaciji. Takva ideja može biti korisna za pojednostavljeno tumačenje sistema, ali ne znači da su koncentracije iste duž celog pravca toka podzemne vode. U realnim akviferima mogu postojati nagle promene redoks-uslova, pH vrednosti, sastava vode, poroznosti, pukotinske propusnosti i koncentracionih gradijenata, zbog čega se rezultati modela moraju tumačiti oprezno (Tricca et al., 2000, 2001; Nitzsche & Merkel, 1999).

Ulogu u migraciji radionuklida imaju i koloidi. Koloidi u podzemnim vodama mogu biti neorganskog porekla, kao što su glinovite čestice, oksihidroksidi gvožđa i mangana. Takođe, mogu biti organskog porekla, npr. huminske i fulvinske kiseline i mikroorganizmi. Zbog velike specifične površine i sposobnosti kompleksiranja i jonske izmene, koloidi mogu vezivati radionuklide i time povećati njihov udeo u mobilnoj fazi. Ovaj efekat može biti značajan za torijum i radijum, koji imaju izražen afinitet prema površinama, ali i za uranijum u organski bogatim vodama (Ivanovich, 1991; Short & Lowson, 1988; Porcelli et al., 2001).

3.4.4 Izotopske varijacije uranijuma kao pokazatelji procesa u podzemnim vodama

Izotopski sastav uranijuma u podzemnim vodama, posebno odnos aktivnosti $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, predstavlja važan pokazatelj procesa koji kontrolišu oslobađanje, transport i zadržavanje uranijuma u akviferskim sistemima. Pri jednostavnom trošenju mineralne matrice, ^{234}U i ^{238}U se u podzemnu vodu oslobađaju približno u sekularnoj ravnoteži. Međutim, dodatni višak ^{234}U može nastati usled alfa-uzmaka ^{234}Th iz minerala domaćina, nakon čega sledi njegov raspad preko ^{234}Pa do ^{234}U . Zbog toga povišeni odnos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ u podzemnim vodama često ukazuje na kombinovano dejstvo hemijskog trošenja, alfa-uzmaka i naknadnog izluživanja oštećenih mineralnih zona.

U prirodnim sistemima vrednosti odnosa aktivnosti $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mogu se kretati u širokom opsegu. U podzemnim vodama prijavljene su vrednosti koje prelaze odnos 10 (Osmond et al., 1983). Ekstremno visoki odnosi nisu tipični za podzemne vode, ali su zabeleženi u pojedinim mineralnim frakcijama hemijski izdvojenim iz uranijumske rude. Na primer, u radu (Sheng &

Kuroda, 1986) navode odnose do približno 410 u frakcijama izdvojenim iz koloradskog karnotita. Sa druge strane, u nekim uzorcima životne sredine, uključujući podzemne vode, zabeleženi su i odnosi znatno manji od jedinice (Yanase et al., 1995). Ova činjenica je značajna za tumačenje rezultata merenja uranijuma u vodama, jer ukupna koncentracija uranijuma ne mora uvek neposredno odražavati izotopsku i radioaktivnu ravnotežu sistema.

Zanimljiv primer predstavljaju uranijumska ležišta Oklo u Africi, gde su se u geološkoj prošlosti odvijale spontane nuklearne reakcije. Ovi prirodni nuklearni reaktori doveli su do odstupanja izotopske zastupljenosti uranijuma od uobičajenih prirodnih vrednosti. Fenomen Oklo je zbog toga privukao veliko naučno interesovanje kao model za proučavanje geohemijske mobilnosti nuklida nastalih nuklearnim reakcijama (Janeczek, 1999).

Visoke vrednosti odnosa $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mogu se javiti u sredinama u kojima je uranijum prethodno koncentrisan u sekundarnim mineralnim fazama. Takvi uslovi su značajni u zonama redoks-promena, gde se uranijum može taložiti pri prelasku iz oksidacionih u redukcionu uslove, a zatim delimično oslobađati kroz interakciju sa podzemnom vodom. U tim slučajevima odnos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ne odražava samo trenutno rastvaranje uranijuma iz stene, već i raniju istoriju taloženja, izotopskog razdvajanja i ponovne mobilizacije (Osmond & Cowart, 1992).

U pojedinim slučajevima izotopi uranijuma mogu se koristiti za procenu starosti ili pravaca kretanja podzemnih voda. Na primer, promene odnosa $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ duž linije toka korišćene su za procenu starosti voda u akviferu Milk River u Kanadi, uz uslov da se u model uključi retardacija uranijuma (Ivanovich et al., 1991). Slični pristupi primenjeni su i za procenu brzina toka pornih voda (Henderson et al., 1999). Ipak, ovakvo datiranje nije široko primenjeno, jer zahteva nezavisnu kontrolu procesa koji utiču na oslobađanje, sorpciju i transport uranijuma.

4 TEORIJSKE OSNOVE TEČNE SCINTILACIONE SPEKTROMETRIJE

4.1 Uvod u tečnu scintilacionu spektrometriju

Tečna scintilaciona spektrometrija (*Liquid Scintillation Counting*, LSC), predstavlja jednu od važnih metoda za detekciju i kvantitativno određivanje radionuklida. Široka primena LSC metode proizilazi iz njene prilagodljivosti različitim tipovima uzoraka i širokom opsegu aktivnosti. Metoda se koristi u biološkim, hemijskim i fizičkim istraživanjima, u monitoringu niskih nivoa radioaktivnosti u životnoj sredini, radioizotopskim istraživanjima, dozimetriji i kontroli radioaktivnosti u nuklearnoj industriji. Takođe, značajna je u radiotracer–skim istraživanjima. Takav opseg primene svrstava LSC među interdisciplinarnu radioanalitičke tehnike, značajne ne samo za nuklearnu fiziku, već i za geologiju, hidrogeologiju, hidrologiju, okeanografiju i zaštitu životne sredine (L'Annunziata et al., 2020; Todorović et al., 2018).

Razvoj tečne scintilacione analize vezuje se za istraživanja scintilacionih osobina organskih jedinjenja sredinom XX veka. Otkriće scintilacije u organskim jedinjenjima dokumentovano je u doktorskoj tezi Herforth (1948), urađenoj pod mentorstvom Hartmuta Kallmanna. Dalji razvoj ove oblasti odvijao se kroz zajedničke radove Herforth, Kallmanna i Immanuela Brosera. Oni su ispitali scintilacioni proces u naftalenu, kao i pojavu fluorescencije u tečnom, odnosno rastopljenom, naftalenu, difenilu i fenantrenu. Radovi Kallmanna (1950) i Reynolds (1950) dodatno su učvrstili osnovu tečno-scintilacionog brojanja. U njima je pokazano da pojedina organska jedinjenja u rastvoru mogu emitovati fluorescentnu svetlost kada su izložena nuklearnom zračenju. Time je otvorena mogućnost primene scintilacionih sistema u tečnoj formi (Birks, 1964; L'Annunziata et al., 2020)

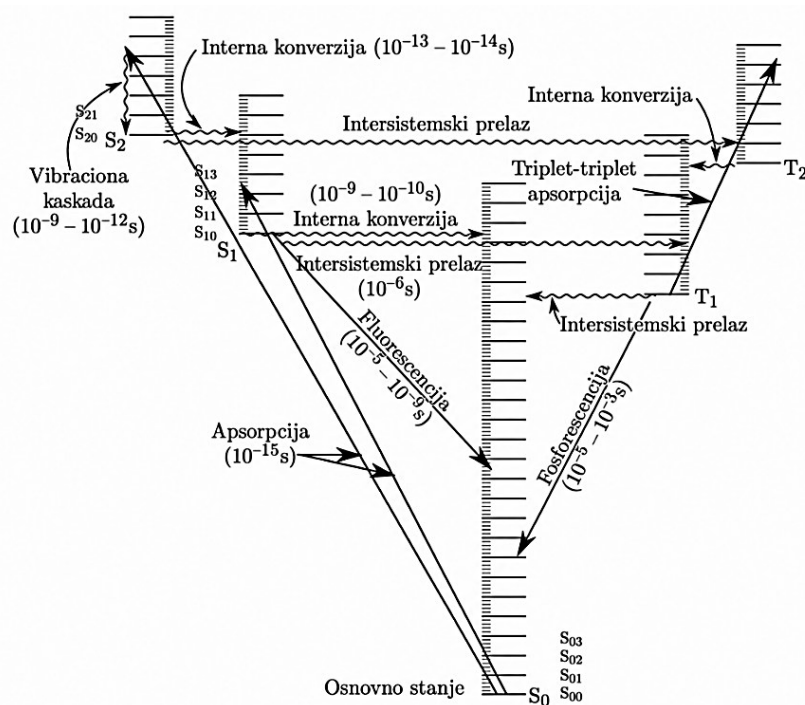
Fizički princip scintilacionog brojanja zasniva se na tome da jonizujuće zračenje pri prolasku kroz materiju predaje energiju molekulima sredine, pre svega procesima jonizacije i pobuđivanja. U scintilacionom materijalu deo te energije pretvara se u svetlosnu emisiju, koja se zatim pomoću fotomultiplikatora ili drugog svetlosno osetljivog uređaja prevodi u električni impuls pogodan za brojanje i analizu. Kod LSC metode ovu ulogu ima scintilacioni koktel, koji omogućava konverziju energije zračenja u merljiv svetlosni, a zatim električni signal (Birks, 1964).

Primena LSC metode u analizi voda može se ilustrovati istraživanjima prirodnih radionuklida u vodi za piće. U radu (Wallner et al., 2009) su u uzorcima vode iz oblasti Waldviertel u Austriji određivali radionuklide iz uranijumovog i torijumovog niza primenom brzih sekvencijalnih metoda. U tom postupku ^{222}Rn je meren tečnom scintilacionom spektrometrijom pomoću ekstrakcionog koktela na sistemu Quantulus 1220TM uz primenu analize oblika impulsa za razdvajanje alfa i beta spektra (Wallner et al., 2009). Pored određivanja pojedinačnih radionuklida, LSC se može uspešno primeniti i za rutinski skrining ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u različitim tipovima voda. Takođe, u radu (Li et al., 2022) razvili su metodu zasnovanu na standardima ISO 11704:2018 i ASTM D7283-17, primenljivu na pijaće, podzemne, geotermalne, morske vode, kao i na otpadne vode.

Tečna scintilaciona spektrometrija prvenstveno se primenjuje za analizu radionuklida koji emituju alfa i beta čestice. Ipak, njena primena nije ograničena samo na ove tipove zračenja. U određenim uslovima moguće je detektovati i gama zračenje, rendgensko zračenje, Augerove elektrone, kao i elektrone emitovane u procesima interne konverzije (L'Annunziata et al., 2020; Todorović et al., 2018). Savremene LSC tehnike nalaze primenu i u specifičnim oblastima nuklearne fizike, kao što su analiza neutronskog zračenja, diskriminacija neutrona i gama zračenja, analiza visokoenergetskih naelektrisanih čestica i detekcija retkih događaja raspada. U ovu grupu spadaju detekcija π^+ raspada, μ^+ raspada, $\beta\beta$ raspada i detekcija neutrina (L'Annunziata et al., 2020).

4.2 Fluorescencija i procesi deekscitacije u organskim scintilatorima

Fluorescencija u organskim scintilatorima zasniva se na prelazima elektrona između energetskih nivoa molekula. Za razliku od neorganskih scintilatora, kod kojih je scintilacioni proces vezan za uređenu kristalnu rešetku, organski scintilatori mogu emitovati fluorescentnu svetlost u različitim fizičkim oblicima: kao para, kristal, polikristalni materijal ili kao komponenta rastvora. Ova osobina je značajna za tečnu scintilacionu spektrometriju, jer omogućava primenu organskih scintilacionih supstanci u sastavu scintilacionih koktela (Todorović et al., 2018).



Slika 4.1. π -elektronska struktura energetskih nivoa organskih molekula i osnovni deekscitacioni procesi (Todorović et al., 2018).

Organski scintilatori najčešće poseduju π -elektronsku strukturu, odnosno sistem delokalizovanih π -elektrona koji se mogu pobuditi uz relativno malu energiju. Osnovno stanje molekula označava se kao S_0 , pobuđena singletna stanja kao S_1 , S_2 , S_3 , dok se tripletna stanja

označavaju kao T_1 , T_2 itd. Svaki elektronski nivo sadrži i vibracione podnivo, pa se pri sobnoj temperaturi najveći broj molekula nalazi u najnižem vibracionom nivou osnovnog stanja (Todorović et al., 2018). Nakon apsorpcije energije molekul prelazi u neko od pobuđenih elektronskih i vibracionih stanja. Viša pobuđena stanja veoma brzo gube deo energije neradijacionim procesima, pre svega vibracionom relaksacijom i internom konverzijom, bez emisije fotona. Na taj način molekul najčešće dospeva do najnižeg vibracionog nivoa prvog pobuđenog singletnog stanja S_1 . Iz tog stanja se zatim odvija fluorescentna emisija ka jednom od vibracionih nivoa osnovnog stanja S_0 . Karakteristike fluorescencije uglavnom ne zavise od toga koje je više pobuđeno stanje prvobitno nastalo, već od procesa koji molekul dovode do stanja iz koga se emisija zaista odvija (Birks, 1964; Todorović et al., 2018).

Fluorescentna emisija je vremenski brz proces. Intenzitet fluorescencije opada sa vremenom, a kod organskih molekula vreme života prvog pobuđenog singletnog stanja najčešće je reda 10^{-9} – 10^{-8} s. Ova kratka vremena opadanja predstavljaju važnu osobinu organskih scintilatora, jer omogućavaju brzo brojanje impulsa i dobru vremensku rezoluciju u LSC sistemima (Birks, 1964).

Pošto se prelazi iz pobuđenog stanja ne završavaju uvek na istom vibracionom nivou osnovnog stanja, emitovani fotoni nemaju jednu jedinstvenu energiju. Zbog toga fluorescentni spektar organskih scintilatora nije monoenergetski, već sadrži više emisionih komponenti različitog intenziteta. Emisioni spektar je obično pomešan ka većim talasnim dužinama u odnosu na apsorpcioni spektar, jer se deo apsorbovane energije prethodno izgubi kroz neradijacione procese. Ova pojava je značajna pri izboru primarnih i sekundarnih scintilatora, naročito kada je potrebno prilagoditi emitovanu svetlost spektralnom odzivu fotomultiplikatorskih cevi (Todorović et al., 2018).

Pored promptne fluorescencije, u organskim scintilatorima mogu se javiti i sporiji deekscitacioni procesi, kao što su fosforescencija i odložena fluorescencija. Fosforescencija potiče od prelaza iz pobuđenih tripletnih stanja ka osnovnom stanju i javlja se na većim talasnim dužinama od promptne fluorescencije. Pošto su triplet - singletni prelazi povezani sa promenom spina, njihova verovatnoća je mala, pa fosforescencija ima znatno duže vreme opadanja. Odložena fluorescencija, za razliku od fosforescencije, ima isti emisioni spektar kao promptna fluorescencija, ali se javlja sa vremenskim zakašnjenjem, najčešće usled povratka molekula iz metastabilnog stanja u pobuđeno singletno stanje (Birks, 1964; Todorović et al., 2018).

U organskim scintilacionim sistemima mogu se javiti i procesi povezani sa interakcijama između pobuđenih i nepobuđenih molekula. To se češće dešava pri većim koncentracijama. Jedan od takvih procesa jeste formiranje ekscimera, odnosno privremenih pobuđenih dimernih kompleksa koji nastaju interakcijom molekula u pobuđenom stanju sa molekulom u osnovnom stanju. Takve interakcije mogu uticati na oblik i intenzitet fluorescentnog spektra, jer je emisija ekscimera često pomerena ka većim talasnim dužinama u odnosu na emisiju pojedinačnih, odnosno monomernih molekula. Ovi procesi su važni za razumevanje koncentracionog prigušenja, jer pri visokim koncentracijama može doći do smanjenja kvantnog prinosa monomerne fluorescencije (Birks, 1964; Todorović et al., 2018).

4.3 Scintilaciona efikasnost i svetlosni prinos organskih scintilatora

Kvalitet scintilatora procenjuje se prema tome koliko efikasno deponovanu energiju jonizujućeg zračenja pretvara u kratkotrajan svetlosni impuls pogodan za registrovanje fotomultiplikatorskim cevima. Za praktičnu detekciju najpoželjniji je brzi, promptni deo emisije, jer upravo on određuje vremenski odziv i stabilnost brojanja. Nasuprot tome, sporije komponente, kao što su odložena fluorescencija i fosforescencija, predstavljaju manje poželjan doprinos, pošto mogu produžiti impuls i otežati interpretaciju spektra.

Scintilaciona, odnosno konverzionna efikasnost S , može se posmatrati kao mera uspešnosti prenosa energije iz jonizacionog procesa u svetlosnu emisiju. Matematički se izražava odnosom energije koja se po jedinici puta pojavljuje kao scintilaciona svetlost i energije izgubljene jonizacijom (Stojković, 2015):

$$S = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}} \quad 4.1$$

Pretpostavlja se da velika gustina jonizacije duž putanje čestice može izazvati prigušenje zbog interakcije molekula, što smanjuje scintilacionu efikasnost. Birks je ovu pojavu opisao sledećom relacijom (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018):

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = \frac{S \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}}{1 + kB \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}} \quad 4.2$$

Gde su:

- B – gustina jonizovanih molekula,
- k – frakcija jonizovanih molekula koja uzrokuje prigušenje,
- kB – eksperimentalno podešavani parametar koji zavisi od scintilatora.

Kada se u LSC koktelu ekscitacije dešavaju putem brzih elektrona, gubici energije po jedinici putanje $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$ su mali za visoke energije E . Prema Birks-ovoj formuli, svetlosni prinos raste proporcionalno izgubljenoj energiji, što rezultira linearnim režimom, definisanim kao (Stojković, 2015):

$$E_{sv} = S \cdot E \quad 4.3$$

Međutim, za alfa čestice, gubici energije $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ion}}$ su veliki zbog visoke gustine jonizacije duž putanje čestice. U ovom slučaju dolazi do saturacije, jer molekuli scintilatora ne mogu apsorbovati svu energiju na efikasan način. Birks-ova formula za ovaj slučaj poprima oblik:

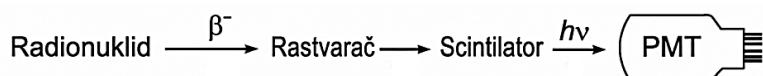
$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = \frac{S}{kB} \quad 4.4$$

Birksov model je kasnije proširen semiempirijskim relacijama sa podesivim parametrima radi boljeg slaganja sa eksperimentalnim rezultatima.

4.4 Mehanizam tečne scintilacije i detekcija svetlosnog signala

U LSC analizi uzorak se meša sa scintilacionim koktelom kako bi se obezbedio što neposredniji kontakt radionuklida sa scintilacionom sredinom i formirala stabilna smeša pogodna za brojanje. Molekuli rastvarača su organske prirode i najčešće sadrže najmanje jedan aromatični prsten, što je važno za efikasan prijem i prenos energije u scintilacionom sistemu (L'Annunziata et al., 2020).

Na molekulskom nivou, početna interakcija jonizujućeg zračenja sa scintilacionim koktelom dovodi do pobuđivanja molekula rastvarača. Nastala pobuđena stanja imaju ključnu ulogu u daljem prenosu energije kroz scintilacionu sredinu. Deo energije se najpre raspodeljuje između molekula rastvarača neradijativnim procesima, a zatim se prenosi na molekule scintilatora, odnosno fluora. Molekuli fluora nakon prijema energije prelaze u pobuđeno stanje, a zatim se vraćaju u osnovno stanje uz emisiju fotona. Na taj način energija jonizujućeg zračenja biva pretvorena u scintilacionu svetlost, koja se potom detektuje pomoću fotomultiplikatorskih cevi. (Stojković, 2015). Ovakav prikaz jasno razdvaja fizički deo procesa, odnosno predaju energije zračenja, od optičkog i elektronskog dela detekcije (Darby, 2000).



Slika 4.2. Prikaz redosleda događaja u osnovnom procesu tečne scintilacije. Prilagođeno prema (L'Annunziata et al., 2020).

Emitovana energija se oslobađa u obliku fotona, najčešće u opsegu talasnih dužina od približno 375 do 430 nm. Talasna dužina emisije zavisi od vrste scintilatora rastvorenog u koktelu, dok intenzitet svetlosnog signala zavisi od energije i tipa nuklearnog raspada (L'Annunziata et al., 2020).

Intenzitet emisije fotona direktno je povezan sa energijom koja se oslobađa pri radioaktivnom raspadu a potom deponuje u scintilacionom koktelu. Što je veća energija koju koktel apsorbuje, veći je i intenzitet svetlosne emisije. Tako, na primer, tricijum (^3H), kao niskoenergetski beta emiter sa maksimalnom energijom $E_{\text{max}} = 18,6 \text{ keV}$, proizvodi relativno slab svetlosni signal. Nasuprot tome, ^{32}P , kao visokoenergetski beta emiter sa maksimalnom energijom

$E_{\max} = 1710 \text{ keV}$, daje približno 100 puta intenzivniju svetlosnu emisiju u scintilacionom koktelu (L'Annunziata et al., 2020).

Intenzitet svetlosti emitovane iz scintilacionog koktela odražava energiju nuklearnog raspada, dok je broj emitovanih fotona u jedinici vremena proporcionalan broju raspada u istom vremenskom intervalu. Drugim rečima, svetlosni signal je povezan sa radioaktivnošću uzorka, koja se može izraziti kao broj dezintegracija u minuti (*disintegrations per minute*, DPM) (L'Annunziata et al., 2020).

4.5 Scintilacione bočice i sastav scintilacionog koktela

Plastične i staklene scintilacione bočice

U tečnoj scintilacionoj spektrometriji uzorci se najčešće pripremaju u scintilacionim bočicama standardnih zapremina, koje su prilagođene radu konvencionalnih automatskih LSC analizatora. Uobičajene zapremine ovih bočica kreću se od 4 do 20 ml. Pored standardnih bočica, u određenim analizama mogu se koristiti i mikroeprovete zapremine od 0,5 do 1,5 ml, koje se direktno mere u LSA uređajima pomoću odgovarajućih držača (L'Annunziata et al., 2020).

Izbor scintilacione bočice ima značajnu ulogu u kvalitetu merenja. Osobine bočica razlikuju se u pogledu nivoa fona, propustljivosti za rastvarače, mehaničke otpornosti, transparentnosti i praktičnosti rukovanja. Sa aspekta optimizacije LSC merenja, izbor bočice predstavlja kompromis između analitičkih zahteva metode, raspoložive zapremine uzorka, nivoa pozadinskog odbroja, stabilnosti pripremljene smeše i praktičnih uslova rada u laboratoriji (Todorović et al., 2018).

Plastične bočice, posebno one izrađene od polietilena, mogu pokazivati propustljivost kada se koriste sa rastvaračima kao što su benzen, toluen i ksilen. Međutim, kod savremenih ekološki prihvatljivijih scintilacionih koktela, kao što su Ultima Gold, Pico-fluor i Optifluor, ova pojava je znatno manje izražena. Plastične bočice imaju prednost jer su nelomljive, jeftinije i najčešće daju niži nivo pozadinskog signala u odnosu na staklene bočice. Niži fon plastičnih bočica je značajan pri merenju uzoraka niske aktivnosti, jer tada pozadinski odbroj direktno utiče na granicu detekcije i ukupnu osetljivost metode.

Staklene bočice, naročito ako nisu izrađene od stakla sa niskim sadržajem kalijuma, mogu dati viši pozadinski signal zbog prisustva prirodnih radionuklida u staklu, pre svega ^{40}K (Todorović et al., 2018). Sa druge strane, njihova prednost je dobra transparentnost, koja daje vizuelnu kontrolu pripremljenog uzorka i uočavanje obojenja, taloga, razdvajanja faza ili drugih znakova nehomogenosti.

Izbor bočice se ne može posmatrati univerzalno, već zavisi od prirode uzorka, tipa scintilacionog koktela, potrebe za vizuelnom kontrolom i zahteva konkretne radioanalitičke metode (L'Annunziata et al., 2020; Todorović et al., 2018).

Značaj izbora scintilacione bočice potvrđen je u eksperimentalnom poređenju devet komercijalnih scintilacionih koktela (Verrezen et al., 2008). U navedenom radu uzorci su pripremani u standardnim bočicama zapremine 20 ml. Korištene su borosilikatne staklene bočice

sa niskim sadržajem kalijuma i polietilenske bočice visoke gustine, dok su merenja izvršena pomoću uređaja Packard TriCarb 1900CA i Quantulus 1220. Rezultati su pokazali da stabilnost pripremljene smeše ne zavisi samo od hemijskog sastava koktela i matrice uzorka, već i od materijala bočice.

Scintilacioni koktel

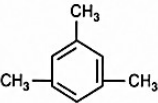
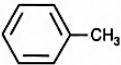
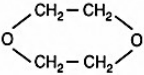
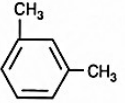
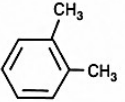
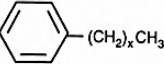
Scintilacioni koktel je ključna komponenta LSC merenja, jer omogućava pretvaranje energije jonizujućeg zračenja u merljiv svetlosni signal. U klasičnoj formulaciji koktel se sastoji od organskog rastvarača i rastvorenih fluor-supstanci, odnosno scintilacionih komponenti. Pored primarnog scintilatora, može sadržati i sekundarni scintilator, odnosno pomerač talasne dužine, čija je uloga da emitovanu svetlost prilagodi spektralnom odzivu fotomultiplikatorskih cevi. Sastav koktela neposredno utiče na efikasnost detekcije, stabilnost signala i pouzdanost LSC merenja (Kessler, 1989; Thomson & Temple, 2020).

Komponente scintilacionog koktela mogu se posmatrati kroz četiri funkcionalne grupe: organski rastvarač, primarni scintilator, sekundarni scintilator i surfaktant, odnosno emulgator. Rastvarač obezbeđuje početni prijem i prenos energije, primarni scintilator emituje fotone nakon prijema pobuđenja, sekundarni scintilator pomera talasnu dužinu emitovane svetlosti ka oblasti efikasnijeg odziva fotomultiplikatora, dok surfaktant omogućava stabilno mešanje vodene faze uzorka sa organskom scintilacionom sredinom (Kessler, 1989).

Rastvarač

Rastvarač ima dvostruku ulogu: omogućava rastvaranje uzorka i scintilacionih supstanci, ali istovremeno predstavlja sredinu u kojoj započinje prenos energije sa produkata nuklearnog raspada. Najpogodniji su aromatični organski rastvarači, jer njihova π -elektronska struktura omogućava lako pobuđivanje i efikasan prenos energije ka scintilatoru. Pored toga, dobar rastvarač treba da obezbedi rastvorljivost radioaktivnog analita i scintilacionih molekula, visok stepen transparentnosti za emitovane fotone i što manji sopstveni doprinos pozadinskom signalu (Kessler, 1989).

Rastvarači koji se koriste u LSC koktelima mogu se podeliti na klasične i savremenije (bezbednije formulacije). Uporedni prikaz najčešćih rastvarača dat je na Slici 4.3.

Rastvarač	Hemijska struktura	Relativna visina impulsa	Tačka paljenja °C
1,2,4-Trimetilbenzen (pseudokumen)		112	50
<i>p</i> -Ksilen		110	30
Toluen		100	5
Benzen		85	-11
1,4-Dioksan		65	12
<i>m</i> -Ksilen		107	25
<i>o</i> -Ksilen		98	29
Alkilbenzen (visoka tačka paljenja)		91	150

Slika 4.3. Najčešći rastvarači za tečne scintilacione koktele. Prilagođeno prema (Kessler, 1989).

Savremeni komercijalni scintilacioni kokteli sve češće se zasnivaju na rastvaračima sa višom tačkom paljenja i povoljnijim toksikološkim osobinama, kao što su diizopropilnaftalen (DIN), fenilksililetan (PXE) i linearni alkilbenzen, odnosno dodecilbenzen (LAB). Ovi rastvarači imaju niži pritisak pare, slabiji miris, manju toksičnost i bolju kompatibilnost sa plastičnim bočicama, što ih čini pogodnijim za rutinska radioanalitička merenja i rad sa većim brojem uzoraka (Kessler, 1989; Todorović et al., 2018).

Primarni scintilatori

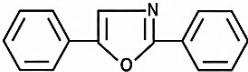
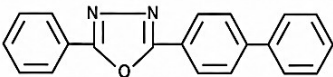
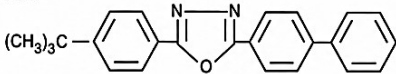
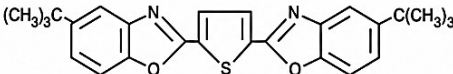
Uloga primarnog scintilatora je da preuzmu energiju od pobuđenih molekula rastvarača i efikasno je konvertuju u svetlosne fotone pogodne za detekciju fotomultiplikatorskim cevima (Todorović et al., 2018).

Za izbor primarnog scintilatora važno je nekoliko faktora. To su optimalna koncentracija u koktelu, maksimalna talasna dužina fluorescencije, vreme raspada svetlosnog impulsa i kvantni prinos. Ove osobine određuju koliko efikasno scintilator pretvara energiju pobuđenja u svetlosni

signal, kao i koliko je taj signal usklađen sa spektralnim odzivom fotomultiplikatorske cevi (Kessler, 1989).

Svetlosni prinos raste sa povećanjem koncentracije scintilatora samo do određene optimalne vrednosti. Nakon toga dolazi do zasićenja, a pri još većim koncentracijama može nastupiti samoprigušenje. Na taj način optimalna koncentracija nije proizvoljna, već zavisi od efikasnosti prenosa energije sa rastvarača na scintilator, rastvorljivosti scintilatora, mogućnosti samoapsorpcije i pojave interakcija između molekula scintilatora pri većim koncentracijama (Todorović et al., 2018).

Najčešće korišćeni primarni scintilatori u LSC koktelima je 2,5-difeniloksazol (PPO). Njegova široka primena povezana je sa dobrom scintilacionom efikasnošću, rastvorljivošću u organskim rastvaračima, relativnom hemijskom stabilnošću, čistoćom, dostupnošću i povoljnom cenom (Kessler, 1989). Pored PPO-a, u tečnoj scintilacionoj analizi koriste se i drugi primarni scintilatori, kao što su PBD, Butyl-PBD i BBOT. Njihov izbor zavisi od potrebnog svetlosnog prinosa, rastvorljivosti, hemijske stabilnosti, emisionog maksimuma i kompatibilnosti sa rastvaračem i uzorkom (Kessler, 1989; Todorović et al., 2018). U savremenim komercijalnim LSC koktelima česta je kombinacija PPO-a kao primarnog scintilatora i bis-MSB-a kao sekundarnog scintilatora. PPO obezbeđuje efikasan prijem i konverziju energije pobuđenja, dok bis-MSB pomera emisioni spektar ka oblasti pogodnijoj za detekciju fotomultiplikatorskom cevi (Thomson & Temple, 2020).

JEDINJENJE	OPTIMALNA KONCENTRACIJA (g/L)	MAKSIMUM FLUORESCENCIJE (nm)	VREME RASPADA t (ns)	KVANTNI PRINOS ϕ
PPO 	5-7	375	1.4	0.83
PBD 	8-10	375	1.0	0.69
Butyl-PBD 	12	385	1.0	0.69
BBOT 	7	446	1.6	0.61

Slika 4.4. Osobine najčešće korišćenih primarnih scintilatora u tečnim scintilacionim koktelima.
Prilagođeno prema (Kessler, 1989).

Na slici 4.4 prikazani su najčešće korišćeni primarni scintilatori, uključujući PPO, PBD, Butyl-PBD i BBOT, sa odgovarajućim optimalnim koncentracijama, maksimumima

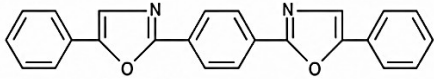
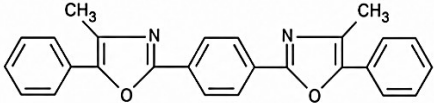
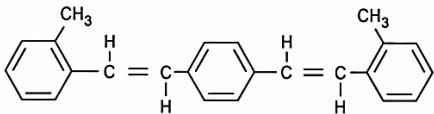
fluorescencije, vremenima raspada i kvantnim prinosima. Nazivi i hemijske formule navedenih primarnih scintilatora su:

Tabela 4.1. Primarni scintilatori u LSC koktelima. Prilagođeno prema (Thomson & Temple, 2020)

Skraćenica	Naziv jedinjenja
PPO	2,5-difeniloksazol
PBD	2-fenil-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oksadiazol
Butyl-PBD	2-(4-t-butilfenil)-5-(4-bifenilil)-1,3,4-oksadiazol
BBOT	2,5-bis-2-(5-t-butil-benzoksazoil) tiofen

Sekundarni scintilatori

Uloga sekundarnog scintilatora je da pomeri emisiju svetlosti iz oblasti oko 370 nm ka većim talasnim dužinama, približno 400–430 nm, gde je odziv fotomultiplikatorskih cevi povoljniji. Na taj način sekundarni scintilator omogućava efikasnije sakupljanje i registrovanje scintilacione svetlosti. Emisioni spektar koktela se bolje usklađuje sa spektralnom osetljivošću fotokatode PMT-a (Kessler, 1989; Todorović et al., 2018).

JEDINJENJE	SKRAĆENICA	KONCENTRACIJA (g/L)	MAKSIMALNA TALASNA DUŽINA FLUORESCENCIJE (nm)
	POPOP	0.05–0.2	415
	M ₂ -POPOP	0.1–0.5	427
	bis-MSB	1.5	425

Slika 4.5. Primeri sekundarnih scintilatora u tečnim scintilacionim koktelima. Prilagođeno prema Kessler (1989).

Kao što je prikazano na slici 4.5, sekundarni scintilatori se razlikuju po optimalnoj koncentraciji i maksimalnoj talasnoj dužini fluorescencije. Ovi parametri su važni jer određuju koliko efikasno sekundarni scintilator preuzima energiju od primarnog scintilatora i emituje svetlost u spektralnoj oblasti pogodnoj za detekciju pomoću fotomultiplikatorskih cevi. Nazivi i hemijske formule navedenih sekundarnih scintilatora su:

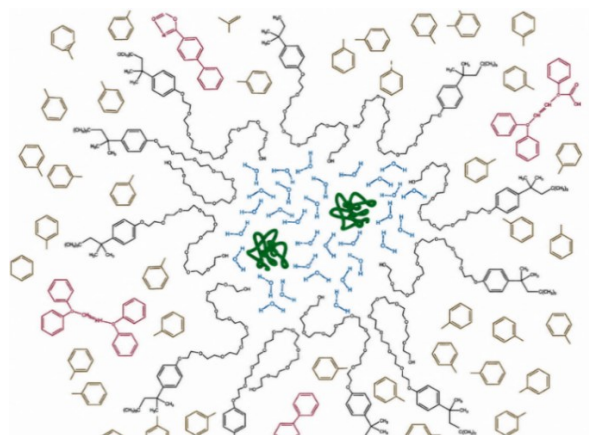
Tabela 4.2. Sekundarni scintilatori u LSC koktelima. Prilagođeno prema (Thomson & Temple, 2020).

Skraćenica	Naziv jedinjenja
POPOP	1,4-bis-2-(5-feniloksazolil)benzen
Bis-MSB	p-bis-(o-metilstiril)benzen
Dimetil POPOP	1,4-bis-2-(4-metil-5-feniloksazolil)benzen

Surfaktanti i emulgatori u koktelima za vodene uzorke

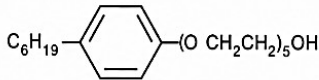
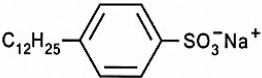
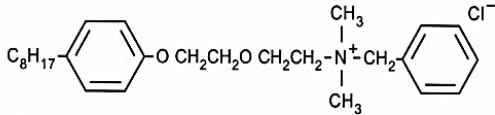
Kod vodenih uzoraka sastav scintilacionog koktela mora biti prilagođen mešanju polarne vodene faze sa organskom scintilacionom sredinom. Takvi kokteli obično sadrže tri osnovne komponente: organski rastvarač, organski scintilator i surfaktant, odnosno emulgator. Surfaktant omogućava formiranje stabilne i homogene smeše uzorka i koktela, što je važno u slučaju većeg udela vode u uzorku. Za pouzdano LSC merenje važno je da smeša uzorka i koktela bude jednofazna ili stabilna gel-faza. Pojava dvofaznog sistema, odnosno odvajanja vodene i organske faze, narušava geometriju brojanja i smanjuje pouzdanost određivanja aktivnosti (Kessler, 1989; Thomson & Temple, 2020)

U LSC koktelima namenjenim vodenim uzorcima najčešće se formiraju mikroemulzije tipa „voda u ulju“, u kojima se veoma male kapljice vodene faze stabilizuju u organskom rastvaraču pomoću površinski aktivnih molekula. Na taj način se radionuklidi prisutni u hidrofilnoj sredini dovode u neposrednu blizinu aromatičnog rastvarača i scintilatora, čime se omogućava efikasniji prenos energije i pouzdanije merenje aktivnosti u vodenim uzorcima (Todorović et al., 2018). Micelijumska struktura emulzionog LSC koktela prikazana je na slici 4.6.



Slika 4.6. Micelijumska struktura emulzionog LSC koktela. Prilagođeno prema (Todorović et al., 2018).

Primeri različitih tipova surfaktanata koji se koriste za stabilizaciju vodene faze u organskoj scintilacionoj sredini prikazani su na slici 4.7.

Naziv	Struktura	Tip
Triton N57		Nejonski
Natrijum-dodecilbenzen-sulfonat		Anjonski
Hyamine 166		Katjonski

Slika 4.7. Primeri surfaktanata koji se koriste u scintilacionim koktelima za vodene uzorke.
Prilagođeno prema (Kessler, 1989).

Povećanjem količine vode dispergovane u emulzionom koktelu raste veličina micela, što može povećati prigušenje i smanjiti efikasnost brojanja. Ako se prekorači kapacitet koktela za prihvatanje vodene faze, smeša može postati mutna, neprozirna ili fazno nestabilna, a emitovani fotoni se tada delimično gube usled rasipanja i interne refleksije (Todorović et al., 2018).

4.6 Interakcija različitih vrsta zračenja u tečnoj scintilacionoj spektrometriji

U tečnoj scintilacionoj spektrometriji alfa, beta i gama zračenje različito doprinose nastanku svetlosnog signala. Upravo zbog toga se razlikuju njihovi spektralni oblici, efikasnosti detekcije i mogućnosti diskriminacije. Pri interakciji jonizujućeg zračenja sa scintilacionim koktelom nastaju jonski parovi, pobuđeni molekuli, slobodni radikali i sekundarne čestice, uz povećanje vibracione, rotacione i kinetičke energije molekula. Konačna emisija fotona iz tečnog scintilacionog rastvora zavisi od niza konkurentnih hemijskih i fizičkih procesa, uključujući reakcije slobodnih radikala, fluorescenciju, fosforescenciju i neradijacionu deaktivaciju (Todorović et al., 2018).

Alfa čestice, iako imaju relativno visoke energije, poseduju kratak domet u tečnom medijumu zbog velike mase i naelektrisanja. Zbog visoke specifične jonizacije duž njihove putanje nastaje velika lokalna koncentracija pobuđenih i jonizovanih molekula. Deo pobuđenja se izgubi kroz konkurentne neradijacione procese pre nego što se energija prenese na molekule koji emituju fotone (Todorović et al., 2018). Alfa čestice proizvode manji svetlosni prinos po jedinici energije u odnosu na beta čestice. U literaturi se navodi da alfa čestice u scintilacionom koktelu proizvode približno 1 foton po keV energije, dok beta čestice proizvode približno 10 fotona po keV (Todorović et al., 2018).

Beta čestice imaju kontinuirani energetska spektar, jer se energija raspada deli između beta čestice i neutrina, odnosno antineutrina. U LSC analizi detektuje se samo energija koju beta čestica preda scintilacionom koktelu, pa se beta spektar prostire od nule do maksimalne energije raspada, $E_{\max}$. Zbog široke raspodele energija beta čestica, beta emiteri se u LSC spektru prepoznaju po

karakterističnom kontinuiranom spektralnom obliku, za razliku od alfa emitera koji daju izraženije pikove visine impulsa. Efikasnost brojanja beta emitera zavisi od energije raspada i od stepena prigušenja u uzorku.

Gama zraci, kao elektromagnetno zračenje, u tečnom scintilacionom koktelu imaju znatno manju sposobnost direktne ekscitacije u odnosu na naelektrisane čestice. Kod radionuklida koji emituju gama zračenje, signal u LSC sistemu često potiče pre svega od sekundarnih elektrona, kao što su Augerovi elektroni, elektroni unutrašnje konverzije ili Komptonovi elektroni. LSC analize gama emitera zasnivaju se uglavnom na detekciji pratećih čestičnih ili elektronskih procesa, a ne na direktnoj detekciji gama fotona (L'Annunziata et al., 2020).

Pored klasične scintilacione detekcije, tečni scintilacioni analizator može se koristiti i za Čerenkovljevo brojanje. Ova metoda se zasniva na detekciji svetlosti koja nastaje kada beta čestice dovoljno visoke energije prolaze kroz providnu sredinu, najčešće vodu, brzinom većom od brzine svetlosti u toj sredini.

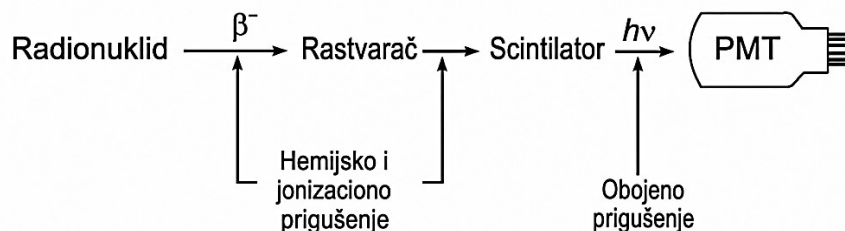
4.7 Prigušenje signala u LSC merenjima

Tačnost određivanja aktivnosti zavisi od efikasnosti kojom se energija nuklearnog raspada pretvara u svetlosne fotone, a zatim u električni signal registrovan fotomultiplikatorskim cevima. Tečni scintilacioni analizator meri broj svetlosnih impulsa u određenom vremenskom intervalu i rezultat izražava kao brzinu brojanja, odnosno CPM (*counts per minute*). Međutim, aktivnost uzorka izražava se kao stvarna brzina raspada, odnosno DPM (*disintegrations per minute*), pa je za tačno određivanje aktivnosti potrebno poznavati efikasnost brojanja. Ona se može izraziti odnosom:

$$\% \text{ efikasnosti} = \frac{CPM}{DPM} \times 100 \quad 4.5$$

Prigušenje (*quench*) predstavlja svaku smetnju koja smanjuje efikasnost pretvaranja energije nuklearnog raspada u svetlosne fotone koji napuštaju scintilacionu bočicu i stižu do detekcionog sistema. Do prigušenja može doći zato što komponente uzorka apsorbuju deo energije raspada pre nego što se ona prenese na rastvarač i fluor, ili zato što apsorbuju već emitovane fotone pre nego što ih registruju fotomultiplikatorske cevi. Posledica je smanjenje intenziteta svetlosnog signala, pomeranje spektra ka nižim visinama impulsa i u mnogim slučajevima, smanjenje ukupne brzine brojanja uzorka (L'Annunziata & Kessler, 2012).

U LSC merenjima najčešće se razmatraju tri osnovna oblika prigušenja: hemijsko, jonizaciono i obojeno prigušenje.



Slika 4.8. Mesta delovanja hemijskog, jonizacionog i obojenog prigušenja u procesu tečne scintilacije. Prilagođeno prema (L'Annunziata & Kessler, 2012).

Hemijsko prigušenje

Hemijsko prigušenje nastaje kada hemijske supstance prisutne u uzorku ili matrici uzorka apsorbiraju deo energije nuklearnog raspada i time ometaju prenos energije ka rastvaraču i scintilacionim molekulima. Ovaj oblik prigušenja jedan je od najčešćih i može značajno smanjiti efikasnost detekcije, posebno kod niskoenergetskih beta emitera. Hemijski agensi prigušenja može se posmatrati kao komponenta koja se takmiči sa scintilacionim koktelom za energiju raspada, zbog čega se smanjuje broj nastalih svetlosnih impulsa i njihova amplituda (L'Annunziata & Kessler, 2012).

Jonizaciono prigušenje

Jonizaciono prigušenje povezano je sa velikom lokalnom gustinom pobuđenih molekula u scintilacionom koktelu. Odziv tečnog scintilatora nije uvek linearno proporcionalan deponovanoj energiji, naročito kod čestica sa većim linearnim prenosom energije, LET (*Linear Energy Transfer*). Kada se duž putanje čestice formira velika koncentracija pobuđenih molekula, raste verovatnoća međusobnih interakcija pobuđenih stanja, pri čemu se deo energije gubi kroz procese koji ne dovode do emisije fotona. Ovaj efekat je izražen kod alfa čestica, niskoenergetskih beta emitera kao što je ^3H , kao i kod radionuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom uz emisiju Augerovih ili Coster-Kronigovih elektrona (L'Annunziata & Kessler, 2012).

Obojeno prigušenje

Obojeno prigušenje javlja se kada uzorak ima vidljivu obojenost ili sadrži supstance koje apsorbiraju svetlost u oblasti emisije scintilacionog koktela. Za razliku od hemijskog, koje smanjuje prenos energije pre nastanka svetlosti, obojeno prigušenje deluje nakon formiranja fotona, tako što apsorbira deo emitovane svetlosti pre nego što ona stigne do fotomultiplikatorskih cevi. Obojeni uzorci mogu dati potcenjene odbroje, naročito ako apsorbiraju talasne dužine koje odgovaraju maksimumu fluorescencije scintilatora (L'Annunziata & Kessler, 2012).

4.8 Metode korekcije prigušenja u LSC merenjima

Nakon što su definisani osnovni oblici prigušenja i njihov uticaj na spektre i efikasnost detekcije, potrebno je razmotriti metode kojima se taj efekat kvantifikuje i koriguje.

Metode korekcije prigušenja zasnivaju se na tome da se za poznate standarde različitog stepena prigušenja odredi veza između efikasnosti brojanja i odgovarajućeg parametra koji opisuje nivo prigušenja. Kada se takva kalibraciona kriva jednom pripremi za dati radionuklid, scintilacioni koktel, geometriju bočice i merni sistem, ona se može koristiti za određivanje efikasnosti nepoznatih uzoraka. Postoji nekoliko metoda korekcije prigušenja u LSC merenjima: metoda internog standarda, metode zasnovane na karakteristikama spektra uzorka, metode zasnovane na eksternom standardu (L'Annunziata & Kessler, 2012; Todorović et al., 2018).

Metoda internog standarda

Metoda internog standarda (*Internal Standard, IS*) jedna je od najstarijih metoda korekcije prigušenja. Zasniva se na tome da se uzorak najpre izmeri bez dodatog standarda, a zatim se u isti uzorak dodaje poznata aktivnost radionuklidnog standarda. Nakon pažljivog mešanja, uzorak se ponovo meri. Razlika između brzine brojanja uzorka sa dodatim standardom i brzine brojanja samog uzorka omogućava izračunavanje efikasnosti detekcije (L'Annunziata & Kessler, 2012).

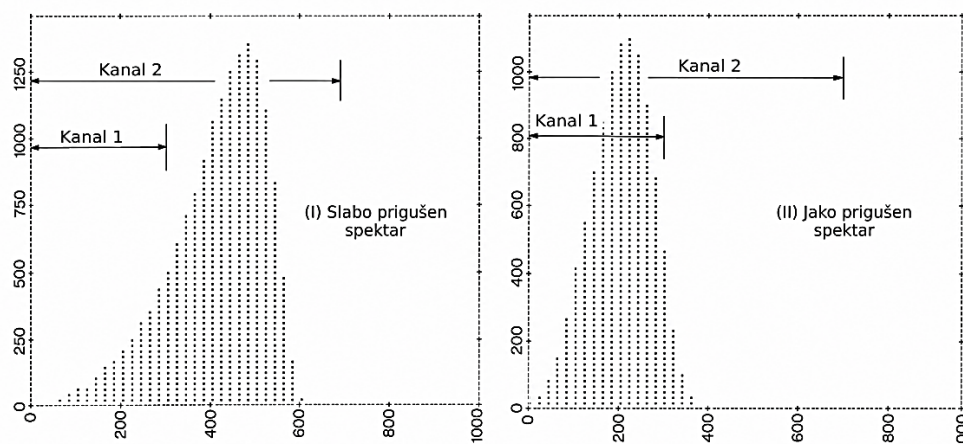
Prednost ove metode je u tome što se efikasnost određuje direktno u matrici analiziranog uzorka. To znači da se u obzir uzimaju konkretni hemijski i fizički uslovi koji utiču na prigušenje. Ovom metodom se koriguje prigušenje, ali se ne uklanjaju nužno druge interferencije, kao što su hemiluminescencija ili slučajni impulsi koji mogu doprineti ukupnom odbroju (Todorović et al., 2018).

Metode zasnovane na karakteristikama spektra uzorka

Drugu grupu metoda čine postupci kod kojih se stepen prigušenja procenjuje na osnovu promena u spektru samog uzorka. Prigušenje dovodi do smanjenja intenziteta svetlosnih impulsa, pa se spektar visine impulsa pomera ka nižim kanalima višekanalnog analizatora. Kod pojedinih radionuklida, naročito niskoenergetskih beta emitera, prigušenje ne utiče samo na položaj spektra, već i na ukupnu površinu ispod spektra, odnosno na izmereni CPM. Oblik, položaj i raspodela spektra mogu koristiti kao pokazatelji stepena prigušenja (Todorović et al., 2018).

Metoda odnosa kanala uzorka — SCR

Metoda odnosa kanala uzorka (*Sample Channels Ratio, SCR*) zasniva se na merenju uzorka u dva različita merna prozora. U prikazanom primeru jedan prozor obično obuhvata uži niskoenergetski deo spektra, dok drugi obuhvata širi opseg impulsa. Promena raspodele odbroja između dva merna prozora pri različitim nivoima prigušenja prikazana je na Slici 4.9.



Slika 4.9. Promena raspodele odbroja u dva merna prozora SCR metode kod slabo i jako prigušenog spektra (Todorović et al., 2018).

Sa porastom prigušenja spektar se pomera ka nižim kanalima, pa se menja odnos odbroja registrovanih u užem i širem regionu merenja. Upravo ova promena odnosa odbroja predstavlja osnovu SCR metode, jer omogućava da se stepen prigušenja proceni iz samog spektra uzorka.

Za primenu SCR metode potrebno je pripremiti set standarda istog radionuklida, iste aktivnosti, ali različitog stepena prigušenja. Za svaki standard određuje se odnos odbroja u izabranim prozorima i efikasnost detekcije. Na osnovu tih podataka konstruiše se kalibraciona kriva prigušenja, koja se zatim koristi za određivanje efikasnosti nepoznatih uzoraka (L'Annunziata & Kessler, 2012; Todorović et al., 2018).

Kombinovana metoda internog standarda i odnosa kanala — IS-SCR

Kombinovana metoda internog standarda i odnosa kanala uzorka, označena kao IS-SCR, razvijena je kako bi se ublažili nedostaci klasičnih metoda. Dodavanjem internog standarda povećava se broj registrovanih impulsa i poboljšava statistička pouzdanost merenja, dok se za procenu prigušenja koristi odnos kanala, a ne apsolutni doprinos dodatog standarda ukupnom odbroju.

Na taj način se smanjuje problem niske statistike koji je karakterističan za SCR metodu, ali se istovremeno ublažava i zahtev klasične metode internog standarda za izuzetno preciznim doziranjem dodatog standarda. Ipak, zbog dodatne manipulacije uzorkom, ova metoda je praktičnija za specifične analitičke situacije nego za brzu rutinsku obradu velikog broja uzoraka (L'Annunziata & Kessler, 2012; Todorović et al., 2018).

Metode zasnovane na eksternom standardu

Metode zasnovane na eksternom standardu predstavljaju praktičan pristup za procenu i korekciju prigušenja u savremenim LSC sistemima. Njihova osnovna prednost je u tome što se nivo prigušenja određuje pomoću eksternog izvora gama zračenja, bez dodavanja radioaktivnog

standarda direktno u uzorak. Na taj način se ne menja hemijski sastav pripremljene smeše, a postupak je pogodan za rutinska merenja većeg broja uzoraka.

U ovom pristupu eksterni gama izvor postavlja se u blizinu scintilacione bočice. Gama zraci interaguju sa sistemom bočica–uzorak–koktel, pri čemu nastaju Komptonovi elektroni. Oni se u scintilacionom koktelu ponašaju slično beta česticama: predaju energiju molekulima koktela i generišu scintilacionu svetlost. Tim putem nastaje karakterističan Komptonov spektar eksternog standarda, čiji se oblik menja u zavisnosti od stepena prigušenja u uzorku (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

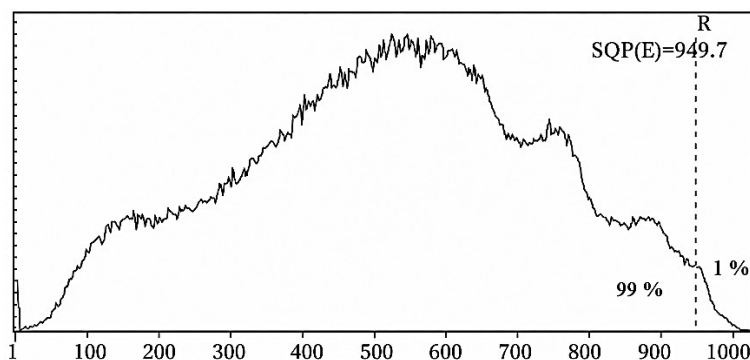
Uzorak se najpre meri bez eksternog izvora, a zatim u prisustvu eksternog gama izvora. Odbroj koji potiče od samog uzorka oduzima se od ukupnog odbroja, tako da preostali spektar potiče od Komptonovih elektrona generisanih eksternim standardom. Pošto se Komptonovi elektroni stvaraju u istom sistemu uzorak–koktel u kome se meri analizirani radionuklid, njihov spektar trpi isti tip prigušenja kao i spektar uzorka. Zbog toga se promene u Komptonovom spektru mogu koristiti kao indikator nivoa prigušenja (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

Za primenu ove metode potrebno je pripremiti set standarda istog radionuklida, sa jednakom aktivnošću, ali sa različitim nivoima prigušenja. Za svaki standard određuju se brzina brojanja, efikasnost detekcije i odgovarajući parametar prigušenja, odnosno QIP (*Quench Indicating Parameter*) dobijen pomoću eksternog standarda. Na osnovu tih podataka konstruiše se kalibraciona kriva efikasnosti detekcije u funkciji QIP vrednosti. Pri merenju nepoznatog uzorka instrument meri njegov odbroj i QIP, a zatim na osnovu kalibracione krive automatski određuje efikasnost brojanja i izračunava aktivnost uzorka izraženu kao DPM. Kao eksterni gama izvori u LSC analizatorima mogu se koristiti radionuklidi kao što su ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{226}Ra i ^{241}Am (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

Spektralni parametar prigušenja eksternog standarda — SQP(E)

Za LSC merenja na instrumentima tipa LKB/Wallac/PerkinElmer, uključujući Quantulus 1220, posebno je značajan spektralni parametar prigušenja eksternog standarda, SQP(E). Ovaj parametar se određuje pomoću eksternog gama izvora, najčešće ^{226}Ra ili ^{152}Eu , a zasniva se na analizi krajnjeg dela Komptonovog spektra eksternog standarda (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

Kod SQP(E) metode eksterni izvor se postavlja ispod bočice sa uzorkom i scintilacionim koktelom. Višekanalni analizator, najčešće sa 1024 logaritamska kanala, određuje položaj krajnjeg dela Komptonovog spektra. Prema (Todorović et al., 2018), SQP(E) se definiše kao najviši kanal koji obuhvata 99% odbroja spektra eksternog izvora, dok se preostali 1% odbroja na kraju spektra isključuje iz proračuna. U disertaciji (Stojković, 2015) navodi se postupak sa 99,5% spektralne površine, pri čemu se iz proračuna isključuje završnih 0,5% spektra. Ova razlika ne menja fizički smisao metode: SQP(E) opisuje položaj krajnjeg dela Komptonovog spektra, koji se sa porastom prigušenja pomera ka nižim kanalima (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).



Slika 4.10. Određen $SQP(E)$ pomoću ^{226}Ra na neprigušenom uzorku (Stojković, 2015).

Kod neprigušenog uzorka $SQP(E)$ ima višu vrednost, jer je svetlosni prinos veći, a Komptonov spektar pomeren ka višim kanalima. Sa porastom prigušenja smanjuje se intenzitet scintilacione svetlosti, pa se spektar eksternog standarda pomera ka nižim kanalima, a $SQP(E)$ vrednost opada. $SQP(E)$ nije univerzalna fizička konstanta, već relativan instrumentalni parametar koji zavisi od konkretnog LSC sistema, scintilacionog koktela, bočice, geometrije merenja i uslova kalibracije.

Pri tumačenju $SQP(E)$ vrednosti treba imati u vidu da ovaj parametar pouzdano prati promene hemijskog i obojenog prigušenja, ali ne mora uvek dovoljno osetljivo da odrazi fizičko prigušenje, naročito kada je ono posledica adsorpcije radionuklida na zidove scintilacione bočice ili narušene homogenosti uzorka (Feng et al., 2015).

U postupku određivanja $SQP(E)$ kod Quantulus sistema iz proračuna se izuzima niskoenergetski deo spektra, najčešće kanali 0–400, jer u toj oblasti mogu doprineti događaji povezani sa tzv. efektom zidova. Ovaj efekat može nastati kada molekuli pojedinih rastvarača prodiru u plastične zidove bočice i izazivaju dodatne scintilacije. Kod savremenijih rastvarača, kao što su linearni alkilbenzen i diizopropilnaftalen, ovaj efekat je znatno manji, ali se niskoenergetski deo spektra ipak često isključuje radi stabilnije procene parametra prigušenja (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

$SQP(E)$ neprigušenog uzorka može se formalno izraziti kao:

$$SQP(E) = P - 400 \quad 4.6$$

gde P označava položaj krajnjeg dela spektra eksternog standarda, dok se vrednost 400 odnosi na početni kanal od koga se razmatra relevantna oblast spektra. Ukupan odbroj eksternog standarda u razmatranom opsegu može se zapisati kao:

$$N_{tot} = \sum_{j=400}^n N_j \quad 4.7$$

gde je N_j odbroj eksternog izvora u kanalu j , a $n = 1024$ ukupan broj kanala. Kanal koji definiše SQP(E) određuje se tako da obuhvati zadati deo ukupne površine spektra.

Kalibraciona kriva SQP(E) i određivanje aktivnosti

Da bi se SQP(E) mogao koristiti za korekciju prigušenja, potrebno je pripremiti seriju standarda istog radionuklida i iste aktivnosti, ali sa rastućim nivoima prigušenja. Za svaki standard meri se brzina brojanja i SQP(E) vrednost. Zatim se izračunava efikasnost detekcije i konstruiše kalibraciona kriva efikasnosti u funkciji SQP(E).

Za niskoenergetske beta emitere standardi za kalibraciju moraju imati dovoljno visoku aktivnost kako bi se obezbedila dobra statistika brojanja. U izvorima se navodi da se za ^3H može zahtevati aktivnost reda 200 000 DPM, dok se za ^{14}C navodi oko 100 000 DPM u kalibracionim bočicama. Ovi podaci pokazuju da kvalitet kalibracione krive zavisi od aktivnosti standarda, stabilnosti pripremljene smeše i pravilnog pokrivanja opsega prigušenja koji se očekuje u realnim uzorcima (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

U praktičnoj primeni ove procedure na Quantulus 1220 sistemu, u radu (Jakonić et al., 2014) pri optimizaciji merenja tricijuma u vodi koristili su SQP(E) kao parametar za kvantifikaciju prigušenja i određivanje efikasnosti brojanja pomoću odgovarajućih kalibracionih krivih.

Izbor odgovarajuće metode korekcije prigušenja

Izbor metode korekcije prigušenja zavisi od više faktora: radionuklida koji se određuje, energije emitovanog zračenja, aktivnosti uzorka, sastava matrice, tipa scintilacionog koktela, odnosa uzorak - koktel, vrste bočice i mogućnosti instrumenta. Metode zasnovane na spektru uzorka korisne su kada je aktivnost dovoljno visoka i kada spektar ima dobru statistiku. Metoda internog standarda može biti veoma tačna, ali je sporija i eksperimentalno zahtevnija. Metode eksternog standarda, posebno SQP(E), imaju prednost u rutinskim analizama uzoraka niske aktivnosti, jer omogućavaju automatsko određivanje nivoa prigušenja bez promene sastava uzorka i bez direktne zavisnosti od aktivnosti samog uzorka.

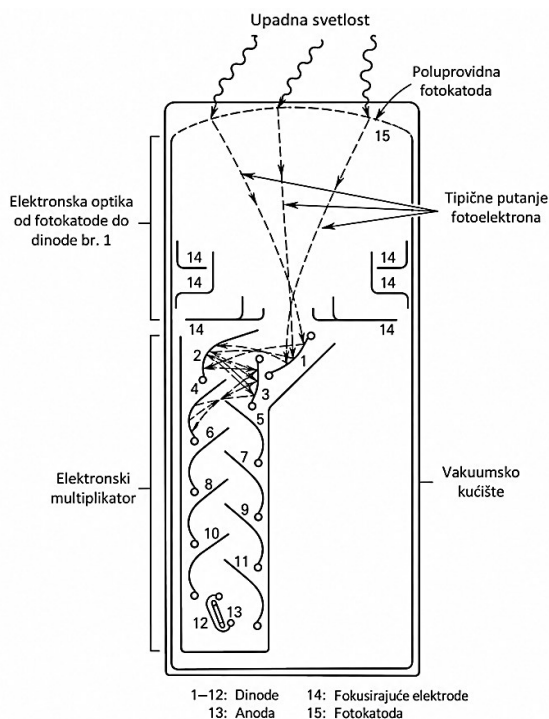
U analizi prirodnih i industrijskih voda ova činjenica ima poseban značaj. Vodeni uzorci mogu sadržati rastvorene mineralne materije, organske komponente, obojenje, kiseonik ili druge supstance koje utiču na prenos energije i detekciju svetlosnih impulsa. Zbog toga nije dovoljno prikazati samo CPM vrednosti, već je potrebno jasno navesti na koji način je određena efikasnost brojanja i kako je izvršena korekcija prigušenja. U metodološkom opisu LSC analize treba navesti korišćeni parametar korekcije, način pripreme kalibracione krive, tip scintilacionog koktela, odnos uzorka i koktela, geometriju bočice i radionuklidne standarde. Takav pristup omogućava da rezultati aktivnosti budu uporedivi i metodološki pouzdani.

4.9 Fotomultiplikatorske cevi u LSC sistemima

4.9.1 Princip rada i elektronska multiplikacija svetlosnog signala

Fotomultiplikatorska cev je najbitniji element detekcionog sistema u tačnoj scintilacionoj spektrometriji. Njena uloga je da veoma slab svetlosni impuls, nastao u scintilacionom koktelu, pretvori u električni signal dovoljne amplitude za dalju elektronsku obradu, brojanje ili spektrometrijsku analizu. U scintilacionim sistemima svetlosni impuls često sadrži mali broj fotona, zbog čega je neophodan detektor koji ima visoku osetljivost, veliki faktor pojačanja, nizak šum i brz vremenski odziv (Knoll, 2010; Todorović et al., 2018).

Osnovni elementi fotomultiplikatorske cevi prikazani su na slici 4.11. Fotoni koji dospeju do fotokatode putem fotoelektričnog efekta izbijaju fotoelektrone. Proces fotoemisije može se posmatrati kroz tri osnovna koraka: apsorpciju upadnog fotona u fotoemisionom materijalu, migraciju pobuđenog elektrona ka površini fotokatode i izlazak elektrona u vakuum. Efikasnost fotokatode zavisi ne samo od energije upadnog fotona, već i od osobina materijala fotokatode, izlaznog rada i gubitaka energije tokom kretanja elektrona ka površini (Knoll, 2010).



Slika 4.11. Osnovni elementi fotomultiplikatorske cevi. Prilagođeno prema (Knoll, 2010).

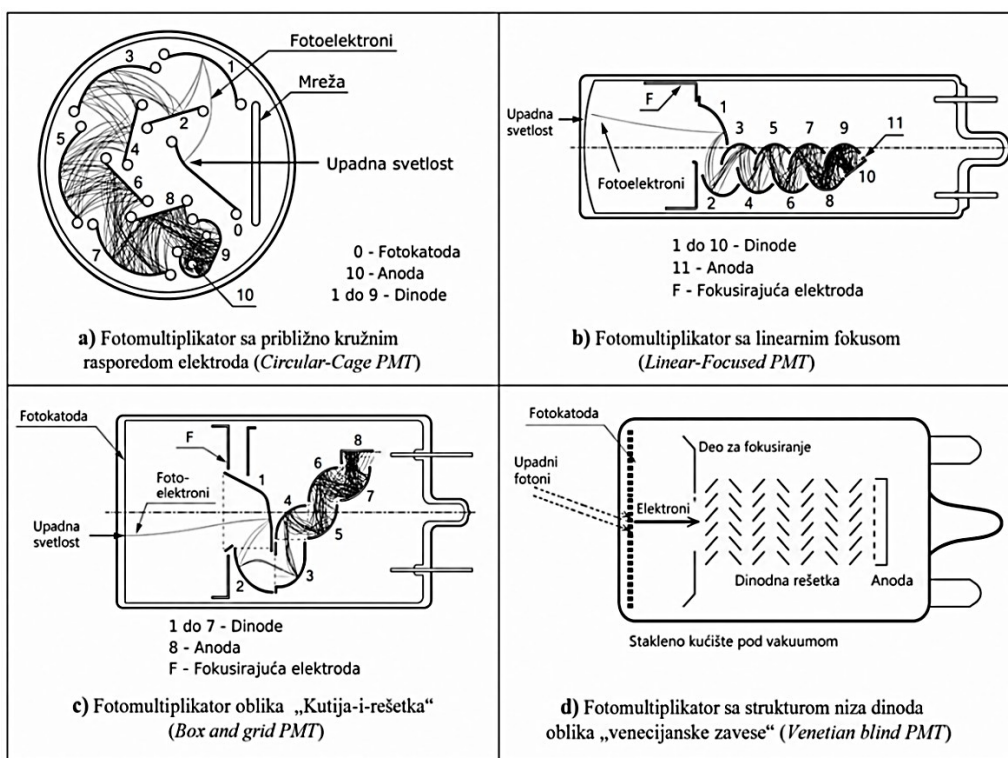
Kod standardnih PMT sistema ukupno pojačanje može dostići vrednosti reda $10^6 - 10^7$, što omogućava registrovanje i vrlo slabih svetlosnih impulsa. Većina fotomultiplikatora pri pravilnom radu zadržava dobru linearnost, tako da je izlazni impuls na anodi proporcionalan broju početnih fotoelektrona (Knoll, 2010; Todorović et al., 2018).

4.9.2 Kvantna efikasnost, konfiguracija dinoda i šum fotomultiplikatorskih cevi

Multiplikacija elektrona na dinodama ima statistički karakter, jer broj sekundarnih elektrona nastalih pri udaru jednog primarnog elektrona nije uvek isti, već fluktuiira oko srednje vrednosti. Ove fluktuacije su značajne pri detekciji slabih svetlosnih impulsa, kada signal može odgovarati malom broju fotoelektrona. Svetlosni prinos scintilacionog koktela, efikasnost sakupljanja fotoelektrona i stabilnost pojačanja PMT-a direktno utiču na energetska rezoluciju i pouzdanost merenja niskih aktivnosti (Knoll, 2010).

Karakteristika fotokatode jeste kvantna efikasnost, to je odnos broja emitovanih fotoelektrona i broja upadnih fotona. Ona zavisi od talasne dužine svetlosti, pa je za dobru detekciju neophodno da se emisijski spektar scintilatora što bolje poklapa sa spektralnom osetljivošću fotokatode (Knoll, 2010).

Konstrukcija sistema dinoda značajno utiče na efikasnost sakupljanja elektrona, linearnost, vremensku rezoluciju i brzinu odziva fotomultiplikatora. Na slici 4.12 prikazani su najčešći konstrukcioni tipovi fotomultiplikatorskih cevi (Knoll, 2010; Todorović et al., 2018).



Slika 4.12. Konstrukcioni tipovi fotomultiplikatorskih cevi: a) fotomultiplikator sa približno kružnim rasporedom elektroda, b) fotomultiplikator sa linearnim fokusom, c) fotomultiplikator tipa „kutija-i-rešetka“ i d) fotomultiplikator sa strukturom niza dinoda tipa „venecijanske zavese“. Prilagođeno prema (Todorović et al., 2018).

Za LSC merenja su značajni nizak šum i stabilan rad fotomultiplikatora. Smetnje mogu poticati od tamne struje, termičke emisije elektrona sa fotokatode, prirodne radioaktivnosti materijala od kojih je izrađena cev i drugih slučajnih impulsa (Todorović et al., 2018).

4.10 Niskofonski spektrometar Quantulus 1220

Quantulus 1220TM je niskofonski tečni scintilacioni spektrometar namenjen merenju veoma niskih nivoa radioaktivnosti. Prema dostupnim opisima, uređaj je projektovan za merenje veštačkih, kosmogenih i prirodnih radionuklida u uzorcima niske aktivnosti (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).



Slika 4.13. Niskofonski tečni scintilacioni spektrometar Quantulus 1220TM

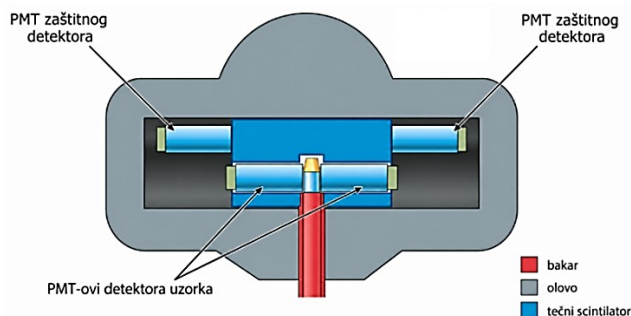
Instrument se koristi za detekciju alfa i beta zračenja, Čerenkovljevog zračenja, X-zraka, Augerovih elektrona, luminescencije i, u određenim uslovima, gama zračenja. Njegova osnovna prednost u odnosu na konvencionalne LSC analizatore jeste kombinacija visoke stabilnosti, niskog i stabilnog pozadinskog nivoa, dobre efikasnosti brojanja i napredne alfa/beta separacije pomoću analize oblika impulsa. Zbog toga je pogodan za dugotrajna merenja uzoraka niske aktivnosti, kod kojih su stabilnost instrumenta i redukcija fona presudni za dostizanje niskih granica detekcije (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Prema tehničkim podacima proizvođača, Quantulus 1220 ima dimenzije približno $101 \times 156 \times 92 \text{ cm}^3$ i masu oko 1000 kg. Uređaj koristi automatski sistem za rukovanje uzorcima, sa kapacitetom do 60 uzoraka raspoređenih u tri nosača. Mogu se koristiti standardne staklene i plastične bočice, kao i specijalne bočice manjih zapremina uz odgovarajuće adaptere. Merenja se mogu zadavati prema različitim protokolima, sa individualnim vremenima brojanja, ponavljanjima, ciklusima i definisanim mernim prozorima (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Za kontrolu i obradu podataka koristi se eksterni računar i softverski sistem WinQ, dok se spektri mogu dodatno analizirati pomoću programa EASY View. Za svaki uzorak mogu se dobiti informacije o odbroju, spektru, identifikaciji uzorka, vremenu merenja, izabranim mernim prozorima i parametrima kvaliteta merenja, uključujući i indikatore prigušenja (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Pasivna i aktivna zaštita na sistemu Quantulus

Sistem za redukciju pozadinskog zračenja se zasniva na kombinaciji pasivne i aktivne zaštite. Pasivna zaštita obuhvata masivni asimetrični olovni štiti niske radioaktivnosti, koji smanjuje doprinos gama zračenja iz okoline i deo kosmičkog zračenja. Prema opisima iz literature, zaštita je najdeblja iznad merne komore, jer je u tom pravcu doprinos kosmičkog zračenja vrlo značajan, dok su bočne i donje strane zaštićene slojevima odgovarajuće debljine (Todorović et al., 2018; Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).



Slika 4.14. Pasivna i aktivna zaštita na sistemu Quantulus 1220

Pored olovne zaštite, u sistemu pasivne zaštite koriste se i materijali kao što su bakar i kadmijum. Njihova uloga je da dodatno smanje doprinos sekundarnog zračenja, uključujući X-zračenje i termalne neutrone nastale interakcijama kosmičkog zračenja sa zaštitnim materijalima (Stojković, 2015).

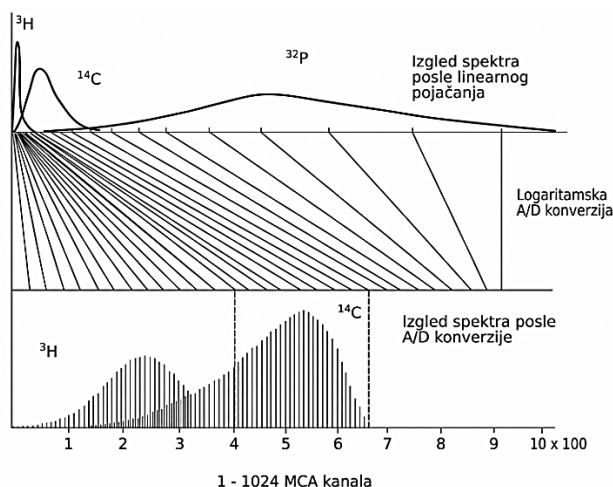
Quantulus koristi i aktivnu zaštitu u obliku veto detektora. Aktivna zaštita zasniva se na scintilatoru na bazi mineralnog ulja, koji okružuje mernu komoru i detekcioni sistem. Scintilacije nastale u zaštitnom detektoru registruju se pomoću dodatnih fotomultiplikatorskih cevi. Ako se događaj istovremeno registruje u uzorku i u zaštitnom detektoru, on se tumači kao događaj koji potiče od spoljašnjeg zračenja i odbacuje se iz spektra uzorka. Aktivna zaštita ima značajnu ulogu i u eliminaciji događaja izazvanih kosmičkim zračenjem. Brze čestice kosmičkog porekla mogu izazvati Čerenkovljevo zračenje u staklu fotomultiplikatorskih cevi, što bi se bez zaštite moglo registrovati kao lažni signal (Todorović et al., 2018; Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Višekanalni analizatori i spektralna obrada podataka

Quantulus koristi dva dualno programabilna višekanalna analizatora, čime se omogućava istovremeno prikupljanje više spektara. Svaki analizator može biti podeljen na dve memorijske polovine, pa instrument može istovremeno beležiti do četiri spektra, uz visoku spektralnu rezoluciju. Ova mogućnost je važna jer se pored spektra uzorka mogu pratiti i spektri odbijenih događaja, spektri zaštite, hemiluminescentni signali ili drugi dijagnostički signali koji pomažu u kontroli kvaliteta merenja (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Logaritamska A/D konverzija u Quantulusu je pogodna za merenje niskoenergetskih beta emitera. Ona omogućava proširenje niskoenergetskog dela spektra, čime se postiže bolja

optimizacija mernih prozora za radionuklide kao što su ^3H i ^{14}C . Visokoenergetski deo spektra je pri tome relativno sabijen, dok se niskoenergetski događaji raspoređuju preko većeg broja kanala, što olakšava razdvajanje korisnog signala od pozadinskih događaja (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005). Na slici 4.15 prikazan je princip obrade impulsa u višekanalnom analizatoru, od linearno pojačanog analognog signala do digitalno prikazanog spektra nakon A/D konverzije.



Slika 4.15. Funkcija višekanalnog analizatora. Izgled spektara nakon linearnog pojačavanja i A/D konverzije.

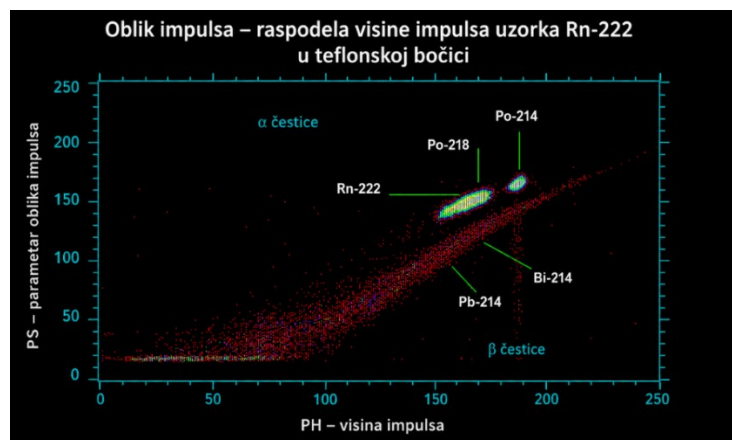
Instrument omogućava izbor više mernih prozora, čuvanje kompletnih spektralnih informacija i primenu različitih logičkih konfiguracija merenja (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Analiza oblika impulsa i alfa/beta separacija

Analiza oblika impulsa, odnosno Pulse Shape Analysis, je tehnika koja omogućava razdvajanje alfa i beta događaja na osnovu razlike u vremenskoj strukturi scintilacionog impulsa. Alfa čestice, zbog veće energije i većeg linearnog prenosa energije, stvaraju veći udeo pobuđenih tripletnih stanja u scintilacionom koktelu. Nasuprot tome, beta čestice dominantnije pobuđuju singletna stanja i zato daju impulse kraćeg trajanja (Stojković, 2015; Todorović et al., 2018).

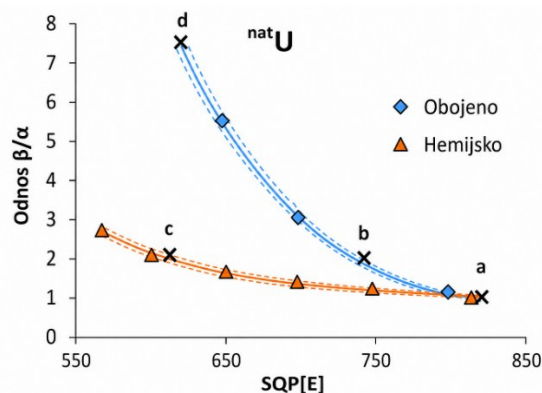
Elektronsko razdvajanje alfa i beta događaja postiže se podešavanjem linije podele u ravni amplituda–dužina impulsa. Događaji iznad podešene granice usmeravaju se u spektar dugih impulsa, koji odgovara alfa događajima, dok se događaji ispod granice usmeravaju u spektar kratkih impulsa, koji odgovara beta događajima. Položaj granice podešava se izborom PSA nivoa, a optimalna vrednost zavisi od sastava scintilacionog koktela, vrste rastvarača, stepena prigušenja i karakteristika uzorka (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Na slici 4.16 prikazan je primer dvodimenzionog PSA prikaza za uzorak radona u vodi. Raspodela događaja data je u koordinatama visine impulsa, odnosno amplitude signala, (*pulse height*, PH) i oblika impulsa (*pulse shape*, PS) (Davies, 2006).



Slika 4.16. Dvodimenzioni PSA prikaz alfa i beta događaja u uzorku radona u vodi. Prilagođeno prema (Davies, 2006).

Alfa/beta razdvajanje u LSC sistemu ne treba posmatrati kao potpuno idealan proces. Pri diskriminaciji događaja može doći do prelivanja impulsa, odnosno *spillover* efekta, kada se deo alfa događaja registruje u beta regionu ili deo beta događaja u alfa regionu. U radu (Piraner et al., 2023) pokazali su da intenzitet ovog efekta zavisi od matrice uzorka, nivoa aktivnosti, tipa emitera i karakteristika LSC instrumenta. Na kvalitet alfa/beta separacije dodatno utiče i prigušenje, jer ono može promeniti amplitudu i oblik scintilacionih impulsa. Isti nivo prigušenja, izražen npr. preko SQP(E), ne mora dovesti do istog alfa/beta prelivanja ukoliko je prigušenje hemijsko ili obojeno.



Slika 4.17. Odnos između beta i alfa odbroja kao funkcija SQP(E) za obojeno i hemijsko prigušenje u standardima prirodnog uranijuma. Prilagođeno prema (Fons-Castells et al., 2017)

Zbog toga kalibracioni standardi treba da budu što sličniji realnim uzorcima, posebno pri analizi prirodnog uranijuma, gde promena odnosa β/α odbroja može uticati na tačnost alfa/beta separacije (L'Annunziata et al., 2020; Fons-Castells et al., 2017).

Rad sa uzorcima i kontrola stabilnosti merenja

Stabilnost pripremljene smeše uzorka i scintilacionog koktela je važna kod uzoraka koji se mere nakon dužeg stajanja ili se ponovo mere posle određenog vremena. U radu (Feng et al., 2015)

pokazali su da se promene nivoa prigušenja tokom vremena mogu koristiti kao pokazatelj stabilnosti LSC uzorka. Ako su te promene male, njihov uticaj na određivanje aktivnosti može biti zanemarljiv. Međutim, izraženija nestabilnost uzorka može uticati na efikasnost brojanja, naročito kod niskoenergetskih beta emitera, kao i na rezultate alfa/beta diskriminacije. Pažnju treba posvetiti radionuklidima čiji su hemijski oblici skloni adsorpciji na zidove scintilacione bočice, jer tada može nastati fizičko prigušenje koje se ne mora u potpunosti prepoznati samo na osnovu SQP(E) parametra (Feng et al., 2015).

Unutrašnjost instrumenta održava se temperaturno stabilnom pomoću Peltierovih elemenata, a prema tehničkom opisu moguće je održavanje temperature unutar određenog opsega u odnosu na temperaturu okoline. Stabilnost temperature je važna jer promene temperature mogu uticati na stabilnost scintilacionog koktela, rad fotomultiplikatora i ukupnu reproduktivnost merenja (Stojković, 2015; PerkinElmer, 2005).

Proizvođač navodi i automatski stabilizator spektra, koji proverava rad fotomultiplikatorskih cevi i pojačavača impulsa korišćenjem referentnih LED izvora. Visoki napon se automatski podešava kako bi se održala stabilnost izlaznog signala. Ova funkcija je važna za dugotrajna merenja niskih aktivnosti, gde i male promene u pojačanju ili položaju spektra mogu uticati na tačnost rezultata (PerkinElmer, 2005).

5 VISOKOREZOLUCIONA GAMA-SPEKTROMETRIJA

5.1 Osnovi gama-spektrometrije

Gama-spektrometrija je analitička metoda zasnovana na merenju energije i intenziteta gama-zračenja emitovanog iz radionuklida prisutnih u uzorku. Energije gama-fotona posledica su prelaza između diskretnih energetske nivoa atomskog jezgra. Zato su karakteristične za određene radionuklide. Na toj osobini zasniva se kvalitativna analiza, odnosno identifikacija radionuklida prema položaju pikova u spektru. Kvantitativna analiza zasniva se na određivanju neto površine pika, uz poznavanje efikasnosti detekcije, verovatnoće emisije gama-zraka i vremena merenja (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Gama-emisija se najčešće javlja kao prateći proces nakon alfa ili beta raspada, kada novonastalo jezgro ostane u pobuđenom stanju. Pri emisiji gama-zraka ne dolazi do promene protonskog broja, neutronskog broja ni masenog broja. Jezgro samo gubi višak energije i prelazi u niže energetske stanje (Gilmore, 2008).

U kvantitativnoj gama-spektrometriji osnovna veličina nije visina pika, već njegova neto površina. U osnovnom obliku aktivnost radionuklida može se izraziti jednačinom:

$$A = \frac{N_p}{t \cdot \varepsilon(E_\gamma) \cdot P_\gamma} \quad 5.1$$

gde je A – aktivnost radionuklida, N_p – neto površina pika, t – vreme merenja, $\varepsilon(E_\gamma)$ – efikasnost detekcije za energiju E_γ , a P_γ – verovatnoća emisije odgovarajućeg gama-zraka. U realnim merenjima ovaj izraz se dopunjuje korekcijama za geometriju merenja, raspad radionuklida, mrtvo vreme, samoapsorpciju u uzorku, pozadinsko zračenje i koincidentne efekte (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Gama-spektrometrija je pogodna za radiološku karakterizaciju jer je najčešće nedestruktivna metoda. Uzorak se nakon pripreme i postavljanja u odgovarajuću mernu geometriju meri direktno. Metoda omogućava istovremenu identifikaciju i kvantifikaciju više radionuklida, pod uslovom da su gama-linije dovoljno izražene i da su spektralne interferencije pravilno razmotrene. U gama-spektrometriji visoke rezolucije najčešće se koriste HPGe detektori. U odnosu na scintilacione detektore, kao što je NaI(Tl), HPGe detektori imaju znatno bolju energetske rezoluciju. Zbog toga omogućavaju razdvajanje bliskih gama-linija i pouzdaniju analizu složenih spektara (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

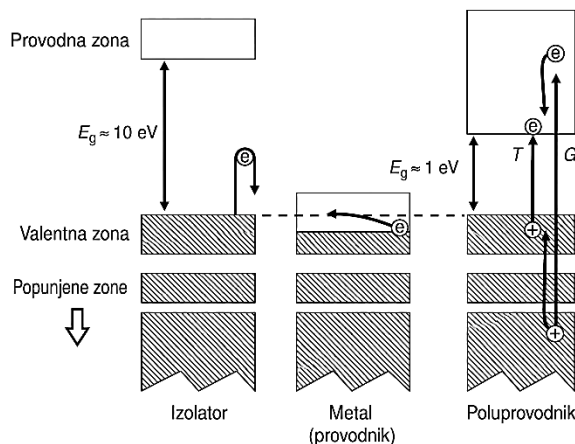
Kada se celokupna energija gama-fotona apsorbuje u aktivnoj zapremini detektora, događaj doprinosi piku pune energije. Kada se apsorbuje samo deo energije, događaj doprinosi Komptonovom kontinuumu, piku bekstva ili drugim spektralnim strukturama (Gilmore, 2008; Knoll, 2010). Kod velikog detektora veća je verovatnoća da gama-foton, posle jedne ili više interakcija, preda celokupnu energiju aktivnoj zapremini. Tada je izraženiji pik pune energije. Kod manjeg detektora veća je verovatnoća da rasejani fotoni ili anihilacioni fotoni napuste detektor.

Tada su izraženiji Komptonov kontinuum i pikovi bekstva, a udeo događaja u piku pune energije je manji (Gilmore, 2008). U realnom HPGe spektru mogu se uočiti pik pune energije, Komptonov kontinuum, Komptonova ivica, pik rasejanja unazad, anihilacioni pik od 511 keV, kao i pikovi jednostrukog i dvostrukog bekstva kod gama-zraka viših energija (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

5.2 HPGe detektori u gama-spektrometriji

Germanijumski detektori, visoke čistoće odnosno HPGe detektori, predstavljaju osnovu visokorezolucione gama-spektrometrije. Njihova glavna prednost je precizno određivanje energije gama-fotona. Zbog toga se koriste kada je potrebno razdvojiti bliske energetske linije i pouzdano identifikovati radionuklide u složenim spektrima (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Rad HPGe detektora zasniva se na osobinama poluprovodnika. U čvrstim telima elektroni se nalaze u energetske zonama. Za rad detektora najvažnije su valentna i provodna zona, između kojih se nalazi zabranjena zona. Kod poluprovodnika je ta zona znatno uža nego kod izolatora, pa elektroni mogu preći u provodnu zonu pri apsorpciji energije. Upravo time se objašnjava zašto poluprovodnik može dati električni signal nakon interakcije zračenja. Razlika između izolatora, metala i poluprovodnika prikazana je na slici 5.1 (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).



Slika 5.1. Šematski prikaz energetske zone kod izolatora, metala i poluprovodnika. Prilagođeno prema (Gilmore, 2008).

Kada gama-foton interaguje sa germanijumskim kristalom, energija se prenosi na sekundarne elektrone. Oni nastaju fotoefektom, Komptonovim rasejanjem ili stvaranjem para. Sekundarni elektroni zatim gube energiju u kristalu i stvaraju parove elektron-šupljina. Elektron prelazi u provodnu zonu, dok u valentnoj zoni ostaje šupljina. Oba nosioca učestvuju u nastanku detektorskog signala (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Aktivni deo HPGe detektora je depletovana oblast, odnosno oblast prostornog naelektrisanja. U toj oblasti koncentracija slobodnih nosilaca je mala. Istovremeno postoji električno polje koje razdvaja i prikuplja parove elektron-šupljina. Kod gama-spektrometrije je važno da depletovana oblast obuhvati što veću zapreminu kristala (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Depletovana oblast nastaje formiranjem p–n strukture i primenom inverznog napona. Germanijumski detektor se u praksi ne izrađuje prostim spajanjem dva odvojena poluprovodnika. Širina depletovane oblasti zavisi od primenjenog inverznog napona i efektivne koncentracije nečistoća u kristalu (Gilmore, 2008).

5.3 Efikasnost detekcije

Efikasnost detekcije predstavlja jednu od osnovnih veličina u kvantitativnoj gama–spektrometriji. Ona povezuje broj registrovanih impulsa u spektru sa brojem gama–fotona koje emituje izvor. U zavisnosti od načina definisanja, razlikuju se relativna efikasnost, apsolutna efikasnost pika pune energije, apsolutna totalna efikasnost i intrinzična efikasnost. Za određivanje aktivnosti radionuklida najvažnija je efikasnost pika pune energije, jer se aktivnost računa iz neto površine odgovarajućeg gama–pika (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Relativna efikasnost najčešće se koristi kao tehnička karakteristika HPGe detektora. Ona se izražava u odnosu na efikasnost standardnog NaI(Tl) scintilacionog detektora za gama–liniju ^{60}Co energije 1332 keV, pri propisanoj mernoj geometriji. Ova veličina je korisna za poređenje detektora, ali nije dovoljna za izračunavanje aktivnosti radionuklida u realnim uzorcima (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Apsolutna ukupna efikasnost odnosi se na verovatnoću da gama–foton emitovan iz izvora bude registrovan bilo gde u spektru. Ona obuhvata događaje u piku pune energije, ali i događaje u Komptonovom kontinuumu i drugim delovima spektra. Nasuprot tome, efikasnost pika pune energije obuhvata samo one događaje kod kojih je celokupna energija gama–fotona deponovana u aktivnoj zapremini detektora i registrovana u odgovarajućem piku pune energije (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Intrinzična efikasnost odnosi se na odnos broja registrovanih događaja i broja gama–fotona koji su stvarno dospeli na detektor. Ona opisuje detektor kao fizički sistem i ne uključuje direktno geometrijski raspored izvora i detektora. Geometrijska efikasnost, sa druge strane, opisuje deo ukupno emitovanih fotona koji zbog prostornog rasporeda može dospeti do detektora (Gilmore, 2008; Knoll, 2010):

Efikasnost pika pune energije menja se sa energijom gama–zračenja. Na niskim energijama značajnu ulogu imaju apsorpcija u kapi detektora, mrtvom sloju, prozoru detektora, posudi za uzorak i samom uzorku. Zbog toga efikasnost može biti smanjena u oblasti niskih energija, posebno kod p–tipa koaksijalnih HPGe detektora sa debljim spoljašnjim kontaktom. U srednjem energetsom opsegu većina fotona i dalje ima značajnu verovatnoću interakcije u germanijumu, ali deo fotona posle Komptonovog rasejanja može napustiti aktivnu zapreminu. Na višim energijama povećava se verovatnoća da foton prođe kroz detektor bez potpune apsorpcije, pa efikasnost pika pune energije opada (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Efikasnost detekcije zavisi od geometrije uzorka. Promena oblika posude, visine punjenja, položaja uzorka ili rastojanja od detektora menja prostorni ugao i srednju putanju fotona do aktivne zapremine. Zbog toga kalibracioni standard i realni uzorak treba da imaju istu ili što sličniju

geometriju. Ovaj uslov je važan kada se uzorci mere blizu detektora. U bliskoj geometriji i mali pomeraj efektivnog položaja aktivnosti menja brzinu brojanja. Zbog toga je u rutinskoj pripremi uzoraka važno koristiti standardizovane posude, istu visinu punjenja i isti položaj uzorka u odnosu na detektor. Kod rastresitih materijala dodatno treba kontrolisati zbijenost, masu i zapreminu uzorka (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

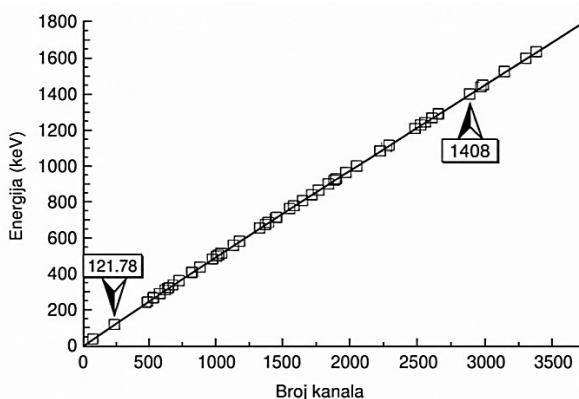
Gustina i hemijski sastav uzorka utiču na efikasnost preko samoapsorpcije. Ovaj efekat je izraženiji pri nižim energijama, kod većih gustina i kod materijala sa većim efektivnim atomskim brojem. Zato standard i uzorak treba da budu što sličniji po geometriji, gustini i sastavu, naročito kada se analiziraju niskoenergetske gama–linije (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Ako realni uzorak nije identičan kalibracionom standardu, potrebno je primeniti korekcije ili koristiti metodu transfera efikasnosti. Matematički modeli i Monte Carlo proračuni mogu uzeti u obzir oblik uzorka, gustinu, hemijski sastav, dimenzije detektora i apsorpciju u materijalima između uzorka i kristala. Tačnost takvih proračuna zavisi od kvaliteta ulaznih podataka, posebno od poznavanja dimenzija detektora, mrtvog sloja i položaja kristala u kućištu (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Energetska kalibracija i rezolucija spektrometra

Energetska kalibracija uspostavlja vezu između broja kanala u spektru i energije gama–zračenja. Digitalni spektar je raspodela registrovanih impulsa po kanalima multikanalnog analizatora. Da bi se pikovi mogli identifikovati, položaj centra pika mora se prevesti u energiju. Zato je energetska kalibracija osnovni korak u analizi gama–spektra (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Energetska kalibracija izvodi se pomoću izvora koji emituju gama–zrake poznatih energija. Kalibracione energije treba da pokriju ceo opseg koji će se koristiti u analizi uzoraka. Za rutinska merenja često je dovoljna linearna kalibracija, dok se kod preciznijih merenja ili širih energetskih opsega mogu koristiti funkcije višeg reda (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).



Slika 5.2. Primer energetske kalibracije spektrometra pomoću više gama–linija poznatih energija. Prilagođeno prema (Gilmore, 2008).

Svrha energetske kalibracije je tačna identifikacija radionuklida u nepoznatom uzorku. Ako je kalibracija nepouzdana, pik se može pogrešno povezati sa gama–linijom drugog radionuklida (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Pored položaja pika, za analizu spektra važna je i njegova širina. Širina pika najčešće se izražava kao puna širina na polovini maksimuma, odnosno FWHM. Ova veličina je mera energetske rezolucije spektrometra. Što je FWHM manji, to je bolja sposobnost sistema da razdvoji dve bliske gama–linije (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

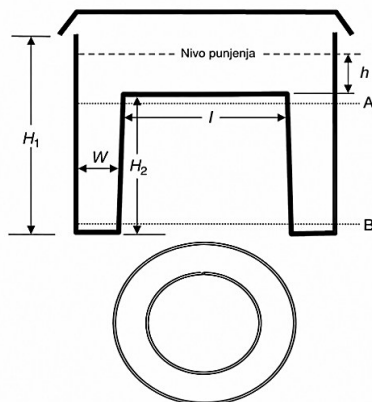
Kalibracija širine pika određuje kako se FWHM menja sa energijom. Ona je važna za automatsku obradu spektra, određivanje granica pika, razdvajanje preklopljenih pikova i procenu kvaliteta merenja (Gilmore, 2008).

Marinelli geometrija

U gama–spektrometriji uzoraka niske aktivnosti, izbor merne geometrije direktno utiče na efikasnost detekcije i pouzdanost rezultata. Kada se aktivnost izražava po jedinici mase ili zapremine, povećanje količine uzorka može poboljšati minimalnu detektabilnu aktivnost. Ipak, to poboljšanje nije linearno, jer se sa povećanjem zapremine povećava i prosečno rastojanje dela uzorka od detektora, pa ukupna efikasnost brojanja opada (Gilmore, 2008). Za uzorke veće zapremine, kao što su vode, zemljišta, sedimenti i slični materijali, često se koristi Marinelli geometrija. Marinelli posuda ima centralno udubljenje, odnosno tzv. *re–entrant* oblik, koji omogućava da uzorak delimično obuhvati kapu detektora. Na taj način veći deo uzorka dolazi u povoljniji položaj u odnosu na aktivnu zapreminu HPGe detektora (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Gilmore pokazuje da efikasnost brojanja nije ista u svim položajima oko detektora. Kod p–tipa germanijumskog detektora efikasnost je veća kada se izvor nalazi iznad čeonu površine detektora nego kada se nalazi sa strane. Pomeranje izvora za 1 cm od kape detektora može smanjiti efikasnost za približno 40%.

Standardna Marinelli posuda predstavlja praktično rešenje za ovakvu vrstu merenja. Koriste se standardne zapremine od približno 450 ml ili 1000 ml (Gilmore, 2008).



Slika 5.3. Standardna Marinelli posuda sa re–entrant geometrijom. Prilagođeno prema (Gilmore, 2008)

Dostupni su kalibrisani standardi pripremljeni u Marinelli posudama, što pojednostavljuje određivanje efikasnosti za ovakve uzorke (Knoll, 2010).

Povećanje zapremine uzorka u Marinelli posudi ne dovodi uvek do proporcionalnog poboljšanja osetljivosti. Veći uzorak sadrži više aktivnosti, ali se istovremeno deo materijala nalazi dalje od detektora. Još jedno ograničenje Marinelli geometrije jesu koincidentni događaji. Pošto se značajan deo uzorka nalazi blizu detektora, povećava se verovatnoća da dva ili više zračenja emitovanih u kaskadi budu registrovana gotovo istovremeno (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

5.4 EFFTRAN i MEFFTRAN softveri

EFFTRAN je softverski alat zasnovan na metodi transfera efikasnosti. Vidmar ga opisuje kao Monte Carlo kod za proračun transfera efikasnosti u gama-spektrometriji cilindričnih uzoraka. Program je namenjen geometrijama sa cilindričnom simetrijom, pri čemu su uzorak i detektor postavljeni koaksijalno (Vidmar, 2005).

U EFFTRAN modelu definišu se geometrijski i fizički parametri detektora, standarda i uzorka. Za detektor se zadaju dimenzije germanijumskog kristala, debljine prednjeg i bočnog mrtvog sloja, dimenzije centralnog otvora, debljina mrtvog sloja oko njega, dimenzije kape i prozora, nosač kristala, sastav i gustina odgovarajućih materijala. Za uzorak se zadaju dimenzije posude, visina punjenja, gustina, sastav matrice i položaj u odnosu na detektor (Vidmar, 2005).

Na osnovu ovih podataka program računa virtuelne totalne efikasnosti za referentnu i realnu geometriju. Na taj način se merena efikasnost pika pune energije za referentni standard prenosi na geometriju realnog uzorka. Prednost metode je u tome što se ne zahteva priprema posebnog standarda za svaku novu kombinaciju geometrije, zapremine, gustine i hemijskog sastava.

Vidmar navodi da je kod dovoljno brz za rutinsku analizu gama-spektara. U poređenju sa rezultatima Euromet međupoređenja, za tačkaste izvore na rastojanjima od 5 cm i 20 cm dobijena su veoma dobra slaganja, dok se za rastojanje od 2 cm i za zapreminske uzorke može očekivati relativna tačnost reda nekoliko procenata, u zavisnosti od energije, geometrije i kvaliteta ulaznih parametara (Vidmar, 2005).

Najvažnije ograničenje EFFTRAN-a jeste zahtev da model odgovara stvarnoj geometriji merenja. U originalnom radu metoda je razvijena za cilindrične uzorke postavljene koaksijalno sa osom simetrije detektora. Zbog toga se pri primeni mora proveriti da li realna posuda, raspored uzorka i položaj u odnosu na detektor odgovaraju pretpostavkama modela.

MEFFTRAN predstavlja verziju metode transfera efikasnosti prilagođenu proračunu efikasnosti u Marinelli geometriji. Prva eksperimentalna provera ovog softvera izvedena je na HPGe detektorima pri kalibraciji uzoraka životne sredine merenih u Marinelli posudama (Krneta Nikolić et al., 2016). Proračun se zasniva na definisanju referentne kalibracione krive, geometrije detektora, geometrije uzorka, visine punjenja, gustine i hemijskog sastava matrice. Različite matrice se u softveru opisuju preko hemijskog sastava i gustine, dok se geometrija merenja definiše kao Marinelli posuda sa odgovarajućim dimenzijama i visinom punjenja.

5.5 Obrada gama–spektra, granica detekcije i merna nesigurnost

Kvantitativna analiza gama–spektra zasniva se na određivanju neto površine fotopika. Neto površina predstavlja broj impulsa koji potiču od gama–zračenja određenog radionuklida, nakon oduzimanja doprinosa kontinuumske pozadine. Identifikacija radionuklida vrši se na osnovu energije fotopika, dok se aktivnost određuje iz njegove neto površine, uz poznatu efikasnost detekcije i verovatnoću emisije odgovarajuće gama–linije (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Procena pozadine jedan je od najosetljivijih koraka u obradi spektra. Kod niskih aktivnosti, preklopljenih pikova, izraženog Komptonovog kontinuumu ili prirodne pozadine, izbor granica pika i bočnih regiona može značajno uticati na rezultat (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

U gama–spektrometriji se brojanje najčešće opisuje Poasonovom statistikom, dok se pri većem broju impulsa može koristiti Gausova aproksimacija. Ova statistička priroda merenja je važna kod uzoraka niskih aktivnosti, gde treba razlikovati stvarni signal od fluktuacije pozadine (Gilmore, 2008; Knoll, 2010).

Kritični limit L_C predstavlja graničnu vrednost neto broja impulsa iznad koje se signal može smatrati statistički značajnim. Kada se pozadina određuje iz bočnih regiona pika, kritični limit pri jednostranom nivou poverenja od 95% glasi:

$$L_C = 1,645 \sqrt{B \left(1 + \frac{n}{2m}\right)} \quad 5.2$$

gde je B – procenjeni broj impulsa pozadine ispod pika, n – broj kanala u regionu pika, a m – broj kanala u jednom bočnom regionu. Ako je neto površina pika manja ili jednaka kritičnom limitu, pik se ne smatra pouzdano detektovanim.

Detekcioni limit L_D predstavlja broj impulsa koji bi morao biti prisutan u piku da bi se signal mogao detektovati sa zadatim nivoom poverenja. Za isti slučaj procene površine pika, pri nivou poverenja od 95%, koristi se izraz:

$$L_D = 2,71 + 3,29 \sqrt{B \left(1 + \frac{n}{2m}\right)} \quad 5.3$$

Kritični limit i detekcioni limit imaju različitu ulogu. Kritični limit služi za odluku da li je signal detektovan u konkretnom spektru, dok detekcioni limit opisuje sposobnost metode da detektuje signal određene veličine u zadatim uslovima merenja (Gilmore, 2008).

Minimalno detektabilna aktivnost dobija se preračunavanjem detekcionog limita iz broja impulsa u aktivnost. Za aktivnost izraženu po jedinici mase važi:

$$MDA_m = \frac{L_D}{m_s \cdot LT \cdot \varepsilon \cdot P_\gamma} \quad 5.4$$

gde je MDA_m – minimalno detektabilna aktivnost po jedinici mase, m_s – masa uzorka, LT – živo vreme merenja, ε – efikasnost pika pune energije, a P_γ – verovatnoća emisije gama–linije.

Za uzorke vode, kada se rezultat izražava kao zapreminska aktivnost, koristi se:

$$MDA_V = \frac{L_D}{V \cdot LT \cdot \varepsilon \cdot P_\gamma} \quad 5.5$$

gde je MDA_V – minimalno detektabilna zapreminska aktivnost, a V – zapremina uzorka.

MDA ne predstavlja apsolutno najmanju aktivnost koja se može vizuelno uočiti u spektru, već aktivnost koja bi se, pri zadatim uslovima merenja, mogla detektovati sa definisanim nivoom poverenja (Gilmore, 2008).

6 MATERIJAL I METODE

6.1 Standardna ISO metoda za određivanje uranijuma u vodi alfa tečnim scintilacionim brojanjem

Standardna ISO metoda „Kvalitet vode – Uranijum – Metoda ispitivanja pomoću alfa tečnog scintilacionog brojanja” je metoda za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti izotopa uranijuma u slatkim vodama ekstrakcijom i tečnim scintilacionim brojanjem. U samoj metodi napisano je da ova metoda uključuje merenje vodotopivih izotopa uranijuma pri koncentracijama aktivnosti između približno $2 \cdot 10^{-3}$ Bq/kg i 10 Bq/kg kada se analizira zapremina ispitnog uzorka od 1 l sa vremenom brojanja od 60000 s tipičnim alfa LSC instrumentom a takođe je moguće odrediti odnos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Stoji i bitna napomena da metoda nije testirana za merenje drugih izotopa uranijuma. Sastavni deo ove metode su sledeći ISO standardi (ISO 13169, 2018):

- ISO 3696, Voda za upotrebu u analitičkoj laboratoriji
- ISO 5667-1, Kvalitet vode — Uzimanje uzoraka — Deo 1
- ISO 5667-3, Kvalitet vode - Uzorkovanje - Deo 3
- ISO 80000-10, Veličine i jedinice - Deo 10
- ISO 11929, Određivanje karakterističnih granica za merenja jonizujućih zračenja
- ISO/IEC 17025, Opšti zahtevi za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i kalibraciju
- ISO/IEC Vodič 98-3, Merna nesigurnost - Deo 3

Prema standardnoj ISO metodi, uzorak vode je potrebno zakiseliti određenom količinom azotne kiseline da bi se dobio pH manji od 2. U slučaju da su potrebne niže granice detekcije, može se dodatno koncentrovati isparavanjem. Nakon toga, izotope uranijuma treba ekstrahovati (ekstrakcija tečno-tečno) scintilacionim koktelom koji sadrži agens za stvaranje kompleksa bis(2-etiheksil) hidrogen fosfat, HDEHP i meriti LSC detektorom. Na taj način se može odrediti ukupna aktivnost izotopa uranijuma. U standardnoj ISO metodi, za kalibraciju se koristi standardni rastvor ^{236}U . Razdvajanje spektara se može izvršiti korišćenjem odgovarajućeg softvera za procenu odnosa $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (ISO 13169, 2018).

6.1.1 Reagensi i oprema

Za izvođenje metode koriste se reagensi analitičkog kvaliteta, pri čemu ne smeju imati merljivu alfa ili beta aktivnost koja bi mogla uticati na pozadinski odbroj i tačnost rezultata.

- Azotna kiselina, $c(\text{HNO}_3) = 15,8 \text{ mol/l}$, $\rho = 1,42 \text{ g/ml}$, maseni udeo $\omega(\text{HNO}_3) = 70 \%$.
- Azotna kiselina, $c(\text{HNO}_3) = 0,7 \text{ mol/l}$, dobijena razblaženjem koncentrovane azotne kiseline
- Laboratorijska voda, destilovana ili dejonizovana (u skladu sa ISO 3696)
- Scintilacioni koktel

- *Etanol, 95%.*
- *p-ksilen, 99 %, za spektroskopski ili scintilacioni stepen čistoće.*
- *Bis(2-etilheksil)hidrogen fosfat (HDEHP), 95%.*
- *Naftalen, 99%, scintilacioni stepen čistoće.*
- *2-(4-Bifenilil)-6-fenil benzoksazol (PBBO), scintilacioni stepen čistoće.*
- *Radioaktivni standardni rastvor*

Posebnu pažnju treba posvetiti laboratorijskoj vodi, jer i dejonizovana voda može sadržati ^{222}Rn i njegove kratkoživeće potomke. Zbog toga se preporučuje da se voda prokuva uz snažno mešanje i ostavi da odstoji jedan dan pre upotrebe. Alternativna opcija je bila pročišćavanje azotom oko 1 sat za zapreminu od 2 l. Standardi za kalibraciju alfa i beta emitera (tj. ^{236}U i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ili drugi odgovarajući radionuklidi beta emitera) moraju se koristiti za odgovarajuće određivanje PSA parametra koji će omogućiti adekvatno razdvajanje alfa i beta događaja u spektrima. Prema preporukama standardne ISO metode, polietilenske bočice od 20 ml presvučene sa PTFE su najbolji izbor jer onemogućavaju difuziju koktela u unutrašnje zidove boce i apsorpciju radona iz vanjskog okruženja. Staklene bočice pokazuju značajno veće pozadinsko zračenje i generalno degradiraju α/β diskriminaciju i rezoluciju pikova (ISO 13169, 2018).

Organsko jedinjenje fosfora bis(2-etilheksil) hidrogen fosfat koristi se kao sredstvo koje može ekstrahovati uranijum iz vode kako je preporučeno standardnom ISO metodom (ISO 13169, 2018). Ovo jedinjenje je bezbojna prozirna uljasta tečnost, čija je relativna gustina 0,973. Potpuno je nerastvorljivo u vodi, dok se može rastvoriti u benzenu, heksanu i etanolu. U normalnim uslovima, smeša je stabilna, tačke gorenja i smrzavanja su 233°C odnosno -60°C . Indeks refrakcije na temperaturi od 25°C je 1,442. Uglavnom se koristi za ekstrakciju i odvajanje retkih zemalja, nikla, kobalta, indija, vanadijuma, galijuma, germanija, rubidijuma i drugih metala (Vicfortchem.com, 2024).

6.1.2 Uzorkovanje

Uzorkovanje i čuvanje uzoraka izvode se u skladu sa principima standarda ISO 5667-1 i ISO 5667-3. Uzorak se zakiseli sa HNO_3 , dodavanjem 5 ml HNO_3 na 95 g uzorka; Zakiseljavanje azotnom kiselinom primenjuje se radi stabilizacije uzorka i smanjenja mogućnosti gubitka radionuklida iz rastvora adsorpcijom. Zakiseljeni uzorci mogu se čuvati 2 meseca pre analize (ISO 13169, 2018).

6.2 Priprema i kalibracija instrumenta

Scintilacioni koktel i podešavanje alfa/beta diskriminacije prema ISO 13169

Standard ISO 13169:2018 daje smernice za primenu ekstrakcionog scintilacionog koktela. U okviru metode navodi se koktel zasnovan na organskoj fazi, u čiji sastav ulaze scintilacione

komponente, organski rastvarač i ekstrakcioni agens. Kao ekstrakcioni agens koristi se HDEHP, koji omogućava izdvajanje radionuklida iz vodenog uzorka u organsku scintilacionu fazu.

Standard, takođe, opisuje pripremu kalibracionih izvora alfa i beta emitera, koji se koriste za podešavanje uslova brojanja i optimizaciju alfa/beta diskriminacije. Za alfa kalibraciju predviđa se upotreba standardnog rastvora uranijuma-236, dok se za beta kalibraciju koristi standardni rastvor stroncijuma-90 u ravnoteži sa itrijumom-90. U standardnoj proceduri predviđeno je i uklanjanje tragova radona ispiranjem inernim gasom, kako bi se smanjio njegov mogući doprinos merenju.

Podešavanje alfa/beta diskriminacije zasniva se na izboru odgovarajućeg mernog prozora i vrednosti diskriminatora, pri čemu se pri različitim postavkama prati prelivanje alfa događaja u beta prozor i beta događaja u alfa prozor. Na osnovu ovih odnosa određuje se optimalna radna tačka diskriminatora, odnosno vrednost pri kojoj je međusobno prelivanje alfa i beta impulsa svedeno na najmanju moguću meru.

Efikasnost detekcije

Efikasnost ekstrakcije i efikasnost odbroja izračunavaju se zajedno ekstrahovanjem i brojanjem standardnog rastvora ^{236}U . Koristi se jednačina (ISO 13169, 2018):

$$\varepsilon = \frac{r_s - r_0}{A_s \cdot m_s} \quad 6.1$$

Gde je:

- r_s (odbroj kalibracionog uzorka u alfa prozoru)
- r_0 (odbroj praznog uzorka u alfa prozoru)
- A_s (aktivnost po jedinici mase standardnog rastvora ^{236}U u trenutku merenja, izražena u bekerelima po gramu (Bq/g).
- m_s (masa standarda koji je korišten za pravljenje kalibracionog uzorka, u gramima)

Potrebno je definisati granice prihvatljivosti za efikasnost. Termin ε uključuje i efikasnost brojanja i ekstrakcije i obično se kreće od 90% do 100%. Tačnija procena efikasnosti se može dobiti pripremom i merenjem pet ili više kalibracionih uzoraka (ISO 13169, 2018).

Priprema uzoraka

Priprema uzorka obuhvata širok spektar metoda i tehnika i uključuje rastvaranje, destilaciju, ekstrakciju, solubilizaciju, digestiju, suspenziju i sagorevanje. Zajedničko svim metodama pripreme uzorka jeste tečni scintilacioni koktel, koji predstavlja sredinu u kojoj se uzorak nalazi tokom procesa analize. Izbor postupka zavisi od karakteristika uzorka i potrebne granice detekcije. Kod uzoraka kod kojih nije neophodno postizanje nižih granica detekcije primenjuje se postupak

bez prekoncentrisanja, dok se kod mekih voda može primeniti prekoncentrisanje isparavanjem (ISO 13169, 2018).

Priprema blank uzoraka

Blank uzorak se priprema istim postupkom kao i uzorci za ispitivanje, čime se obezbeđuje konzistentnost u analitičkom procesu. Za pripremu blank uzorka koristi se 95 ml laboratorijske vode koja se zakiseljava dodavanjem 5 ml koncentrovane azotne kiseline (HNO_3), čime se postiže konačna koncentracija od 0,7 M. Zatim se uzorak dvaput ekstrahuje u levku za odvajanje koristeći dve porcije od po 10 ml scintilacionog koktela. Oba ekstrakta se prebacuju u bočicu za scintilaciju, koja se potom ispira inertnim gasom, poput argona ili azota, kako bi se uklonili tragovi radona (^{222}Rn). Granice prihvatljivosti za blank uzorke moraju biti jasno definisane i zasnovane na željenoj osetljivosti merenja. Za praćenje tih granica preporučuje se upotreba dijagrama kontrole kvaliteta. Blank uzorci treba da se snimaju u istim vremenskim intervalima kao i uzorci za ispitivanje kako bi se osigurala komparativna tačnost (ISO 13169, 2018).

Postupak bez prekoncentrisanja

Za postupak bez prekoncentrisanja, određena količina početnog uzorka vode (približno 95 g) prenosi se u čašu za laboratorijske analize. Uzorak se zakiseljava dodatkom oko 5 ml koncentrovane azotne kiseline (HNO_3), čime se postiže konačna koncentracija od 0,7 M HNO_3 . Rastvor se zagreva na približno 80 °C uz kontinuirano mešanje tokom 30 minuta u pokrivenoj čaši kako bi se desorbovao rastvoreni radon (^{222}Rn). Nakon završetka zagrevanja, uzorak se ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Potom se ponovo meri njegova masa i ukoliko je potrebno, dodaje se laboratorijska voda kako bi se prilagodila početna masa uzorka (ISO 13169, 2018).

Prekoncentrisanje isparavanjem

Postupak prekoncentrisanja isparavanjem koristi se u slučajevima kada je potrebno smanjiti granicu detekcije metode, a primenjuje se kod uzoraka meke vode (suvi ostatak manji od 500 mg/l, što obuhvata većinu pijaćih voda). Kod tvrdih voda, zbog rizika od taloženja soli koje je teško ponovo rastvoriti, preporučuje se alternativni pristup.

Za ovaj postupak, uzorak vode (približno 1000 g) prenosi se u laboratorijsku čašu i zakiseljava sa oko 5 ml koncentrovane azotne kiseline (HNO_3), čime se postiže početna koncentracija od 0,07 M. Uzorak se polako isparava na vrućoj ploči sve dok njegova zapremina ne dostigne oko 100 g. Nakon isparavanja, uzorak se ostavlja da se ohladi na sobnu temperaturu. Koncentracija azotne kiseline u preostalom rastvoru treba da bude 0,7 M. Prisustvo vidljivih taloga ukazuje na potrebu za primenom direktnog brojanja (postupak bez prekoncentrisanja). U slučajevima kada suvi ostatak nije poznat, može se izvršiti gruba procena uz korišćenje bilo koje standardne tehnike (ISO 13169, 2018).

Izražavanje rezultata, interferencije i kontrola kvaliteta

Rezultat merenja može se izraziti kao aktivnost po jedinici mase uzorka ili, nakon preračunavanja, kao koncentracija aktivnosti po jedinici zapremine. Za uzorke vode najčešće je praktično izražavanje rezultata u Bq/l, jer omogućava direktno poređenje sa regulatornim vrednostima i rezultatima drugih metoda. Aktivnost se računa na osnovu razlike između odbroja uzorka i blank uzorka, uzimajući u obzir efikasnost i masu, odnosno zapreminu uzorka (ISO 13169, 2018).

Uz rezultat je potrebno navesti i mernu nesigurnost, jer ona obuhvata doprinose statistike brojanja, pozadinskog odbroja, efikasnosti, mase ili zapremine uzorka, kalibracionog standarda i ponovljivosti pripreme. Karakteristične granice metode, kao što su prag odlučivanja i granica detekcije, određuju se u skladu sa ISO 11929, što je važno kod uzoraka niskih aktivnosti (Currie, 1968; ISO 11929, 2019; ISO 13169, 2018; ISO/IEC Guide 98-3, 2008).

Pri određivanju ukupnog uranijuma alfa tečnom scintilacionom spektrometrijom potrebno je razmotriti moguće interferencije drugih alfa emitera, posebno torijumovih izotopa koji se mogu delimično ko-ekstrahovati sa uranijumom. Ako je prisustvo torijuma značajno, rezultat LSC merenja ne treba tumačiti kao isključivu aktivnost uranijuma bez dodatne provere ili primene alternativne metode, kao što je alfa spektrometrija prema ISO 13166 (ISO 13169, 2018).

6.3 Modifikovana LSC metoda za određivanje uranijuma u vodi pomoću quantulus 1220tm sistema

Nakon opisa standardne ISO 13169 metode, u nastavku je prikazana modifikovana LSC procedura razvijena za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti izotopa uranijuma u vodi. Modifikovana LSC metoda omogućava određivanje ukupnog sadržaja uranijuma u vodi. U novoj metodi testirani su sledeći scintilacioni kokteli: Ultima Gold F (UGF), Opti Fluor O (OFO) i Mineral Oil (MinOil) (svi su proizvodi PerkinElmer-a). Navedeni scintilacioni kokteli su „dvofazni“ kokteli koji se ne mešaju sa vodom i pokazali su dobre performanse u prethodnim LSC istraživanjima ²²²Rn u vodi (Nikolov et al., 2018).

6.3.1 Izbor i karakteristike ispitivanih scintilacionih koktela

U okviru modifikovane LSC metode ispitana su tri komercijalna scintilaciona koktela: Ultima Gold F (UGF), Opti-Fluor O (OFO) i High Efficiency Mineral Oil Scintillator, odnosno Mineral Oil (MinOil). Izbor ovih koktela zasnovan je na njihovoj primeni u tečnoj scintilacionoj spektrometriji, mogućnosti formiranja stabilne organske faze i prethodnim iskustvima u LSC merenjima radionuklida u vodi, posebno (²²²Rn) (Nikolov et al., 2018; Vuković et al., 2025).

Ultima Gold F (UGF) je komercijalni tečni scintilacioni koktel namenjen za LSC merenja nepolarnih organskih uzoraka, suvih filterskih nosača i alfa/beta merenja malih zapremina. Prema podacima proizvođača, UGF se odlikuje visokom efikasnošću brojanja, poboljšanom energetsom

rezolucijom i dobrom diskriminacijom oblika impulsa. Hemijski je zasnovan pretežno na izomerima diizopropilnaftalena, dok metanol može biti prisutan u manjem udelu. Kao praktično nerastvoran u vodi, UGF je u ovoj modifikovanoj metodi razmatran kao organska scintilaciona faza pogodna za ekstrakciju i merenje ukupnog uranijuma u vodi (Revvity, 2023a; Revvity, 2024).

Opti-Fluor O (OFO) je komercijalni tečni scintilacioni koktel namenjen za LSC merenja organskih uzoraka i uzoraka na filterskim nosačima. Prema podacima proizvođača, OFO je zasnovan na LAB rastvaraču, odnosno linear alkylbenzene osnovi i odlikuje se visokom tačkom paljenja. U okviru modifikovane metode korišćen je kao gotov komercijalni scintilacioni koktel u kombinaciji sa dodatim ekstraktorom, sa ciljem da se proverí njegova primenljivost za formiranje organske faze, efikasno merenje i alfa/beta razdvajanje (Revvity, 2024; Vuković et al., 2025).

Mineral Oil (MinOil), predstavlja komercijalni scintilacioni koktel namenjen za LSC merenja, posebno za detekciju radona u uzorcima vode i zemljišta. Prema bezbednosnom listu proizvođača, MinOil je smeša zasnovana pretežno na belom mineralnom ulju, uz prisustvo 1,2,4-trimetilbenzena, dok su kao scintilacione komponente u manjim udelima prisutni PPO i bis-MSB. Koktel je bezbojna tečnost, nije mešljiv ili se teško meša sa vodom, pa je pogodan za formiranje stabilne organske scintilacione faze (Revvity, 2023b).

Tabela 6.1. Osnovne karakteristike scintilacionih koktela ispitivanih u modifikovanoj LSC metodi

Scintilacioni koktel	Osnovna namena	Sastav	Odnos prema vodi
Ultima Gold F (UGF)	Nepolarni organski uzorci, suvi filteri, alfa/beta LSC merenja malih zapremina	Izomeri diizopropilnaftalena; mogući manji udeo metanola	Nerastvorljiv u vodi
Opti-Fluor O (OFO)	Organski uzorci i uzorci na filterskim nosačima	LAB osnova	Organski koktel, pogodan za sisteme sa slabom mešljivošću sa vodom
Mineral Oil (MinOil)	LSC merenja radona u vodi i zemljištu	Belo mineralno ulje, 1,2,4-trimetilbenzen, PPO i bis-MSB	Nije mešljiv ili se teško meša sa vodom

Ispitivani kokteli predstavljaju tri različita organska scintilaciona sistema. Zbog toga njihovo poređenje u istoj modifikovanoj proceduri omogućava procenu uticaja sastava koktela na efikasnost detekcije, stabilnost organske faze, prigušenje i pouzdanost određivanja ukupnog uranijuma u vodi.

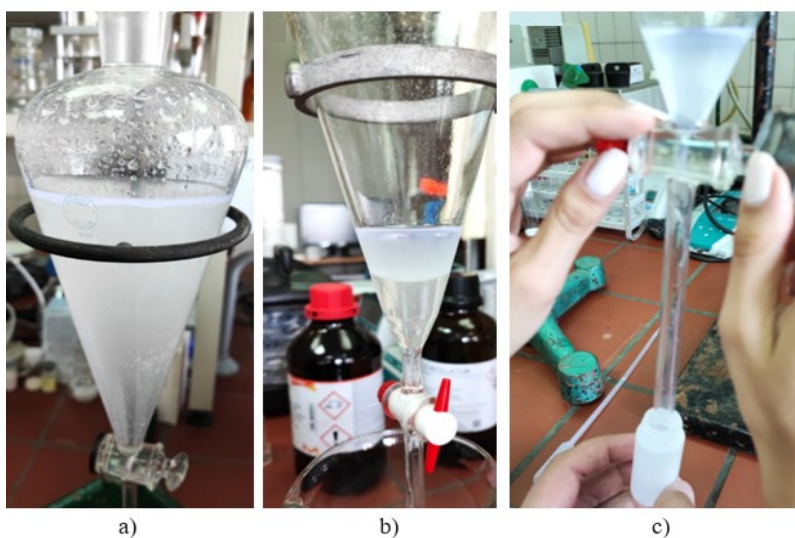
6.3.2 Priprema kalibracionih, blank i realnih uzoraka

Modifikacija predviđa upotrebu prirodnog uranijuma (U tip: ER X; Češki metrološki institut) kao standarda za kalibraciju sistema, umesto ^{236}U koji se preporučuje ISO metodom. Serijski broj korišćenog standarda prirodnog uranijuma je 040320-570592, a njegova aktivnost 30. aprila 2020. godine iznosila je 9903(99) Bq u 250 ml tečnog rastvora.

Kalibracioni uzorci za novu LSC metodu dobijeni su pažljivom pripremom uzoraka u levcima za odvajanje. Uranijumski standard, ekstraktor i scintilacioni koktel dodati su

automatskim pipetiranjem u 500 ml destilovane vode ($\text{pH} \leq 2$) (Vuković et al., 2025). Prvo je u destilovanu vodu dodata precizno izračunata količina standarda uranijuma, u zavisnosti od aktivnosti kalibracionog uzorka koju želimo postići. Opseg pripremljenih aktivnosti je bio oko: 20 Bq, 40 Bq, 100 Bq, 200 Bq i 400 Bq. Potom je pipetirano 1 ml sredstva za ekstrakciju koje selektivno vezuje uranijum iz vode i na kraju je dodato 20 ml scintilacionog koktela. Smesa je dobro promućkana radi homogenizacije, a levak za odvajanje je vraćen na postolje. Do razdvajanja faza je došlo nakon 30 min, slika 6.1 a). Scintilacioni koktel i ekstraktor formirali su zasebnu fazu u levku dok je voda pažljivo ispuštena iz levka, slika 6.1 b). Drugi deo faze sa scintilacionim koktelom i supstancom koja je vršila ekstrakciju uranijuma sipana je u bočicu Slika 6.1 c).

Vreme razdvajanja ispitano je ostavljanjem uzorka da stoje 15 minuta, 30 minuta, 3 sata, 12 sati i 24 sata. Na osnovu dobijenih rezultata došlo se do zaključka da je 30 minuta optimalno vreme i da nema potrebe duže čekati jer se ceo proces razdvajanja završava u prvih 30 minuta (Vuković et al., 2025).



Slika 6.1. Fazno razdvajanje u separacionom levku

U slučaju pripreme realnih uzoraka primenjena je ista procedura. Umesto destilovane vode korišćen je realni uzorak vode bez standarda uranijuma. Blank uzorci su pripremljeni po istoj proceduri sa destilovanom vodom, scintilacionim koktelom, ekstraktorom, ali bez standarda uranijuma.

6.3.3 Optimizacija PSA diskriminatora na sistemu Quantulus 1220

Ispravno podešavanje PSA diskriminatora osigurava pouzdane i tačne rezultate. Stoga je pre početka merenja kalibracionih uzoraka za određivanje efikasnosti detekcije potrebno pronaći radnu vrednost PSA parametra (Todorović et al., 2012). Optimalna vrednost PSA parametra zavisi od različitih faktora. Prvenstveno se misli na nivo i vrstu prigušenja prisutnog u uzorku, kao i od tipa radionuklida i njegove maksimalne energije. Takođe, PSA parametar je specifičan za određenu vrstu viala, scintilacioni koktel i hemijski sastav uzorka.

Kalibracioni standard prirodnog uranijuma u ovoj modifikovanoj metodi korišten je i kao alfa i kao beta emiter. Kalibracioni uzorci se pripremaju sa sva tri scintilacione koktela prema već opisanom postupku (dodaje se 2,5 ml standardnog rastvora prirodnog uranijuma da bi se postigla ciljna vrednost od 100 Bq po uzorku).

Implementira se podešavanje prozora za alfa i beta brojanje kako bi se pokrile energije svih alfa i beta emitera koji su značajni za ispitivanje. Alfa (τ_α) i beta (τ_β) parametri za svaku postavku diskriminatora određuju se kao što je prikazano u jednačinama (ISO 13169, 2018):

$$\tau_\alpha[\%] = \frac{r_{S\alpha,\beta} - r_{0,\beta}}{r_{S\alpha,T} - r_{0,T}} \cdot 100 \quad 6.2$$

$$\tau_\beta[\%] = \frac{r_{S\beta,\alpha} - r_{0,\alpha}}{r_{S\beta,T} - r_{0,T}} \cdot 100 \quad 6.3$$

Gde je: $r_{S\alpha,\beta}$ – odbroj alfa emitera u beta prozoru, $r_{0,\beta}$ – odbroj praznog uzorka u beta prozoru, $r_{S\alpha,T}$ – odbroj alfa emitera u celom prozoru, $r_{0,T}$ – odbroj blank uzoraka u celom prozoru, $r_{S\beta,\alpha}$ – odbroj beta emitera u alfa prozoru, $r_{0,\alpha}$ – odbroj blank uzoraka u alfa prozoru, $r_{S\beta,T}$ – odbroj beta emitera u celom prozoru.

Klasifikacija alfa i beta događaja prema njihovim energetske spektrima omogućena je zahvaljujući višekanalnom analizatoru MCA. U idealnim uslovima, alfa događaji se detektuju u alfa kanalu, a beta događaji u beta kanalu. Međutim, zbog preklapanja spektra, ograničene rezolucije detektora i pozadinske buke, dolazi do pogrešne klasifikacije. Alfa događaji detektuju se u beta kanalu i obrnuto. Ova pogrešna klasifikacija može uticati na preciznost merenja aktivnosti radionuklida, što je značajno u analizi uranijuma u vodi ili drugim uzorcima. Da bi se umanjio broj pogrešno klasifikovanih događaja, uređaj se kalibriše postavljanjem optimalnih diskriminatorskih granica.

U svrhu minimalizacije interferencije između alfa i beta događaja u uzorcima, bira se slučaj kada su τ_α i τ_β jednaki, što predstavlja minimalan broj pogrešno klasifikovanih alfa događaja u β – MCA kanalu i beta događaja u α – MCA kanalu. Ova vrednost, poznata kao spillover faktor τ [%], zavisi od hemijskog sastava uzorka. Pri merenju uzoraka nepoznatog porekla, PSA diskriminator se podešava na optimalnu vrednost određenu presekom krivih spillover faktora, gde je $\tau_\alpha = \tau_\beta$. Ova vrednost se koristi kao referentna radna vrednost PSA parametra.

U radu (Zapata-García et al., 2012) pokazali su da energija alfa emitera, pH vrednost i vrsta kiseline mogu značajno uticati na alfa/beta pogrešnu klasifikaciju, što je važno kod uzoraka složenog matriksa i kod merenja niskih aktivnosti. Dok u radu (Stojković et al., 2016) pokazali su da PSA podešavanje može značajno uticati na kalibracioni faktor i efikasnost detekcije, kao i da izbor radionuklida za podešavanje PSA mora biti usklađen sa merenim sistemom. Prema ISO

standardu 11704 (2010), maksimalna dozvoljena interferencija prilikom određivanja aktivnosti uzorka ograničena je na 5%.

6.3.4 Određivanje efikasnosti detekcije

Efikasnost detekcije α/β komponenti u tečnoj scintilacionoj spektroskopiji zavisi od energije α i β emitera korišćenih kalibracionih standarda. Stoga je poželjno da se energije α i β emitera prisutnih u izmerenim uzorcima ne razlikuju previše od energija radionuklida korišćenih za kalibraciju kako bi se dobili što precizniji rezultati. Veće razlike u energiji mogu izazvati značajne greške u proceni efikasnosti detekcije. Na efikasnost utiče i hemijski sastav uzorka, prisustvo eventualnih efekata matriksa, kao i izbor scintilacionog koktela, koji značajno utiče na prenos energije između čestica i scintilatora. Efikasnost predstavlja procenat emitovanih događaja koji daju detektabilne fotonske impulse (Stojković, 2015; Vuković et al., 2025).

Efikasnost detekcije modifikovanom ISO metodom za merenje ukupnog uranijuma u vodi procenjuje se na osnovu grafičke zavisnosti odbroja i aktivnosti uzoraka. Nagib pravca predstavlja efikasnost detekcije i dobija se linearnim fitovanjem podataka.

6.3.5 Određivanje minimalne detektabilne aktivnosti

Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) određuje se merenjem blank uzoraka u različitim vremenskim intervalima. Blank uzorci sadrže destilovanu vodu, željeni scintilacioni koktel i ekstraktor. Vremena merenja na sistemu Quantulus 1220 iznose 60, 180, 300, 600 i 1200 minuta. Na osnovu dobijenih odbroja računa se granica detekcije za svako zadato vreme. Dobije se funkcionalna zavisnost MDA od vremena merenja. Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) [Bq/l] određuje se na osnovu Currie formule (Currie, 1968):

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{r_0 \cdot t_B}}{\varepsilon \cdot V \cdot t_B} \quad 6.4$$

gde je t_B – vreme pozadinskog merenja, r_0 – odbroj blank uzorka, ε – efikasnost, V – zapremina uzorka

6.3.6 Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma i merne nesigurnosti

Koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma u uzorcima vode određuje se na osnovu neto brzine brojanja u izabranom alfa prozoru, efikasnosti detekcije i zapremine analiziranog uzorka. Pošto je u modifikovanoj ISO-LSC metodi uranijum prethodno ekstrahovan iz vodene faze u organsku scintilacionu fazu, dobijena efikasnost obuhvata zajednički doprinos ekstrakcije, pripreme uzorka i detekcije.

Koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma određuje se prema izrazu:

$$A = \frac{r_s - r_0}{\varepsilon \cdot V} \quad 6.5$$

gde je r_s – odbroj uzorka, r_0 – odbroj blank uzorka, ε – efikasnost, V – zapremina uzorka vode. Ukupna kombinovana standardna merna nesigurnost za koncentraciju aktivnosti ukupnog sadržaja uranijuma u uzorcima vode, $u(A)$, određuje se u skladu sa sledećom jednačinom:

$$u(A) = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial r_s} \delta r_s\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial r_0} \delta r_0\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon} \delta \varepsilon\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \delta V\right)^2} \quad 6.6$$

Gde je: δr_s - nesigurnost odbroja uzorka, δr_0 - nesigurnost odbroja blanka, $\delta \varepsilon$ - nesigurnost efikasnosti detekcije, δV - nesigurnost zapremine uzorka.

6.4 Realni uzorci, geološke i hidrogeološke karakteristike lokaliteta

U ovom delu prikazani su realni uzorci prirodnih voda korišćeni za proveru primenljivosti modifikovane ISO-LSC metode za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u vodi. Uzorci obuhvataju dve eksperimentalne celine koje su prethodno publikovane odvojeno. Prvu eksperimentalnu celinu čine dva uzorka vode iz područja bivšeg rudnika uranijuma Kalna, prethodno analizirana u okviru rada u kome je izvršena modifikacija i početna validacija ISO-LSC metode (Vuković et al., 2025). Radi jasnoće prikaza, ovi uzorci su u disertaciji označeni kao K₁ i K₂. Drugu eksperimentalnu celinu čini osam uzoraka prirodnih voda iz Srbije i Bosne i Hercegovine, analiziranih u okviru kasnije primene prethodno razvijene metode na hidrogeološki raznovrsne lokalitete (Vuković et al., 2026). Ovi uzorci su u disertaciji označeni kao S₁–S₈.

6.4.1 Uzorkovanje i opis ispitivanih lokacija

Uzorci su prikupljeni u skladu sa standardom ISO 5667- 4 i skladišteni u plastičnim bocama u skladu sa ISO 5667-3. Uzorci su zakiseljeni azotnom kiselinom. Time se smanjuje gubitak radioaktivnog materijala iz rastvora usled adsorpcije. Zakiseljeni uzorci mogu se čuvati do 2 meseca pre analize (ISO 13169, 2018). Prikupljeni uzorci i lokacije prikazani su u tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Lokacije uzorkovanja prirodnih voda iz Srbije i Bosne i Hercegovine

Uzorak	Mesto uzorkovanja	Lokacija	Koordinate mesta uzorkovanja
K ₁	Kalna, Srbija	Rudarsko okno, rudnik uranijuma	43°26'21.4"N 22°25'37.3"E
K ₂	Kalna, Srbija	Rudarski bazen, rudnik uranijuma	43°26'23.6"N 22°25'39.3"E
S ₁	Gabrovnica, Srbija	Duboki bunar u dvorištu kuće, neposredno pored bivšeg rudnika uranijuma	43°26'25.7"N 22°25'38.1"E
S ₂	Mezdreja, Srbija	Otvor na iskopnom lokalitetu, 20 km od Gabrovnice	43°24'16.4"N 22°31'33.5"E

S ₃	Niška Banja, Srbija	Izvor Suva Banja, u blizini banjskog kompleksa Niška Banja	43°17'28.3"N 22°00'45.6"E
S ₄	Kopaonik, Srbija	Planina Kopaonik	43°20'56.2"N 20°46'01.9"E
S ₅	Studenica, Srbija	Izvor Česma Svetog Save, Studenica	43°29'16.7"N 20°31'48.2"E
S ₆	Rogatica, BiH	Izvor Toplik u Bosni i Hercegovini	43°47'51.8"N 18°59'58.7"E
S ₇	Rogatica, BiH	Područje Stjenice u Bosni i Hercegovini	43°50'23.7"N 18°52'28.7"E
S ₈	Vlasenica, BiH	Izvor Ružino vrelo u Bosni i Hercegovini	44°08'55.3"N 18°56'24.4"E

Ukupno je analizirano deset uzoraka prirodnih voda iz Srbije i Bosne i Hercegovine. Pet uzoraka podzemne vode uzeto je iz istočnog dela Srbije. Četiri uzorka su sa Stare planine, lokacije Kalna, Gabrovnica i Mezdreja – poznate po nalazištima uranijumskih minerala. Jedan uzorak je iz Niške Banje, popularnog banjskog centra sa termalnom vodom obogaćenom radonom (Nikolov et al., 2012). Dva uzorka uzeta su iz centralne Srbije, izvor u blizini planine Kopaonik i izvor Česma Svetog Save, Studenica, kao i tri uzorka iz Bosne i Hercegovine.

Karakteristike lokaliteta Kalna, Gabrovnica i Mezdreja

Uzorci K₁ i K₂ su uzeti iz rudarskog okna i bazena u neposrednoj blizini rudnika. Za uzorkovanje su korišćeni sterilni kanisteri zapremine 5 l, a mogućnost dodatne kontaminacije svedena je na najmanju meru pažljivim uzorkovanjem, zatvaranjem posuda i transportom uzoraka do laboratorije.

Kalna pripada opštini Knjaževac, u istočnom delu Srbije, na području ušća Trgoviškog u Svrljiški Timok. Na teritoriji opštine Knjaževac nalazi se Stara planina, na čijim obroncima je 1962. godine otvoren rudnik uranijuma. Rudnik je bio aktivan do 1966. godine, a lokalitet se danas nalazi pod nadzorom Javnog preduzeća Nuklearni objekti Srbije (Nikolov et al., 2014).

U okolini Kalne nalaze se brojni izvori termomineralnih voda, među kojima se izdvajaju Bigar vodopad i termomineralna Rgoška banja. Izvori se javljaju u zonama kontakta podzemnih i površinskih voda, odnosno na mestima gde reljef preseca podzemne hidrogeološke sisteme (Matthess, 1990). Mineralne vode nastaju infiltracijom atmosferskih voda kroz tlo i njihovim kretanjem kroz različite geološke slojeve. Tokom tog procesa voda se filtrira, rastvara različita hemijska jedinjenja, obogaćuje gasovima, radioizotopima i toplotom, pri čemu se, u zavisnosti od dubine cirkulacije i geoloških karakteristika terena, mogu formirati termomineralne, ugljenične ili sulfidne vode (Dalmacija et al., 2006).

S obzirom na geološki kontekst i ranije utvrđene povišene vrednosti prirodne radioaktivnosti u okolini bivših uranijumskih ležišta, područje Kalne predstavlja pogodan lokalitet za ispitivanje

primenljivosti modifikovane LSC metode na realnim uzorcima vode. Dva uzorka vode uzeta su iz rudarskog bazena i okna bivšeg rudnika uranijuma, čime je omogućena provera metode na uzorcima prirodne matrice sa potencijalno povišenim sadržajem uranijuma.



Slika 6.2. Lokaliteti uzorkovanja vode u području bivšeg rudnika uranijuma Kalna: K₁) rudarsko okno K₂) rudarski bazen

Radi dodatne karakterizacije lokaliteta izvršena je gama-spektrometrijska analiza uzoraka zemljišta sa istih lokacija na kojima su uzeti uzorci vode, prema metodi opisanoj u radu (Vraničar et al., 2022). Rezultati ove analize prikazani su u poglavlju Rezultati i diskusija, kao dopunski pokazatelj radioloških karakteristika ispitivanog područja.

Uzorci S₁ i S₂ potiču sa lokaliteta Gabrovnica i Mezdreja, koji takođe predstavljaju lokacije napuštenih rudnika uranijuma na Staroj planini, slika 6.3.



Slika 6.3. Uzorci S₁ (Gabrovnica) i S₂ (Mezdreja)

Obe lokacije se nalaze unutar Janjskog granitnog masiva, koji pripada Karpatsko-balkanskoj metalogenetskoj provinciji. Janjski granit je intrudiran u kristalaste škriljce kasnog proterozoika i kambrijuma. Rasedi i pukotine orijentisani su u pravcu severozapad-jugoistok i ispunjeni su pegmatitima, aplitima i kvarcnim žilama, dužine do 1300 m (Abdulqader et al., 2018). U južnom delu Janjskog granita dominiraju permski peščari. Tokom permijuma, sedimentacija je dovela do akumulacije kompleksa klastičnih sedimenata debljine oko 2 km, koji su kasnije intrudirani granodioritnim porfiritima i kvarcnim porfiritima (Krstić et al., 1974; Anđelković et al., 1975).

Sekvence pešćara, deponovane tokom kasnog permijuma i ranog trijasa, poznate kao „serija šarenih pešćara“, formirane su unutar sedimentnog basena u fazi ulegnuća, karakterisane uranijumskom metalogenetskom specijalizacijom (Kovačević, 1997). Prisustvo redukcionih uslova, organske materije, kao i povoljna poroznost i propustljivost pešćara stvorili su idealno okruženje za mineralizaciju uranijuma.

Na Staroj planini mogu se identifikovati sledeći genetski tipovi ležišta i pojava uranijuma (Kovačević, 2006; Gertik, 2003): (1) mineralizacija uranijuma u pegmatitima; (2) mineralizacija uranijuma vezana za autometasomatske hidrotermalne procese u granitima; (3) ležišta i pojave sedimentacionog infiltracionog tipa; (4) metamorfnogena pojava uranijuma.

Primarni izvor uranijuma na lokalitetima Gabrovnica i Mezdreja jeste Janjski granit, kao i metasedimenti i škriljci Stare planine (Kovačević et al., 2009). Uranijum je transportovan hidrotermalnim fluidima i taložen unutar pešćara, pegmatita, laporovitih stena i sekvenci bogatih organskom materijom. Vrednosti koncentracije uranijuma na području rudnika Mezdreja su sledeće: u glinovitim jalovištima 76,54 do 77,65 ppm; u granitu 12,21 do 14,39 ppm, dok su u Gabrovnici: u granitnom jalovištu 20,69 do 21,09 ppm; u granitu 11,61 do 13,8 ppm (Abdulqader et al., 2018).

Zbog prisustva uranijumske mineralizacije i mogućeg kontakta podzemne vode sa mineralizovanim sedimentima, lokaliteti S₁ i S₂ predstavljaju takođe značajne uzorke za procenu primenljivosti metode u uslovima povišenog sadržaja uranijuma.

Termalni hidrogeološki sistem Niške Banje

Izvor Suva Banja (S₃) je jedan od termalnih izvora koji se nalazi unutar Niške Banje. Banja je smeštena u neogenskom basenu, okružena mezozojskim krečnjacima, dolomitima, dolomitnim krečnjacima i klastično-karbonatnim stenama, slika 6.4.



Slika 6.4. Uzorak S₃ (izvor Suva Banja)

Na širem području zastupljeni su permski i karbonski pešćari, konglomerati, aleuroliti, škriljci (Vujisić et al., 1980; Milivojević, 1991; Nikolov et al., 2012). Izvorska voda izbija iz brečaste zone raseda unutar krečnjaka K₄¹, u blizini ukrštanja dva raseda.

U prošlosti je izvor povremeno presušivao, te je njegov izvorni otvor veštački snižen za 16,5 metara kako bi se obezbedio stabilan i kontinuiran protok (Pećinar, 1961). Oko izvora Glavno Vrelo, 300 m jugozapadno od izvora Suva Banja, formirana je naslaga travertina debljine do 25 m. Georgijević (1975) je pisao o visokom sadržaju ^{226}Ra u ovoj banji, što su potvrdile i kasnije analize $^{226}\text{Ra} = 470 \text{ Bq/kg}$ (Nikolov et al., 2012).

Akvifer se dominantno puni padavinama i površinskim vodama koje infiltriraju kroz teren građen od karstifikovanih jurskih i krednih formacija (Milivojević, 1991). Podzemna voda se spušta do dubine od oko 1500 metara, gde dolazi do kontakta permskih pešćara i paleozojskih škriljaca (Luković & Petković, 1933). Pod hidrostatičkim pritiskom, voda se uzdiže duž rasednih linija i izbija na površinu u Niškoj Banji. Kao rezultat dubokog cirkulacionog puta, podzemna voda stiče geotermalnu toplotu. Međutim, tokom uzlaznog kretanja dolazi do delimičnog hlađenja usled mešanja sa hladnijom vodom koja se infiltrira kroz karstni sistem (Milivojević, 1991; Nikolov et al., 2012).

Sadržaj radona u izvorima može poticati od radijuma vezanog za plitke taloge gvožđevih hidroksida, koji nastaju hemijskom interakcijom duboke anoksične vode i mlađe vode bogate kiseonikom iz karstnog sistema (Surbeck, 2005). U prvim analizama radioaktivnosti u Niškoj Banji (Jovanović, 1931), navedeno je da je sadržaj ^{222}Rn iznosio od 8,49 MJ do 27,4 MJ na izvoru Suva Banja, dok je na izvoru Školska česma sadržaj ^{222}Rn iznosio 2,8 MJ, a sadržaj uranijuma bio je $0,4 \mu\text{g/l}$.

Permski pešćari u ovom regionu obogaćeni su gvožđevim oksidima, što im daje karakterističnu crvenkastu boju. Erozija ovih crvenih pešćara dovodi do povećane zamućenosti i povišene radioaktivnosti u izvorskoj vodi. Izvor Suva Banja je niskomineralizovan, klasifikovan kao $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ tip, sa temperaturnim oscilacijama u rasponu od $12,5$ do $37,7^\circ\text{C}$, što ukazuje na mešanje hladnih i termalnih voda.

Ovaj lokalitet je značajan za ispitivanje selektivnosti metode, jer se radi o vodi poznatoj po prisustvu radona, ali ne nužno i povišenog uranijuma.

Pukotinski akviferi Kopaoničkog i Studeničkog područja

Izvor (S4) se nalazi duž puta Jošanička Banja–Kopaonik, na nadmorskoj visini od oko 1260 m, slika 6.5.



Slika 6.5. Uzorci S_4 (izvor Jošanička Banja–Kopaonik) i S_5 (izvor Česma Svetog Save)

Voda izvire kroz jednu cev, a protok iznosi približno 0,06 l/s, u zavisnosti od hidroloških uslova. Formiran je unutar pukotinskog akvifera koji se sastoji od granitoidnih stena Kopaoničkog masiva. Kopaonički masiv, tercijarne starosti, pretežno je izgrađen od granodiorita i kvarcmonzonita, dok se duž ivica masiva nalaze endomorfno izmenjene stene dioritskog sastava (Urošević et al., 1973). Istraživanja iz 2011. godine (Schefer et al., 2011) prepoznala su planinu Kopaonik kao tipičnu strukturu metamorfnog jezgra. Dominantne stene su metasedimenti (metabaziti, metaareniti, metapeliti, metadolomiti, metakrečnjaci) (Marinković et al., 2023), dok su vulkanske stene zastupljene piroklastičnim stenama – od latita do kvarc-latita, kao i dacitima i andezitima (Dimitrijević, 1997).

Izvori u širem području pojavljuju se iz pukotinskih akvifera sa izdašnošću manjom od 0,1 l/s. Niska mineralizacija i niska temperatura vode ukazuju na plitak cirkulacioni sistem, sa dopunom pretežno iz otapanja snega, padavina i infiltracije površinskih voda. Nedaleko od izvora (S_4), u Jošaničkoj Banji, temperature izvorske vode i vode iz bušotine kreću se u rasponu od 53,2 do 78,7 °C (Milenić et al., 2015).

Izvor Česma Svetog Save (S_5) pojavljuje se u brdsko-planinskom području na nadmorskoj visini od 500 m, u blizini reke Studenice i manastira Studenica (Slika 6.5). U geološkom smislu, dominantne stene su sericit-hloritski škriljci i amfiboliti. Unutar ovih stena pojavljuju se manje leće mermera. Prisustvo raseda i pukotina dovelo je do pojave vode na površini. Formirani pukotinski akviferi imaju lokalni značaj, pri čemu je ispucalost stenskog masiva najveća u površinskom delu. Dopuna akvifera zavisi od atmosferskih padavina i reke Studenice, gde se pukotine ukrštaju sa tokom reke. Izvorska voda izlazi kroz jednu cev i koristi se za osveženje putnika. Voda je hladna, 13,8 °C, niske mineralizacije ($EC = 480 \mu S/cm$), izdašnost iznosi oko 0,17 l/s uz pulsacije. Pulsacije izvora ukazuju na dinamički hidraulični odgovor akvifernog sistema na dopunu i promenu pritiska.

Termalne i kraške vode područja Rogatice i Stjenica

Vrlo obilno akumulirano termalno vodeno izdanje nalazi se na izvoru Toplik u Rogatici (S_6), na nadmorskoj visini od 545 m, slika 6.6.



Slika 6.6. Uzorci S₆ (izvor Toplik) i S₇ (izvor Grabovik)

U geotektonskom smislu, ova akumulacija pripada ofiolitskoj zoni (Hrvatović, 2006). Termalna voda izbija iz pukotine u trijaskim krečnjacima u blizini kontakta sa vulkanogeno-sedimentnom serijom – VSS (Olujčić & Karović, 1985). Josipović (1971) povezuje ovaj izvor sa zonom pojave termalnih izvora duž linije Rogatica–Knežina–Olovo–Solun, gde se na više mesta javljaju plutoniti osnovnih magmatskih stena. U radu (Pamić et al., 1964) smatraju da ova linija predstavlja duboki rased. Termalne vode u Rogatici su akumulirane u trijaskim krečnjacima, koji su pokriveni vulkano-sedimentnim izolacionim stenama (Miošić, 1977; Slišković et al., 1983; Miošić & Samardžić, 2015).

Izvor Toplik je praćen od novembra 1975. do avgusta 1977. godine. Minimalna izdašnost izvora u tom periodu bila je $Q_{\min} = 20\text{--}30$ l/s, dok je maksimalna bila $Q_{\max} = 75\text{--}100$ l/s, a temperatura vode varirala je u intervalu 13–16 °C (Slišković et al., 1983). Prema istom autoru, pražnjenje akumulacije je veoma sporo kada izdašnost izvora padne ispod 30 l/s.

Vode su atmosferskog porekla, $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ tipa, ukupne mineralizacije 245–345 mg/l i maksimalne temperature 17,4 °C. Termalni karakter izvora rezultat je duboke cirkulacije vode i postojanja izolacionih stena (VSS) iznad trijaskog akvifera.

Ranija merenja radioaktivnosti izvora Toplik (Miošić, 1977) u Institutu za medicinu rada JAZU – Zagreb pokazala su sledeće vrednosti: $^{226}\text{Ra} = 0,022$ Bq/l, $^{222}\text{Rn} = 0,444$ Bq/l, dok je koncentracija U bila 0,54 µg/l. Radijum i uranijum na izvoru Toplik određeni su merenjem alfa aktivnosti, dok je radon određen emanometrijski i merenjem gama aktivnosti i njegovih potomaka.

Izvor Grabovik (S₇) nalazi se u selu Stjenice, koje pripada teritoriji opštine Rogatica (Slika 6.6). Smešten je otprilike na polovini puta između Sokoca i Rogatice, na nadmorskoj visini od oko 1000 m. Regionalni put Sokolac–Rogatica prolazi kroz selo. Šire područje Stjenica predstavlja kraški plato, koji se prostire između Glasinačkog polja (800 m n.v.) na severozapadu i Rogatičke kotline (525 m n.v.) na jugoistoku. Prema Osnovnoj geološkoj karti 1:100.000, list Prača (Vujnović & Marić, 1982), na ovom području dominiraju trijaski krečnjaci ($dT_3^{2,3}$ i dT_2^3), koji su delimično pokriveni jurskim klastitima (cJ) – rožnjači, glinama, laporima i peščarima. Uopšteno, ceo ovaj plato je bez površinskih vodotokova i sa minimalnim nivoima podzemnih voda, duboko ispod površine terena.

Na širem području sela Stjenice, jurski klastiti su izloženi na površini terena i predstavljaju ostatke tektonske navlake na trijaskim krečnjacima (Vujnović & Marić, 1982). Nekoliko veoma malih izvora, sa minimalnom izdašnošću verovatno manjom od 0,1 l/s, javlja se u ovim klastitima. Vode u trijaskim krečnjacima cirkulišu znatno dublje i u širem području sela Stjenice ne postoje izvori iz trijaskih krečnjaka.

Kraški izvor Ružino vrelo u području Vlasenice

Izvor Ružino vrelo (S₈) nalazi se u selu Han Pogled, mikrolokacija Ružina Voda, opština Vlasenica, slika 6.7.



Slika 6.7. Uzorak S₈ (izvor Ružino vrelo)

Prema Osnovnoj geološkoj karti (OGK) 1:100.000, list Vlasenica (Strajin et al., 1977), šire područje izvora izgrađeno je od krečnjaka srednjeg trijasa (akviferske stene), lokalno sa međuslojevima srednjotrijaskih dolomita i lapora. U znatno manjoj meri, prisutni su i klastiti donjeg trijasa.

Iz OGK – list Vlasenica vidi se da se izvor Ružino vrelo javlja na rasednom kontaktu krečnjaka i dolomita srednjeg trijasa (T₂¹) i klastita donjeg trijasa (T₁), ali su klastiti donjeg trijasa (T₁) prisutni i u zahvatnom području izvora, te se verovatno zahvaljujući njima izvor održava aktivnim tokom letnjih meseci. Izvor se pojavljuje na nadmorskoj visini od 1140 m i ima malo zahvatno područje. Nema dostupnih podataka o izdašnosti izvora, ali sudeći po malom prečniku cevi na spomen-česmi (2 cevi prečnika po 5 cm), može se zaključiti da izvor Ružino vrelo pripada izvorima sa minimalnom izdašnošću $Q_{min} < 0,1$ l/s. Pretpostavlja se da ne dolazi do velikih oscilacija u izdašnosti izvora tokom hidrološke godine. Na osnovu svega navedenog može se zaključiti da maksimalna izdašnost izvora ne prelazi 10 l/s, te da se vode akumuliraju pretežno u klastitima donjeg trijasa (kvarcni peščari, konglomerati, gline) sa pukotinskom poroznošću.

6.5 Priprema quench test uzoraka sa tri različita scintilaciona koktela

Za ispitivanje uticaja prigušenja na efikasnost detekcije pripremljene su tri serije quench test uzoraka. Svaka serija odnosila se na jedan scintilacioni koktel: Mineral Oil, Opti-Fluor O i Ultima Gold F. Za svaki koktel pripremljeno je po devet uzoraka sa poznatom dodatkom aktivnošću uranijumskog standarda i različitim stepenom obojenog prigušenja.

Cilj ovog postupka bio je da se za svaki scintilacioni sistem posebno odredi zavisnost efikasnosti detekcije od SQP(E) parametra. Takva zavisnost predstavlja osnovu za korekciju prigušenja pri obradi realnih uzoraka voda koji često mogu biti obojeni. Ovo je važno u LSC merenjima, jer efikasnost detekcije ne zavisi samo od aktivnosti radionuklida i detektorskog sistema, već i od sastava uzorka, vrste scintilacionog koktela, nivoa prigušenja i izabranog mernog prozora. U literaturi je pokazano da vrsta prigušenja, scintilacioni koktel, radionuklid i merni sistem mogu značajno uticati na rezultate LSC merenja, zbog čega se merni parametri moraju određivati za konkretne eksperimentalne uslove (Stojković et al., 2015).

Uzorci su pripremljeni prema istoj proceduri za sva tri koktela. Voda je prethodno zakiseljena azotnom kiselinom. U 5 l vode dodato je 20 cm³ HNO₃, čime je pH podešen približno na vrednost 2. Za svaki test uzorak korišćeno je 500 ml zakiseljene vode. U levak za razdvajanje dodato je 500 ml vode, 0,5 ml standardnog rastvora uranijuma i 1 ml ekstraktora bis(2-ethylhexyl) phosphate. Smeša je kratko promešana, a zatim je dodat odgovarajući scintilacioni koktel u zapremini od 20 ml. Nakon toga uzorak je mućkan 90 s. Levak je zatim ostavljen na 30 min, kako bi se faze razdvojile. Posle razdvajanja, vodena faza je ispuštena, dok je organska/scintilaciona faza prenesena u mernu bočicu zapremine 20 ml.

Nakon osnovne pripreme, u bočice su dodavane različite količine boje. Na taj način je formirana gradacija obojenja, slična obojenju koje je uočeno kod realnih uzoraka voda. Time su dobijeni uzorci sa različitim nivoima obojenog prigušenja. U radu (Villa et al., 2003) navode da obojeno prigušenje utiče na transmisiju svetlosti u scintilacionoj smeši i smanjuje broj fotona koji dospevaju do fotokatoda, što se direktno odražava na odgovor detektora i efikasnost brojanja.

Za procenu stepena prigušenja korišćen je SQP(E) parametar, odnosno *Spectral Quench Parameter of the External Standard*. Ovaj parametar se određuje pomoću eksternog standarda i omogućava procenu prigušenja bez dodavanja dodatnog radioaktivnog standarda u nepoznati uzorak. U radu (Stojković et al., 2015) navode da Quantulus 1220 koristi SQP(E) kao eksterni parametar prigušenja, pri čemu se na osnovu SQP(E) vrednosti može odrediti efikasnost brojanja pomoću kalibracionih grafika.

Za svaki koktel korišćen je odgovarajući fiksirani merni prozor. Isti prozor primenjen je i za quench test uzorke i za realne uzorke otpadnih voda pripremljene sa istim koktelom. Time je obezbeđeno da se kalibracioni i realni uzorci obrađuju pod istim mernim uslovima.

Poznata aktivnost standarda u svakoj mernoj bočici izračunata je iz aktivnosti osnovnog standardnog rastvora. Standard je imao ukupnu aktivnost od 9903(99) Bq u 250 ml rastvora. Pošto je u svaki test uzorak dodato 0,5 ml standarda, aktivnost dodata u svaku pojedinačnu bočicu iznosila je: $A_{\text{standarda}} = 19,806 \text{ Bq}$.

Pošto važi: $1 \text{ Bq} = 1 \text{ raspad/s}$, ova vrednost predstavlja referentnu aktivnost koja se može direktno porediti sa izmerenim odbrojem u jedinicama cps. Efikasnost detekcije za svaki quench test uzorak određena je iz odnosa neto brzine brojanja i poznate aktivnosti standarda prema jednačini.

Na osnovu izračunatih efikasnosti i očitanih SQP(E) vrednosti, za svaki scintilacioni koktel posebno je konstruisana SQP-kalibraciona, odnosno quench kriva:

$$\varepsilon(\%) = f(SQP(E)) \quad 6.7$$

Ovakav postupak omogućava da se korekcija prigušenja odredi za konkretan scintilacioni koktel, matricu, geometriju merenja i izabrani merni prozor. To je važno jer se korekcija prigušenja ne može pouzdano generalizovati na sve koktele i sve tipove uzoraka. Na taj način je dobijena eksperimentalna funkcija koja povezuje efikasnost detekcije sa SQP(E) parametrom za konkretne uslove merenja. Ovaj pristup omogućava da se za svaki realni uzorak, na osnovu njegove SQP(E) vrednosti, odredi odgovarajuća efikasnost detekcije.

6.6 Realni uzorci industrijskih otpadnih voda i karakteristike industrijskih matrica

Pored prirodnih voda, u okviru ove disertacije analizirani su i uzorci industrijskih otpadnih voda, sa ciljem procene primenljivosti modifikovane LSC metode u složenijim realnim matricama. Za razliku od prirodnih voda, industrijske otpadne vode mogu sadržati povećane koncentracije rastvorenih i suspendovanih materija, izraženu alkalnost ili kiselost, metalne jone, neorganske soli, organske komponente, ulja i druge tehnološki uslovljene sastojke. Takav sastav može uticati na stabilnost pripremljenog uzorka, efikasnost ekstrakcije uranijuma, fazno razdvajanje i stepen prigušenja scintilacionog signala.

Analizirani uzorci prikupljeni su iz različitih industrijskih sistema Srbije i Bosne i Hercegovine, sa ciljem da se obuhvate matrice različitog porekla i hemijskog ponašanja. Osnovni podaci o poreklu uzoraka prikazani su u tabeli 6.3.

Tabela 6.3. Poreklo analiziranih uzoraka industrijskih otpadnih voda

Oznaka uzorka	Poreklo uzorka	Tip industrijske matrice
I ₁	„Voćar-Promet” d.o.o., PJ Glumina, Zvornik	Otpadna voda prehrambene industrije
I ₂	Termoelektrana Ugljevik	Otpadna voda termoelektrarnog sistema
I ₃	„Alumina” d.o.o. Zvornik, prvi prelivni bazen	Procesna/otpadna voda iz industrije aluminijuma
I ₄	„Alumina” d.o.o. Zvornik, peti prelivni bazen	Procesna/otpadna voda iz industrije aluminijuma
I ₅	Termoelektrana Stanari	Otpadna voda termoelektrarnog sistema
I ₆	„Elixir Prahovo” d.o.o. Prahovo	Otpadna voda fosfatne hemijske industrije

Otpadne vode iz prehrambene industrije, posebno iz prerade voća i povrća, najčešće se odlikuju promenljivim sastavom, visokim organskim opterećenjem i prisustvom suspendovanih i

rastvorenih materija. Njihove karakteristike zavise od vrste sirovine, tehnološkog procesa, sezonskog opterećenja i postupaka pranja i čišćenja proizvodnih linija (Puchlik et al., 2016; Abdel-Fatah, 2023). Zbog toga uzorak I₁ predstavlja matricu kod koje se može očekivati dominantan uticaj organskih komponenti i suspendovanih materija na stabilnost pripremljenog LSC uzorka.

Industrijske otpadne vode iz termoeenergetskih postrojenja mogu biti povezane sa procesima hlađenja, hemijske pripreme vode, drenaže, pranjem manipulativnih površina, transportom rude, pepela i šljake, kao i sa sanitarnim i atmosferskim vodama. Takve vode mogu sadržati suspendovane čestice, rastvorene soli, ulja, metale i druge komponente koje utiču na pH vrednost, замуćenje i stabilnost uzorka. U literaturi i tehničkoj dokumentaciji za termoeenergetska postrojenja posebno se ističe potreba tretmana tehnoloških i drugih otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u recipijente (Maksimović et al., 2025; Ministarstvo za prostorno uređenje, građevinarstvo i ekologiju Republike Srpske, 2018).

Sa druge strane, otpadne i procesne vode iz industrije aluminijuma mogu biti povezane sa alkalnim rastvorima, aluminatnim sistemima, hidroksidima, silikatima i drugim neorganskim nečistoćama. U procesu proizvodnje i prečišćavanja aluminatnih rastvora značajnu ulogu imaju natrijum-aluminatni sistemi, prisustvo Ca, Si, Fe, Zn, Cu i Na nečistoća, kao i stabilnost alkalnih rastvora, što može biti važno za ponašanje ovakvih uzoraka tokom zakiseljavanja i pripreme za merenje (Damjanović et al., 2023). Zbog toga se kod uzoraka I₃ i I₄ moglo očekivati složenije ponašanje matrice u odnosu na prirodne vode.

Poseban značaj ima uzorak I₆, koji potiče iz industrijskog kompleksa „Elixir Prahovo”, povezanog sa fosfatnom hemijskom industrijom i upravljanjem fosfogipsom. Budući da fosfogips nastaje kao nusproizvod proizvodnje fosforne kiseline, otpadne vode iz ovakvih sistema mogu sadržati fosfate, sulfate, fluoride, suspendovane materije i metale/metaloide, uz moguću promenu pH vrednosti u zavisnosti od tehnološkog procesa (University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, 2015). Zbog prirodnog prisustva radionuklida iz uranijumovog i torijumovog niza u fosfatnim sirovinama i fosfogipsu, ovaj uzorak predstavlja važnu matricu za procenu primenljivosti modifikovane LSC metode u složenim industrijskim uslovima.

Uzorci industrijskih otpadnih voda pripremani su prema istoj osnovnoj modifikovanoj LSC proceduri koja je korišćena za prirodne uzorke vode, uz podešavanje pH vrednosti i ekstrakciju uranijuma u organsku scintilacionu fazu. Kako je postupak pripreme prethodno opisan, ovde se samo ističe da je ekstrakcija vršena u levku za odvajanje, dodatkom 1 ml ekstrakcionog sredstva i 20 ml odgovarajućeg scintilacionog koktela u 500 ml zakiseljenog uzorka.



Slika 6.8. Priprema uzoraka industrijskih voda u separacionim levcima tokom ekstrakcione faze LSC metode: a) uzorak otpadne vode iz preduzeća „Voćar-Promet”, Zvornik; b) uzorak iz industrijskog kompleksa „Alumina”, Zvornik; c) uzorak vode iz Termoelektrane Stanari

Nakon mešanja i razdvajanja faza, organska scintilaciona faza preneti je u mernu bočicu za LSC merenje. Tokom pripreme posebno je praćeno ponašanje uzoraka pri zakiseljavanju, formiranje zamućenja, pojava taloga i stabilnost faznog razdvajanja nakon kontakta vodene i organske faze.

Posebno odstupanje uočeno je kod uzorka I₃, uzetog iz prvog prelivnog bazena industrijskog kompleksa „Alumina” d.o.o. Zvornik. Ovaj uzorak je pokazivao izrazito bazan karakter, a njegovo zakiseljavanje do pH vrednosti zahtevane modifikovanom LSC metodom nije bilo uspešno, iako je postupak ponovljen u više navrata uz postepeni dodatak azotne kiseline. Ovakvo ponašanje ukazuje na visok pufarni kapacitet i složen hemijski sastav matrice. Zbog nemogućnosti obezbeđivanja stabilnih i reproduktivnih uslova pripreme, uzorak I₃ nije uključen u dalju obradu i merenje modifikovanom LSC metodom.

Radi potpunijeg tumačenja ponašanja uzoraka otpadnih voda iz sistema „Alumina” Zvornik, u razmatranje su uključeni i podaci o radiološko-hemijskoj karakterizaciji čvrstih materijala iz procesa proizvodnje. Ovaj skup uzoraka obuhvatio je boksit kao ulaznu sirovinu, crveni mulj kao čvrsti ostatak procesa, kao i procesne i finalne materijale, uključujući zeolit 4A, kalcinisanu glinicu i različite tipove aluminijum-hidroksida. Podaci su korišćeni kao dopunska osnova za razumevanje hemijskog karaktera matrice, ponašanja suspendovanih čestica i mogućih ograničenja pripreme otpadnih voda iz aluminijumske industrije.

Kod ostalih industrijskih uzoraka priprema je sprovedena do faze LSC merenja. Međutim, zbog složenog sastava industrijskih matrica, ovi uzorci su korišćeni ne samo za određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma, već i za procenu ograničenja modifikovane LSC metode u realnim uslovima.

6.7 Gama–spektrometrijski merni sistemi

Gama–spektrometrijska merenja izvršena su u Laboratoriji za nuklearnu fiziku Departmana za fiziku Prirodno–matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu. Laboratorija raspolaže visokorezolucionim HPGe mernim sistemima namenjenim određivanju niskih aktivnosti prirodnih i veštačkih radionuklida u uzorcima različitog porekla i matrice. Merni sistemi obuhvataju HPGe detektore, pasivnu zaštitu za redukciju pozadinskog zračenja, elektronske module za obradu signala, kalibracione izvore i softver za akviziciju i analizu gama–spektara.

U ovom istraživanju korišćena su dva HPGe detektorska sistema, označena kao K i B detektor. Njihova primena bila je usklađena sa vrstom uzorka, mernom geometrijom i očekivanim nivoom aktivnosti. K detektor korišćen je za merenje uzoraka vode u Marinelli geometriji, dok je B detektor primenjen za analizu čvrstih uzoraka, uključujući zemljište i materijale iz industrijskog procesa proizvodnje glinice. Detaljne karakteristike oba detektorska sistema, kao i način njihove primene, prikazani su u nastavku.

6.7.1 K HPGe detektor

Merenja gama–spektara izvršena su primenom poluprovodničkog HPGe detektora, čiji je detektorski element izrađen od germanijuma visoke čistoće. Korišćen je detektor proizvođača CANBERRA, serijske oznake GC–3518, koji predstavlja koaksijalni detektor sa standardnom elektrodnom konfiguracijom. Ovaj tip detektora koristi se u visokorezolucionoju gama–spektrometriji, jer omogućava precizno razdvajanje gama–linija i pouzdanu identifikaciju radionuklida na osnovu energija karakterističnih fotopikova.

Detektorski kristal ima poluprečnik 30,5 mm i visinu 56,0 mm, dok relativna efikasnost detektora iznosi 35%. Energetska rezolucija detektora GC–3518 iznosi 0,925 keV na energiji od 122 keV i 1,8 keV na energiji od 1332 keV, izraženo kao puna širina na polovini maksimuma pika, FWHM. Odnos pik/Kompton, P/C, iznosi 60, što ukazuje na dobru sposobnost detektora da izdvoji fotopik u odnosu na Komptonov kontinuum i pozadinsko zračenje. (Navedene karakteristike date su prema specifikaciji proizvođača i laboratorijskoj dokumentaciji konkretnog detektorskog sistema; Laboratorijska dokumentacija PMF Novi Sad). U cilju smanjenja uticaja spoljašnjeg pozadinskog zračenja, detektor je smešten u višeslojnu zaštitu od olova, kalaja i bakra.



Slika 6.9. HPGe detektorski sistem CANBERRA GC–3518

Uzorci su mereni u Marinelli geometriji, pri čemu su posude sa uzorcima postavljane direktno na završni poklopac detektora. Marinelli geometrija je korišćena za analizu uzoraka vode, odnosno realnih industrijskih otpadnih voda. Primena Marinelli geometrije bila je pogodna za ovu vrstu uzoraka, jer omogućava merenje veće zapremine uzorka u neposrednoj blizini detektora, čime se poboljšava geometrijska efikasnost i povećava osetljivost metode.

U okviru ispitivanja analizirani su uzorci prirodnih voda, kao i realni uzorci industrijskih otpadnih voda prikupljeni iz različitih industrijskih sistema. Deo prikupljenih uzoraka voda, pripremljenih za laboratorijsku obradu i radiološku analizu, prikazan je na slici 6.10. Numerički rezultati aktivnosti radionuklida za ove uzorke prikazani su u posebnom delu rezultata.



Slika 6.10. Uzorci voda pripremljeni za radiološku analizu

Analiza dobijenih gama-spektara izvršena je pomoću softverskog paketa GENIE 2000, primenom modula Gamma Analysis Software i Interactive Peak Fit. GENIE 2000 je spektrometrijski softverski paket namenjen akviziciji, prikazu i obradi gama-spektara, uključujući identifikaciju pikova, određivanje njihovih površina, primenu kalibracija i izveštavanje rezultata (Mirion Technologies, 2017). Posebna pažnja posvećena je obradi pikova uranijuma, pa je svaki uranijumski pik u svakom spektru ručno fitovan. Ručno fitovanje primenjeno je radi preciznijeg određivanja površine pika, što direktno utiče na pouzdanost proračuna aktivnosti radionuklida u ispitivanim uzorcima. Ovakav pristup obradi spektara je značajan kod uzoraka voda niskih aktivnosti, gde su pojedini fotopikovi slabo izraženi, a tačno određivanje neto površine pika ima neposredan uticaj na procenu aktivnosti i granice detekcije.

6.7.2 B HPGe detektor Canberra GX10021

Drugi merni sistem korišćen za gama-spektrometrijsku analizu bio je B detektor, odnosno koaksijalni HPGe detektor zatvorenog kraja, proizvođača Canberra, model GX10021. Reč je o detektoru proširenog energetskog opsega, namenjenom merenjima pri ultraniskom fonu (Vraničar et al., 2021). Ovakva detektorska konfiguracija pogodna je za visokorezolucionu gama-spektrometriju, posebno u slučajevima kada je potrebno pouzdano registrovati gama-linije u širem energetskom području, uključujući i niskoenergetski deo spektra koji je značajan za analizu

prirodnih radionuklida iz uranijumskog i torijumskog niza. Pouzdana kvantitativna analiza gama-spektara zahteva precizno određivanje efikasnosti detekcije za konkretnu geometriju, matricu i energetski opseg merenja (Stanić et al., 2019; Vraničar et al., 2021).

Detektor ima aktivnu zapreminu od 380 cm^3 i relativnu efikasnost detekcije od 100%. Završni poklopac detektora debljine je 0,89 mm i izrađen je od kompozita ugljeničnih vlakana visoke čvrstoće. Materijal završnog poklopca omogućava visoku transmisiju fotona nižih energija, što je važno pri analizi radionuklida čije se karakteristične gama-linije nalaze u niskoenergetskom delu spektra. Transmisija završnog poklopca veća je od 85% za fotone energija iznad 15 keV, dok je za fotone energija iznad 20 keV gotovo potpuna. Energetska rezolucija detektora iznosi 1,4 keV na energiji od 122 keV i 2,0 keV na energiji od 1332 keV (Vraničar et al., 2021).



Slika 6.11. B HPGe detektor Canberra GX10021 sa pasivnom zaštitom.

Radi smanjenja uticaja spoljašnjeg pozadinskog zračenja, detektor Canberra GX10021 smešten je u komercijalnu pasivnu zaštitu za ultraniski fon, proizvođačke oznake Canberra model 777B. Ukupna masa zaštite iznosi 1633 kg, dok ukupna debljina olovne zaštite iznosi 15 cm. Spoljašnji deo zaštite čini 125 mm niskofonskog olova, a unutrašnjih 25 mm izrađeno je od posebno odabranog olova sa sadržajem ^{210}Pb od 20 Bq kg^{-1} . Unutrašnji sloj olova ima ulogu da zaustavi zakočno zračenje koje potiče iz spoljašnje zapremine olovne zaštite. Zaštitni sistem dodatno sadrži unutrašnji sloj niskofonskog kalaja debljine 1 mm i bakra visoke čistoće debljine 1,5 mm. Kalaj se koristi za apsorpciju karakterističnog K X-zračenja olova, čije se energije nalaze u opsegu od 75 do 85 keV, dok bakar apsorbuje K X-zračenje kalaja energija od 25 do 28 keV. Ovakva višeslojna zaštita smanjuje doprinos pozadinskog zračenja i poboljšava odnos signal/pozadina, što je od značaja pri merenju uzoraka niskih aktivnosti (Mrđa et al., 2019; Vraničar et al., 2021).

Akvizicija i analiza gama-spektara izvršene su pomoću softverskog paketa GENIE 2000. Za obradu spektara korišćeni su moduli Gamma Analysis Software i Interactive Peak Fit. Gamma Analysis Software obuhvata algoritme za analizu gama-spektara, dok Interactive Peak Fit omogućava detaljnu obradu pojedinačnih pikova i multiplleta, nezavisno od ostatka spektra. U ovoj disertaciji nisu korišćeni automatska obrada i automatsko fitovanje pikova za obradu rezultata. Umesto toga, svaki relevantni fotopik je pojedinačno ručno analiziran i fitovan u okviru modula

Interactive Peak Fit. Na taj način obezbeđena je veća kontrola nad obradom složenih delova spektra.

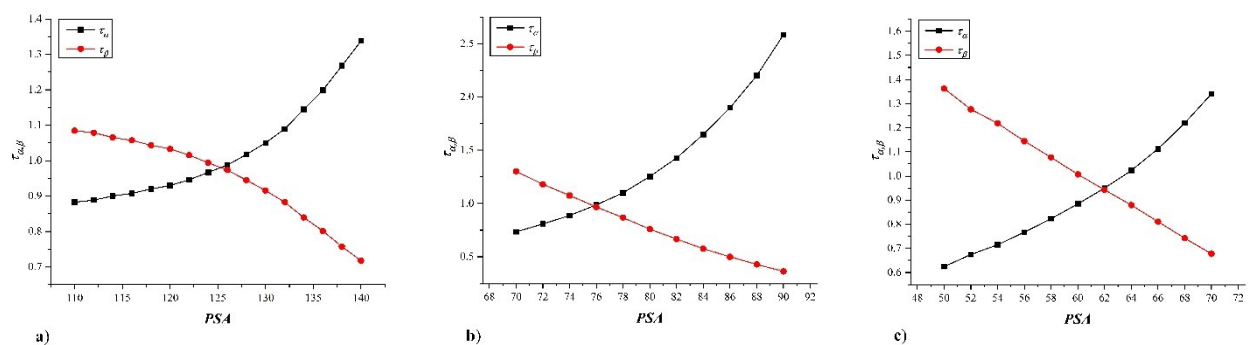
Na ovom detektorskom sistemu izvršena je gama–spektrometrijska analiza čvrstih uzoraka, uključujući uzorke zemljišta sa područja nekadašnjeg rudnika uranijuma Kalna, kao i čvrste materijale iz procesa proizvodnje glinice. Dobijene aktivnosti prirodnih radionuklida prikazane su u odgovarajućem delu rezultata.

7 REZULTATI I DISKUSIJA – OPTIMIZACIJA, VALIDACIJA I PRIMENA MODIFIKOVANE LSC METODE

7.1 Rezultati optimizacije PSA diskriminatora na sistemu Quantulus 1220

Pre određivanja efikasnosti detekcije izvršena je optimizacija PSA diskriminatora, jer pravilno razdvajanje alfa i beta događaja predstavlja jedan od ključnih uslova za pouzdano LSC merenje uranijuma. U ovom radu kalibracioni standard prirodnog uranijuma korišćen je za pripremu uzoraka sa tri scintilaciona koktela, pri čemu su za svaku vrednost PSA praćeni prelazi alfa događaja u beta kanal i beta događaja u alfa kanal. Optimalna radna vrednost PSA određena je iz preseka krivih spillover faktora, odnosno za uslov kada je $\tau_\alpha = \tau_\beta$, čime se postiže minimalna pogrešna klasifikacija događaja između alfa i beta MCA kanala. Dobijene vrednosti PSA korišćene su u daljim merenjima kao radne vrednosti za svaki ispitivani scintilacioni koktel.

Slika 7.1 ilustruje postupak određivanja PSA parametra za tri različita scintilaciona koktela: a) Ultima Gold F, b) Opti Fluor O i c) Mineral Oil prema navedenim jednačinama 6.2 i 6.3.



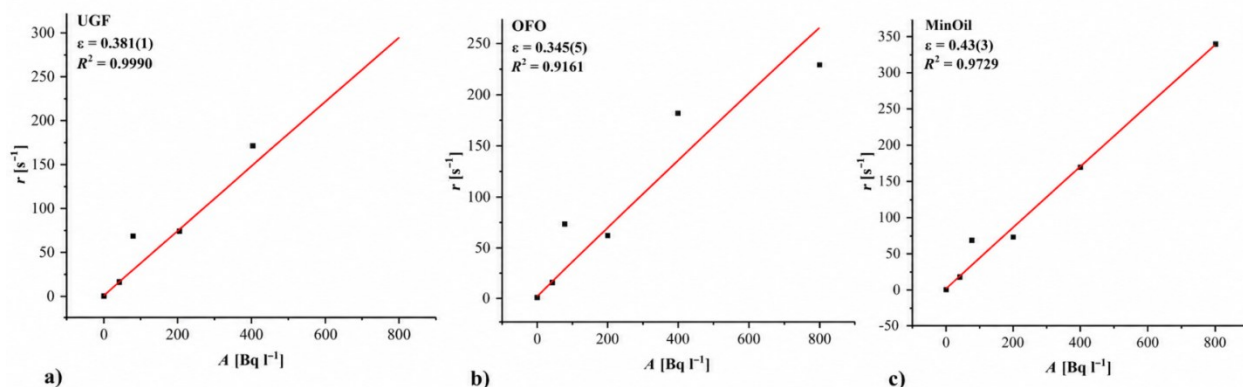
Slika 7.1. Određivanje PSA parametra a) Ultima Gold F, (PSA=125); b) Opti Fluor O, (PSA=76); Mineral Oil (PSA=62)

Na osnovu prikazanih grafičkih zavisnosti, vrednosti PSA se određuju kao tačke preseka dve krive koje odgovaraju prelasku alfa i beta događaja između odgovarajućih kanala u spektru. Za ispitivane scintilacione koktele dobijene su optimalne radne vrednosti PSA parametra od 125 za Ultima Gold F, 76 za Opti-Fluor O i 62 za Mineral Oil. Ove optimalne vrednosti PSA omogućavaju preciznu diskriminaciju između alfa i beta čestica. U svakom od testiranih koktela, PSA diskriminator je unapred podešen na optimalnu vrednost koja je utvrđena tokom eksperimentalnog postupka. Na ovaj način, sistem se optimizuje za razlikovanje signala generisanih od strane alfa i beta događaja, što osigurava visok nivo preciznosti merenja i minimalizuje mogućnost grešaka u klasifikaciji signala (Vuković et al., 2025).

7.2 Rezultati određivanja efikasnosti detekcije

Efikasnost detekcije određena je na osnovu linearne zavisnosti brzine odbroja od poznate aktivnosti kalibracionih uzoraka pripremljenih sa tri ispitivana scintilaciona koktela. Nagib dobijenog pravca predstavlja efikasnost detekcije za dati koktel, pri čemu linearnost odziva potvrđuje primenljivost metode u ispitivanom opsegu aktivnosti. Budući da na efikasnost utiču sastav koktela, stabilnost merne faze, prigušenje i prenos energije u scintilacionom sistemu, poređenje dobijenih vrednosti omogućava izbor najpovoljnijeg koktela za određivanje ukupnog uranijuma u vodi modifikovanom LSC metodom.

Na slici 7.2 prikazane su linearne zavisnosti brzine odbroja od aktivnosti kalibracionih uzoraka za sva tri ispitivana scintilaciona koktela. Dobijene zavisnosti potvrđuju da se u ispitivanom opsegu aktivnosti odgovor LSC sistema može opisati linearnim modelom, što je osnovni uslov za pouzdanu procenu efikasnosti detekcije.



Slika 7.2. Efikasnost detekcije a) Ultima Gold F; b) Opti Fluor O; c) Mineral Oil

Najbolja linearna zavisnost dobijena je za Ultima Gold F, dok je kod Opti-Fluor O uočeno veće rasipanje eksperimentalnih tačaka, što se odražava na veću nesigurnost procenjene efikasnosti. Razlike između koktela mogu se povezati sa njihovim različitim hemijskim sastavom, stepenom fazne stabilnosti, prigušenjem i efikasnošću prenosa energije u scintilacionoj fazi.

U tabeli 7.1 navedene su tačne vrednosti efikasnosti za tri različita scintilaciona koktela.

Tabela 7.1. Efikasnost za tri različita scintilaciona koktela

	UGF	OFO	MinOil
$\epsilon(\%)$	$75,6 \pm 1,0$	68 ± 9	86 ± 6

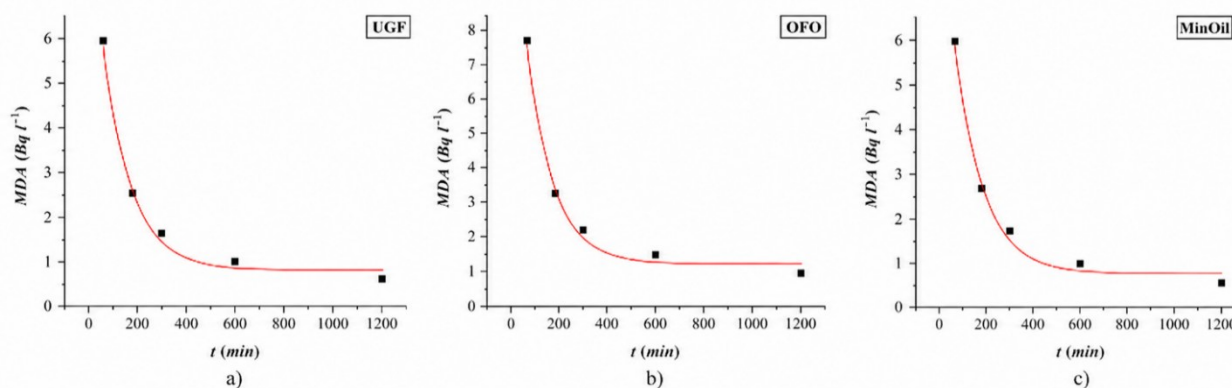
Dobijene vrednosti efikasnosti pokazuju da sva tri ispitivana scintilaciona koktela omogućavaju zadovoljavajuću detekciju ukupnog uranijuma u vodi primenom modifikovane LSC metode.

7.3 Minimalna detektabilna aktivnost

Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) određena je za tri ispitivana scintilaciona koktela radi procene osetljivosti modifikovane ISO-LSC metode i izbora optimalnog vremena merenja.

Proračun je izvršen na osnovu brzine brojanja slepih uzoraka, efikasnosti detekcije i zapremine uzorka, prema Curriejevoj formuli prethodno opisanoj u metodološkom delu rada, jednačina 6.4. Slepim uzorcima dodavani su destilovana voda, odgovarajući scintilacioni koktel i ekstraktor, a merenja su sprovedena na detektoru Quantulus 1220 za vremena brojanja od 60, 180, 300, 600 i 1200 min

MDA krive za tri scintilaciona koktela prikazane su na slici 7.3.



Slika 7.3. a) MDA kriva UGF; b) MDA kriva OFO; c) MDA kriva MinOil.

Prikazane MDA krive jasno pokazuju da se sa produženjem vremena merenja smanjuje minimalna detektabilna aktivnost za sva tri scintilaciona koktela, pri čemu je najveće smanjenje izraženo u kraćim vremenima brojanja, dok se pri dužim vremenima merenja trend postepeno usporava.

Tačne vrednosti MDA za tri različita scintilaciona koktela navedene su u tabeli 7.2.

Tabela 7.2. MDA vrednosti za različite scintilacione koktele

t [min]	MDA [Bq/l]		
	UGF	OFO	MinOil
60	5,9(5)	7,8(7)	6,0(5)
180	2,5(3)	3,3(3)	2,9(2)
300	1,6(2)	2,2(2)	2,0(2)
600	1,0(2)	1,5(2)	1,3(2)
1200	0,6(2)	1,0(2)	0,9(2)

Vrednosti prikazane u tabeli potvrđuju da produženje vremena merenja poboljšava detekcione mogućnosti metode, ali se nakon 600 min dodatno smanjenje MDA postiže uz znatno produženje ukupnog analitičkog postupka. Zbog toga je vreme merenja od 600 min odabrano kao optimalan kompromis između osetljivosti metode, trajanja merenja i praktične primenljivosti postupka.

7.4 Validacija metode na testnim uzorcima pripremljenim sa standardnim referentnim materijalom

Za kontrolu kvaliteta i osiguranje kvaliteta kalibracionih parametara pripremljen je set uzoraka za ispitivanje sa standardnim referentnim materijalom prirodnog uranijuma koji je korišten za potrebe kalibracije. Ciljane koncentracije aktivnosti izabrane su tako da pokriju međunivo kalibracionih uzoraka i iznosile su približno 4 Bq/l, 8 Bq/l, 25 Bq/l, 100 Bq/l i 300 Bq/l. Veća količina uzorka destilovane vode (oko 5 l) pomešana je sa određenom zapreminom standardnog referentnog rastvora prirodnog uranijuma. Ovaj uzorak je prebačen u levak i pripremljen prema ISO metodi kao pravi uzorak sa sva tri scintilaciona koktela. Dobijeni rezultati zajedno sa odstupanjima od ciljanih vrednosti prikazani su u tabeli 7.3, dok je koridor greške ispitivanih uzoraka prikazan na slici 7.4.

Koncentracija aktivnosti ukupnog sadržaja uranijuma u uzorcima vode dobijena je na osnovu jednačine 6.5. Ukupna kombinovana standardna merna nesigurnost za koncentraciju aktivnosti ukupnog sadržaja uranijuma u uzorcima vode, $u(A)$, izračunata je u skladu sa jednačinom 6.6.

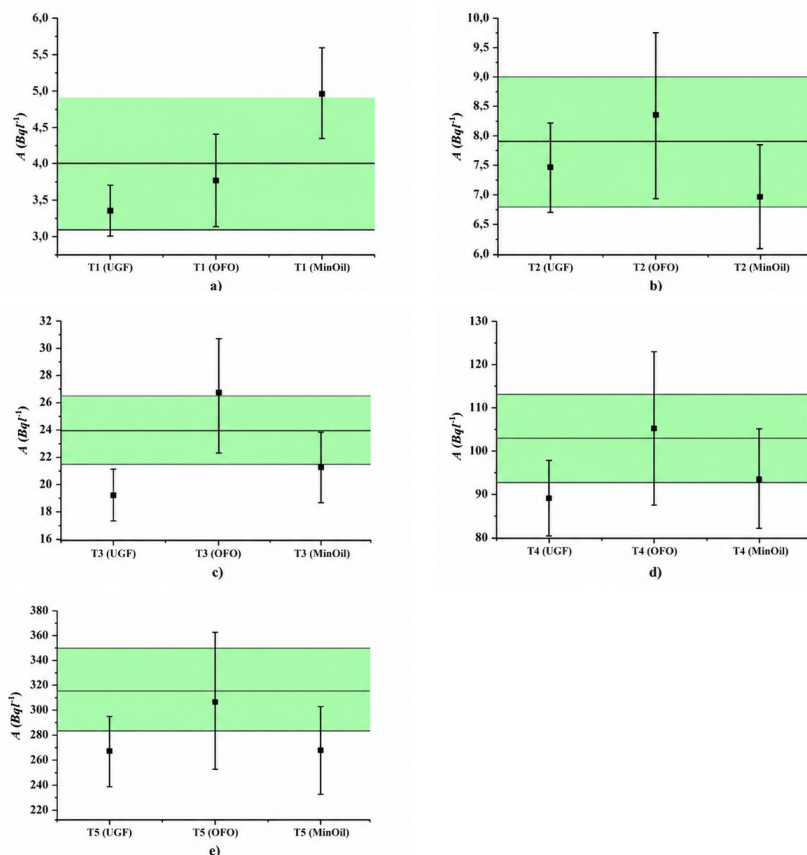
Tabela 7.3. Rezultati testnih uzoraka

Testni uzorci	Referentne vrednosti	UGF	OFO	MinOil
A(Bq/l)				
T ₁	4,0 ± 0,9	3,4 ± 0,3	3,8 ± 0,6	5,0 ± 0,6
T ₂	7,9 ± 1,1	7,5 ± 1,0	8,4 ± 1,4	7,0 ± 0,9
T ₃	23,8 ± 2,5	19,0 ± 1,9	27 ± 5	21,1 ± 2,6
T ₄	103 ± 10	89 ± 9	105 ± 18	93 ± 12
T ₅	317 ± 32	270 ± 27	309 ± 52	271 ± 34

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7.3 može se uočiti da su testni uzorci pripremljeni sa standardnim referentnim materijalom prirodnog uranijuma dali zadovoljavajuće slaganje sa ciljanim, odnosno referentnim vrednostima aktivnosti. Kod uzoraka nižih aktivnosti, posebno T₁ i T₂, rezultati dobijeni primenom sva tri scintilaciona koktela nalaze se u granicama pripadajućih nesigurnosti.

Kod uzoraka T₃–T₅ uočavaju se odstupanja između pojedinih koktela, što je očekivano s obzirom na razlike u hemijskom sastavu scintilacione faze, efikasnosti detekcije, stepenu prigušenja i stabilnosti pripremljenih uzoraka. Posebno se izdvaja uzorak T₃ pripremljen sa UGF koktelom, kod koga je dobijena vrednost nešto niža od referentne aktivnosti. Jedan od mogućih razloga za ovo odstupanje može biti prisustvo prigušenja u uzorku, što je potrebno dodatno ispitati kroz detaljniju analizu quench efekta.

Grafički prikaz rezultata za testne uzorke T₁–T₅, zajedno sa koridorima greške, dat je na slici 7.4.



Slika 7.4. LSC rezultati za testne uzorke $T_1 - T_5$, od a) do e) sa različitim scintilacionim koktelima

Sa slike 7.4 se vidi da se rezultati za većinu testnih uzoraka nalaze unutar očekivanih intervala nesigurnosti, odnosno unutar prikazanog koridora greške. Ovo potvrđuje dobro slaganje eksperimentalno dobijenih vrednosti sa referentnim aktivnostima pripremljenih testnih uzoraka.

Tokom eksperimentalnog rada uočeno je da su uzorci pripremljeni sa UGF koktelom nakon određenog vremena promenili boju iz transparentne u narandžastu, što može ukazivati na pojavu obojenog prigušenja. Sličan, ali slabije izražen efekat primećen je i kod uzoraka pripremljenih sa OFO koktelom. Nasuprot tome, uzorci pripremljeni sa Mineral Oil koktelom ostali su transparentni tokom dužeg vremenskog perioda, što ukazuje na bolju stabilnost ove scintilacione faze. Na osnovu dobijenih rezultata za testne uzorke $T_1 - T_5$ može se zaključiti da sva tri ispitivana scintilaciona koktela mogu biti primenjena za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u vodi.

7.5 Analiza IAEA PT uzorka vode modifikovanom LSC metodom

U cilju dodatne provere primenljivosti modifikovane LSC metode, analiziran je uzorak vode iz IAEA *proficiency testing* šeme. Za ovaj uzorak su u PT izveštaju date ciljne vrednosti za pojedinačne radionuklide: ^{226}Ra , ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U . Budući da primenjena LSC procedura, nakon ekstrakcije uranijuma u organsku scintilacionu fazu, ne omogućava izotopsko razdvajanje

pojedinačnih izotopa uranijuma, rezultat dobijen LSC metodom poređen je sa zbirnom aktivnošću ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U u tabeli 7.4.

Tabela 7.4. Poređenje ciljnih vrednosti IAEA PT uzorka vode sa rezultatom dobijenim LSC metodom

Deo analize	Parametar	Vrednost
Ciljne vrednosti PT šeme	^{226}Ra	$0,096 \pm 0,006 \text{ Bq/kg}$
	^{234}U	$0,089 \pm 0,004 \text{ Bq/kg}$
	^{235}U	$0,004 \pm 0,001 \text{ Bq/kg}$
	^{238}U	$0,082 \pm 0,004 \text{ Bq/kg}$
Zbirna aktivnost	$\Sigma\text{U} = ^{234}\text{U} + ^{235}\text{U} + ^{238}\text{U}$	$0,175 \pm 0,006 \text{ Bq/kg}$
Rezultat LSC metode	Ukupni U, LSC, Mineral Oil	$0,163 \pm 0,020 \text{ Bq/l}$
Ocena slaganja	Relativno odstupanje LSC rezultata u odnosu na ΣU	6,6%
Kriterijum PT šeme	MARB	30%

Napomena: Zbirna aktivnost uranijuma izračunata je sabiranjem ciljnih vrednosti za ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U . ^{226}Ra nije uključen u poređenje, jer je primenjena LSC procedura zasnovana na ekstrakciji uranijuma. Za vodeni uzorak uzeto je da je 1 Bq/kg približno jednako 1 Bq/l .

Zbirna ciljna aktivnost uranijumovih izotopa iznosila je $0,1746 \pm 0,0061 \text{ Bq/kg}$, odnosno približno $0,175 \text{ Bq/l}$. Srednja vrednost dobijena LSC metodom, primenom Mineral Oil scintilacionog koktela, iznosila je $0,163 \pm 0,020 \text{ Bq/l}$. Pojedinačni rezultati šest ponovljenih merenja nalazili su se u uskom intervalu od $0,161$ do $0,168 \text{ Bq/l}$, što ukazuje na dobru ponovljivost merenja.

Relativno odstupanje LSC rezultata u odnosu na zbirnu ciljnu aktivnost uranijumovih izotopa iznosilo je približno 6,6%. Ovo odstupanje je znatno manje od prihvatljivog relativnog odstupanja definisanog PT šemom, gde je MARB iznosio 30%. Dobijeni rezultat ukazuje da modifikovana LSC metoda obezbeđuje vrednosti uporedive sa referentnom zbirnom aktivnošću uranijuma u vodenom uzorku.

Iako LSC rezultat nije bio formalno uključen u ocenjivanje u okviru ove PT šeme, prikazano poređenje predstavlja korisnu nezavisnu proveru metode i potvrđuje njenu primenljivost za procenu ukupne aktivnosti uranijuma u vodenim uzorcima.

7.6 Rezultati i diskusija određivanja ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u prirodnim vodama

U ovom poglavlju prikazani su rezultati primene modifikovane ISO-LSC metode na realne uzorke prirodnih voda. Rezultati obuhvataju dve eksperimentalne celine koje su prethodno publikovane odvojeno.

Prvu celinu čine uzorci K_1 i K_2 , uzeti iz područja bivšeg rudnika uranijuma Kalna. Ovi uzorci su korišćeni u okviru početne provere modifikovane ISO-LSC metode nakon optimizacije PSA parametra, određivanja efikasnosti detekcije i minimalno detektabilne aktivnosti za tri

scintilaciona koktela: Ultima Gold F, Opti-Fluor O i Mineral Oil (Vuković et al., 2025). Drugu celinu čine uzorci S₁–S₈, odnosno prirodne vode iz Srbije i Bosne i Hercegovine, analizirane radi dodatne provere primenljivosti razvijene metode na hidrogeološki raznovrsnim lokalitetima (Vuković et al., 2026)

7.6.1 Rezultati za uzorke vode iz područja bivšeg rudnika uranijuma Kalna

Uzorci K₁ i K₂ izabrani su kao reprezentativni uzorci prirodne matrice iz sredine u kojoj je moguć kontakt vode sa geološkim materijalom obogaćenim uranijumom. Zbog toga su ovi uzorci pogodni za početnu proveru primenljivosti razvijene metode na realne uzorke, nakon optimizacije PSA parametra, određivanja efikasnosti detekcije i minimalne detektabilne aktivnosti za ispitivane scintilacione koktele.

Koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma određena je primenom tri scintilaciona koktela: Ultima Gold F, Opti-Fluor O i Mineral Oil. Na taj način omogućeno je poređenje odziva različitih koktela u istoj prirodnoj matrici, kao i procena uticaja izbora scintilacionog sistema na dobijene vrednosti aktivnosti i pripadajuće merne nesigurnosti.

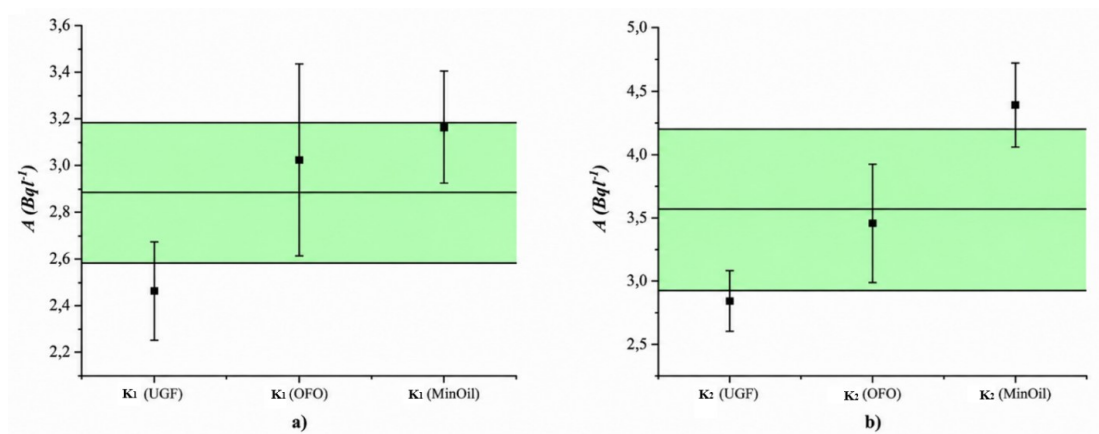
U tabeli 7.5 prikazane su vrednosti koncentracije aktivnosti dva izmerena uzorka vode sa sva tri scintilaciona koktela. Kako ne postoji referentna vrednost za ukupni sadržaj uranijuma u ta dva uzorka vode, kao referentna je uzeta prosečna vrednost sa odgovarajućom standardnom devijacijom, a odstupanja za sva tri scintilaciona koktela su grafički prikazana na slici 7.5.

Tabela 7.5. Koncentracija aktivnosti uzoraka vode iz Kalne

Uzorci	Referentne vrednosti	UGF	OFO	MinOil
A (Bq/l)				
K ₁	2,9 ± 0,3	2,5 ± 0,2	3,0 ± 0,4	3,2 ± 0,2
K ₂	3,6 ± 0,6	2,8 ± 0,2	3,4 ± 0,5	4,4 ± 0,3

^aK₁- Uzorak vode iz rudničkog okna; ^bK₂- Uzorak vode iz bazena

Rezultati prikazani u tabeli 7.5 pokazuju da se vrednosti dobijene primenom različitih scintilacionih koktela nalaze u zadovoljavajućem slaganju sa srednjom, odnosno uporednom vrednošću. Za uzorak K₁, rezultati dobijeni sa OFO i MinOil koktelima nalaze se veoma blizu srednje vrednosti, dok je rezultat dobijen sa UGF koktelom nešto niži. Za uzorak K₂, OFO rezultat je najbliži srednjoj vrednosti, dok UGF pokazuje nižu, a MinOil višu vrednost u odnosu na prosek. Razlike između koktela mogu povezati sa razlikama u efikasnosti ekstrakcije, efikasnosti detekcije, prigušenju i stabilnosti organske scintilacione faze.



Slika 7.5. LSC rezultati uzoraka vode sa lokaliteta Kalna, a) uzorak iz okna i b) uzorak iz bazena

Na slici 7.5 prikazana su odstupanja rezultata dobijenih sa UGF, OFO i MinOil koktelima u odnosu na srednju vrednost uzorka, koja je korištena kao uporedna vrednost. Kod oba uzorka uočava se da se najveći deo rezultata nalazi u okviru prikazanog koridora nesigurnosti, što potvrđuje da se modifikovana LSC metoda može primeniti i na prirodne vode iz područja sa povišenim sadržajem uranijuma.

U poređenju sa testnim uzorcima pripremljenim od standardnog referentnog rastvora, realni uzorci vode predstavljaju složeniji sistem zbog prisustva prirodne matrice, rastvorenih jona i mogućih hemijskih interferencija. Zbog toga je kod ovakvih uzoraka važno pratiti stabilnost faznog razdvajanja, efikasnost ekstrakcije i moguće prigušenje scintilacionog signala. Dobijeni rezultati za K₁ i K₂ pokazuju da sva tri scintilaciona koktela mogu dati upotrebljive rezultate za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u vodi. Potrebno je naglasiti da uticaj matriksa uzorka i izbor koktela utiču na merenu vrednost i pripadajuću nesigurnost. Hemijski sastav prirodnih voda može uticati na efikasnost ekstrakcije uranijuma. Zbog toga je u budućim ispitivanjima potrebno pažnju posvetiti mogućim interferencijama, naročito prisustvu jona koji mogu smanjiti ekstrakcioni prinos, kao što su joni gvožđa.

7.6.2 Gama-spektrometrijska karakterizacija zemljišta sa područja Kalne

Radi dopunske radiološke karakterizacije lokaliteta i boljeg tumačenja rezultata dobijenih za uzorke vode, izvršena je gama-spektrometrijska analiza uzoraka zemljišta sa područja nekadašnjeg rudnika uranijuma Kalna. Uzorci zemljišta uzeti su sa lokacija koje su prostorno povezane sa mestima uzorkovanja vode, odnosno iz zone rudničkog okna i zone rudarskog bazena. Ovakav pristup omogućava da se rezultati određivanja uranijuma u vodi razmatraju u širem kontekstu lokalnog radiološkog fona, geološke podloge i mogućeg uticaja rudarskih aktivnosti.

Gama-spektrometrijska analiza uzoraka izvršena je prema metodi opisanoj u radu (Vraničar et al., 2022). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 7.6.

Tabela 7.6. Rezultati gama-spektrometrije uzoraka zemljišta sa nekadašnjeg rudnika uranijuma Kalna

	A [kBq/kg]				
	²³⁸ U	²³⁵ U	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Uzorak 1					
Zemljište pored rudničkog okna	0,260±0,024	0,039±0,003	0,71±0,04	0,081±0,005	0,88±0,04
Uzorak 2					
Zemljište pored bazena	0,74±0,06	0,131±0,009	3,04±0,22	0,089±0,006	1,02±0,05

Rezultati pokazuju da je u zemljištu pored rudarskog bazena izmerena veća koncentracija aktivnosti radionuklida iz uranijumskog niza u odnosu na zemljište pored rudničkog okna. Najizraženija razlika uočava se za ²²⁶Ra, čija koncentracija aktivnosti iznosi $3,04 \pm 0,22$ kBq/kg u zemljištu pored bazena, u odnosu na $0,71 \pm 0,04$ kBq/kg u zemljištu pored rudničkog okna. Povišene vrednosti ²³⁸U i ²³⁵U u uzorku zemljišta pored bazena takođe ukazuju na izraženiji uranijumski karakter ove lokacije.

Dobijeni rezultati ne predstavljaju direktnu meru koncentracije uranijuma u vodi, ali pružaju značajan kontekst za tumačenje rezultata LSC merenja. Povišen sadržaj radionuklida iz uranijumskog niza u zemljištu i rudničkom materijalu može uticati na prisustvo uranijuma i njegovih potomaka u vodi, naročito u sredinama u kojima voda dolazi u kontakt sa mineralizovanom podlogom, sedimentom ili materijalom zaostalim nakon rudarskih aktivnosti.

7.6.3 Rezultati za prirodne vode iz Srbije i Bosne i Hercegovine

Nakon početne provere metode na uzorcima iz područja bivšeg rudnika uranijuma Kalna, modifikovana ISO-LSC metoda primenjena je na osam uzoraka prirodnih voda iz Srbije i Bosne i Hercegovine. Ovi rezultati prethodno su objavljeni u radu (Vuković et al., 2026), u kome je ispitana primenljivost prethodno razvijene metode na realne uzorke vode iz geološki i hidrogeološki različitih područja.

Uzorci S₁–S₈ obuhvatili su lokalitete različitog porekla: područja uranijumske mineralizacije Stare planine, termomineralne vode, planinske izvore, pukotinske akvifere i kraške izvore. Na taj način omogućena je provera metode ne samo u područjima sa očekivano povišenim sadržajem uranijuma, već i u prirodnim vodama kod kojih se koncentracije aktivnosti ukupnog uranijuma očekuju na nivou minimalno detektabilne aktivnosti ili ispod nje.

Koncentracije aktivnosti ukupnog uranijuma određene su primenom tri scintilaciona koktela: Ultima Gold F, Opti-Fluor O i Mineral Oil. Minimalno detektabilne aktivnosti za vreme akvizicije od 600 min iznosile su 1,0(2) Bq/l za UGF, 1,5(2) Bq/l za OFO i 1,3(2) Bq/l za MinOil, kako je prethodno određeno u okviru validacije modifikovane ISO-LSC metode (Vuković et al., 2025). Dobijeni rezultati, sa pripadajućim mernim nesigurnostima, prikazani su u tabeli 7.7.

Tabela 7.7. Koncentracije aktivnosti ukupnog sadržaja uranijuma u uzorcima, određene korišćenjem koktela Ultima Gold F (UGF), Opti-Fluor O (OFO) i Mineral Oil (MIN).

	UGF	OFO	MIN
Uzorak	A (Bq/l)		
S ₁	1,02 ± 0,14	< 1,5	1,3 ± 0,3
S ₂	7,4 ± 0,8	6,4 ± 1,1	9,4 ± 1,2
S ₃	< 1,0	< 1,5	< 1,3
S ₄	< 1,0	< 1,5	< 1,3
S ₅	< 1,0	< 1,5	< 1,3
S ₆	< 1,0	< 1,5	< 1,3
S ₇	< 1,0	< 1,5	< 1,3
S ₈	< 1,0	< 1,5	< 1,3

Svi uzorci su mereni odmah nakon pripreme, jer je u prethodnoj studiji (Vuković et al., 2025) primećeno da pojedini uzorci nisu stabilni tokom vremena.

Rezultati prikazani u tabeli 7.7 pokazuju da su aktivnosti uranijuma kod većine uzoraka bile niske i približno na nivou minimalno detektabilne aktivnosti metode. Za uzorke S₃–S₈ vrednosti su bile ispod MDA kod sva tri scintilaciona koktela, što ukazuje da u tim uzorcima nije utvrđena detektabilna koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma pod primenjenim uslovima merenja. Ove rezultate treba tumačiti kao vrednosti ispod granice detekcije metode, a ne kao potpuno odsustvo uranijuma u vodi.

Najviša koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma dobijena je za uzorak S₂ sa lokaliteta Mezdreja. Vrednosti dobijene primenom sva tri scintilaciona koktela bile su značajno iznad MDA, pri čemu je najveća vrednost dobijena primenom koktela MinOil. Ovaj rezultat ukazuje na izražen uticaj lokalnih geoloških i hidrogeoloških uslova, odnosno na mogućnost mobilizacije uranijuma u vodi koja je bila u kontaktu sa sedimentima ili stenama obogaćenim uranijumom. Takvo tumačenje je u skladu sa zaključcima rada (Vuković et al., 2026), u kome je pokazano da su povišene vrednosti ukupnog uranijuma zabeležene prvenstveno kod uzoraka uzetih u blizini područja povezanih sa nekadašnjim rudarskim aktivnostima.

Uzorak S₁ iz Gabrovnice pokazao je povišene, ali znatno niže vrednosti u odnosu na S₂. Vrednosti dobijene primenom koktela UGF i MinOil nalaze se blizu MDA, dok primenom koktela OFO nije bilo moguće dobiti pouzdanu kvantitativnu vrednost, jer je MDA za ovaj koktel viša u poređenju sa druga dva koktela.

Kod uzorka S₃ iz Niške Banje nije dobijena povišena koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma, iako je ovaj lokalitet poznat po prisustvu radona u termomineralnim vodama. Ovaj rezultat ukazuje da prisustvo radona ne mora biti praćeno povećanom koncentracijom uranijuma u vodi. Istovremeno, rezultat za S₃ potvrđuje analitičku selektivnost primenjene ekstrakciono-LSC

procedure, jer prisustvo drugih prirodnih alfa-emitujućih radionuklida nije dovelo do uočljivog povećanja procenjene aktivnosti ukupnog uranijuma.

Kod većine analiziranih uzoraka nije utvrđena detektabilna koncentracija aktivnosti ukupnog uranijuma u okviru primenjenih uslova merenja. Međutim, ovi rezultati ne predstavljaju potpunu ocenu zdravstvene ispravnosti vode za ljudsku upotrebu. Za konačnu ocenu kvaliteta vode potrebno je uključiti i druge radiološke, hemijske i mikrobiološke parametre propisane važećim pravilnicima i standardima kvaliteta vode za piće.

7.6.4 Uporedna analiza scintilacionih koktela i ograničenja metode

Rezultati dobijeni primenom tri scintilaciona koktela pokazuju da se Ultima Gold F, Opti-Fluor O i Mineral Oil mogu koristiti za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u vodi primenom modifikovane ISO-LSC metode. Kod uzoraka sa aktivnostima iznad MDA, posebno kod uzoraka K₁, K₂ i S₂, rezultati dobijeni različitim koktelima nalaze se u prihvatljivom međusobnom slaganju.

Koktel MinOil pokazao je tendenciju dobijanja nešto viših vrednosti u poređenju sa koktelima UGF i OFO. Ovaj trend je u skladu sa prethodnim rezultatima kalibracije, gde je MinOil pokazao najveću efikasnost detekcije i najbolju vremensku stabilnost pripremljenih uzoraka (Vuković et al., 2025). Slična tendencija uočena je i pri primeni metode na uzorke prirodnih voda, posebno kod uzorka S₂ iz Mezdreje, kod koga su vrednosti dobijene primenom koktela MinOil bile više u odnosu na rezultate dobijene sa UGF i OFO koktelima (Vuković et al., 2026).

Ipak, uočene razlike između koktela treba tumačiti oprezno. Pošto za realne uzorke ne postoje sertifikovane referentne vrednosti ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma, međusobno poređenje zasniva se na slaganju rezultata i pripadajućim mernim nesigurnostima. Zbog toga se tendencija dobijanja viših vrednosti primenom MinOil koktela ne može smatrati dokazom statistički značajne razlike između koktela bez dodatne eksperimentalne potvrde. Realni uzorci vode predstavljaju složeniji sistem u odnosu na testne uzorke pripremljene od standardnog referentnog rastvora, zbog prisustva prirodne matrice, rastvorenih jona i mogućih hemijskih interferencija. Zbog toga je kod ovakvih uzoraka važno pratiti stabilnost faznog razdvajanja, efikasnost ekstrakcije i moguće prigušenje scintilacionog signala.

Dobijeni rezultati pokazuju da sva tri scintilaciona koktela mogu dati upotrebljive rezultate za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u vodi, naročito kod uzoraka u kojima su aktivnosti iznad MDA. Međutim, uticaj matriksa uzorka i izbor koktela mogu uticati na merenu vrednost i pripadajuću mernu nesigurnost. Hemijski sastav prirodnih voda može uticati na efikasnost ekstrakcije uranijuma, pa je u budućim ispitivanjima potrebno pažnju posvetiti mogućim interferencijama, naročito prisustvu jona koji mogu smanjiti ekstrakcioni prinos, kao što su joni gvožđa.

Za potpuniju validaciju metode potrebno je sprovesti ispitivanja na referentnim uzorcima vode sa poznatim sadržajem uranijuma, učestvovati u međulaboratorijskim poređenjima i uporediti dobijene rezultate sa nezavisnim ili komplementarnim analitičkim metodama.

7.7 SQP-kalibracione krive prigušenja ispitivanih scintilacionih koktela dobijene na osnovu quench test uzoraka

U ovom delu prikazani su rezultati određivanja SQP-kalibracionih krivih za tri ispitivana scintilaciona koktela. Krive su dobijene merenjem quench test uzoraka sa poznatom dodatom aktivnošću uranijumskog standarda i različitim stepenom obojenog prigušenja.

7.7.1 SQP-kalibraciona kriva za Mineral Oil scintilacioni koktel

Za Mineral Oil scintilacioni koktel pripremljena je serija od devet quench test uzoraka sa poznatom dodatom aktivnošću uranijumskog standarda i različitim stepenom obojenog prigušenja.



Slika 7.6. Serija quench test uzoraka pripremljenih sa Mineral Oil scintilacionim koktelom za određivanje SQP-kalibracione krive.

Za sve test uzorke korišćen je isti fiksirani merni prozor od 250 do 750 kanala. U tom prozoru su u EasyView programu očitani brzina brojanja r_s , greška odbroja i SQP(E) parametar. Poznata aktivnost uranijumskog standarda u svakoj mernoj bočici iznosila je: $A_{standard} = 19,806 \text{ Bq}$. Efikasnost detekcije za svaki quench test uzorak određena je direktno iz odnosa neto brzine brojanja i poznate aktivnosti dodatog standarda. Za Mineral Oil sistem korišćena je vrednost blanka: $r_0 = 0,009 \text{ cps}$ sa nesigurnošću: $\sigma_{r_0} = 0,0002 \text{ cps}$. Eksperimentalno očitane vrednosti i izračunate efikasnosti prikazane su u tabeli 7.8.

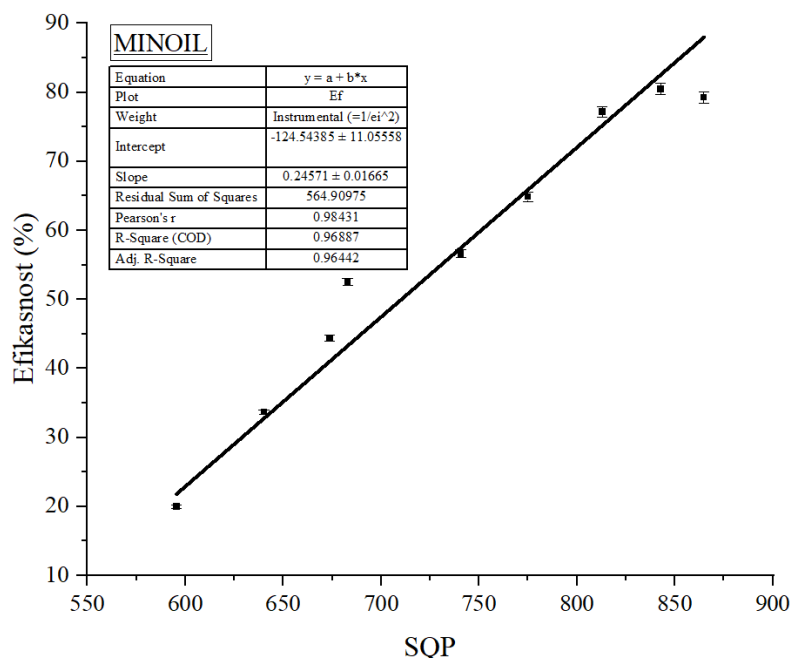
Tabela 7.8. Eksperimentalni podaci za konstrukciju SQP-kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel

Uzorak	r_s (cps)	σ_{r_s} (cps)	SQP(E)	r_{net} (cps)	ε (%)	σ_ε (%)
QU ₁ MO	15,71	0,03	864,86	15,70	79,27	0,81
QU ₂ MO	15,95	0,03	842,82	15,94	80,47	0,82
QU ₃ MO	15,29	0,03	813,07	15,28	77,15	0,79
QU ₄ MO	12,85	0,03	775,08	12,84	64,84	0,67
QU ₅ MO	11,22	0,03	740,72	11,21	56,59	0,59
QU ₆ MO	10,41	0,02	683,05	10,40	52,52	0,53
QU ₇ MO	8,80	0,02	673,73	8,79	44,37	0,46
QU ₈ MO	6,67	0,02	640,27	6,67	33,65	0,35
QU ₉ MO	3,96	0,02	595,55	3,95	19,95	0,22

Na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti konstruisana je kalibraciona kriva prigušenja za Mineral Oil scintilacioni koktel. Kao indikator stepena prigušenja korišćen je SQP(E) parametar, koji se kod sistema Quantulus 1220 određuje pomoću eksternog standarda. Linearnim fitovanjem eksperimentalnih tačaka, uz uvažavanje nesigurnosti efikasnosti, dobijena je sledeća zavisnost:

$$\varepsilon(\%) = -124,54 + 0,25 \cdot \text{SQP}(E) \quad 7.1$$

Parametri fitovanja iznosili su: $a = -124,54 \pm 11,06$, $b = 0,25 \pm 0,02$ pri čemu je koeficijent determinacije bio: $R^2 = 0,97$. Dobijena zavisnost pokazuje da efikasnost detekcije raste sa porastom SQP(E) vrednosti. To je fizički očekivano, jer veće SQP(E) vrednosti odgovaraju manjem stepenu prigušenja i boljem prenosu scintilacione svetlosti do fotomultiplikatora. Suprotno tome, smanjenje SQP(E) vrednosti ukazuje na izraženije prigušenje, pri čemu se smanjuje izmereni odbroj i efikasnost detekcije.



Slika 7.7. SQP-kalibraciona kriva za Mineral Oil scintilacioni koktel.

Tačke predstavljaju eksperimentalno određene vrednosti efikasnosti detekcije za quench test uzorke, dok puna linija predstavlja linearni ponderisani fit. Dobijena SQP–kalibraciona kriva može se koristiti za određivanje efikasnosti detekcije realnih uzoraka prirodnih i otpadnih voda pripremljenih sa Mineral Oil scintilacionim koktelom

7.7.2 SQP-kalibraciona kriva za Opti-Fluor O scintilacioni koktel

Nakon određivanja SQP-kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel, isti postupak primenjen je i za Opti-Fluor O scintilacioni koktel. Za ovaj koktel pripremljena je serija od devet

quench test uzoraka, sa istom dodatkom aktivnošću uranijumskog standarda i različitim stepenom obojenog prigušenja. Svi uzorci su mereni u fiksiranom prozoru brojanja od 350 do 780 kanala, koji je zatim korišćen i pri obradi realnih uzoraka pripremljenih sa istim koktelom.



Slika 7.8. Serija quench test uzoraka pripremljenih sa Opti-Fluor O scintilacionim koktelom za određivanje SQP-kalibracione krive.

Kao i u prethodnom slučaju, efikasnost detekcije određena je direktno iz odnosa neto brzine brojanja i poznate aktivnosti dodatog standarda. Za sve quench test uzorke poznata aktivnost dodatog standarda iznosila je: $A_{standard} = 19,806 \text{ Bq}$. Za Opti-Fluor O sistem korišćena je vrednost blanka: $r_0 = 0,007 \text{ cps}$, sa nesigurnošću: $\sigma_{r_0} = 0,0001 \text{ cps}$. Eksperimentalno očitane vrednosti i izračunate efikasnosti prikazane su u tabeli 7.9.

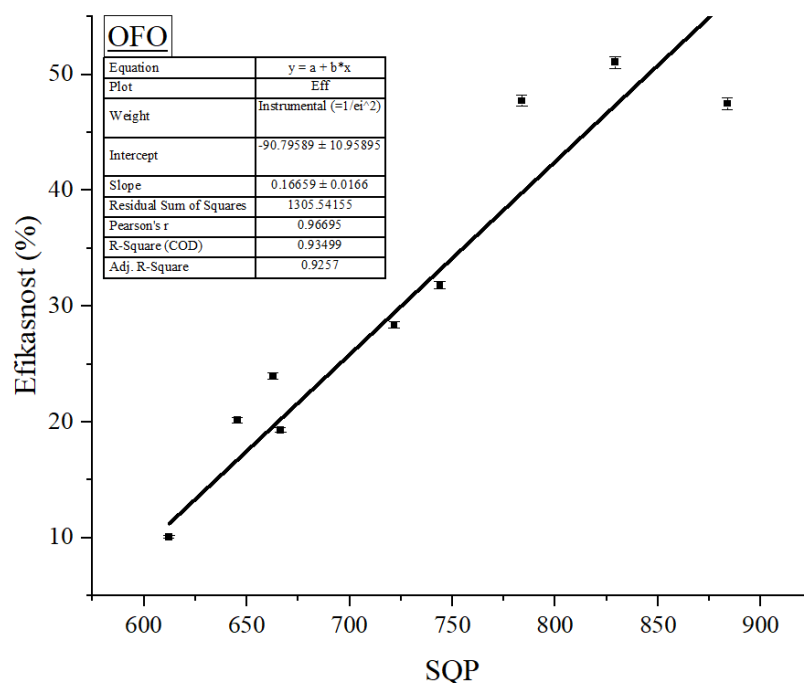
Tabela 7.9. Eksperimentalni podaci za konstrukciju SQP-kalibracione krive za Opti-Fluor O scintilacioni koktel

Uzorak	r_s (cps)	σ_{r_s} (cps)	SQP(E)	r_{net} (cps)	ε (%)	σ_ε (%)
QU ₁ OFO	9,41	0,02	883,7	9,41	47,48	0,49
QU ₂ OFO	10,12	0,02	829,2	10,11	51,06	0,52
QU ₃ OFO	9,46	0,02	783,9	9,45	47,73	0,49
QU ₄ OFO	6,31	0,02	744,0	6,31	31,82	0,33
QU ₅ OFO	5,63	0,02	721,8	5,63	28,39	0,30
QU ₆ OFO	3,83	0,02	666,5	3,82	19,30	0,22
QU ₇ OFO	4,75	0,02	662,8	4,74	23,95	0,26
QU ₈ OFO	4,00	0,02	645,4	3,99	20,16	0,23
QU ₉ OFO	2,00	0,01	612,4	1,99	10,06	0,11

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli konstruisana je SQP-kalibraciona kriva za Opti-Fluor O scintilacioni koktel. Linearnim ponderisanim fitovanjem eksperimentalnih tačaka, uz uvažavanje nesigurnosti efikasnosti, dobijena je zavisnost:

$$\varepsilon(\%) = -90,82 + 0,17 \cdot SQP(E) \quad 7.2$$

Parametri fitovanja iznosili su: $a = -90,82 \pm 10,96$, $b = 0,17 \pm 0,02$ pri čemu je koeficijent determinacije za fit iznosio: $R^2 = 0,94$. Dobijena zavisnost pokazuje porast efikasnosti sa povećanjem SQP(E) vrednosti, što je u skladu sa fizičkim očekivanjem.



Slika 7.9. SQP-kalibraciona kriva za Opti-Fluor O scintilacioni koktel.

U poređenju sa Mineral Oil koktelom, kod Opti-Fluor O sistema uočava se veće rasipanje pojedinih eksperimentalnih tačaka, naročito u području viših SQP(E) vrednosti. Ipak, dobijena zavisnost zadržava opšti rastući trend. Dobijena kalibraciona kriva može se koristiti za određivanje efikasnosti detekcije realnih uzoraka prirodnih i otpadnih voda pripremljenih sa Opti-Fluor O scintilacionim koktelom.

7.7.3 SQP-kalibraciona kriva za Ultima Gold F scintilacioni koktel

Isti postupak pripreme i obrade quench test uzoraka primenjen je i za Ultima Gold F scintilacioni koktel. Pripremljeno je devet test uzoraka sa poznatom dodatkom aktivnošću uranijumskog standarda i različitim stepenom obojenog prigušenja. Uzorci su mereni u fiksiranom prozoru brojanja od 670 do 815 kanala, a iz EasyView programa očitani su brzina brojanja, SQP(E) parametar i statistička greška odbroja.



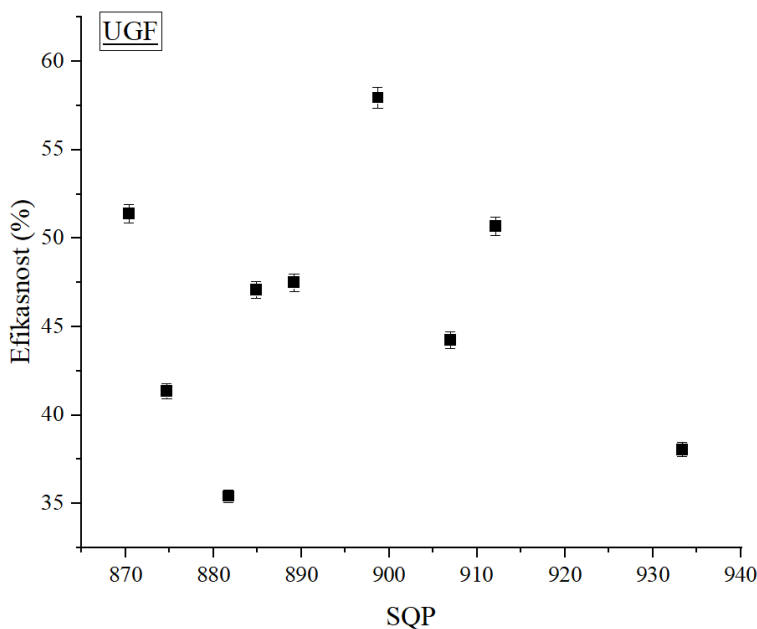
Slika 7.10. Serija quench test uzoraka pripremljenih sa Ultima Gold F scintilacionim koktelom za određivanje SQP-kalibracione krive.

Efikasnost detekcije određena je na isti način kao i za prethodne koktele. Korišćena je poznata aktivnost dodatog standarda: $A_{standard} = 19,806 \text{ Bq}$. Za Ultima Gold F sistem korišćena je vrednost blanka: $r_0 = 0,003 \text{ cps}$, sa nesigurnošću: $\sigma_{r_0} = 0,0001 \text{ cps}$. Eksperimentalni podaci i izračunate efikasnosti prikazani su u tabeli 7.10.

Tabela 7.10. Eksperimentalni podaci za konstrukciju SQP-kalibracione krive za Ultima Gold F scintilacioni koktel

Uzorak	r_s (cps)	SQP(E)	r_{net} (cps)	ε (%)	σ_ε (%)
QU ₁ UGF	7,54	933,38	7,53	38,05	0,39
QU ₂ UGF	10,04	912,15	10,03	50,68	0,52
QU ₃ UGF	8,76	906,97	8,76	44,24	0,46
QU ₄ UGF	11,48	898,74	11,47	57,95	0,59
QU ₅ UGF	9,41	889,19	9,40	47,50	0,49
QU ₆ UGF	9,32	884,87	9,32	47,07	0,48
QU ₇ UGF	7,01	881,74	7,01	35,41	0,37
QU ₈ UGF	8,19	874,71	8,18	41,34	0,43
QU ₉ UGF	10,18	870,38	10,18	51,40	0,53

Za razliku od Mineral Oil i Opti-Fluor O koktela, kod Ultima Gold F sistema nije dobijena jasna monotona zavisnost efikasnosti detekcije od SQP(E) parametra.



Slika 7.11. Zavisnost efikasnosti detekcije od SQP(E) parametra za Ultima Gold F scintilacioni koktel.

Eksperimentalne tačke pokazuju izraženo rasipanje, pa se ne može pouzdano definisati linearna SQP-kalibraciona kriva. Na primer, pri višoj vrednosti SQP(E) od 933,38 dobijena je efikasnost od 38,05%, dok je pri nižoj vrednosti SQP(E) od 898,74 dobijena znatno veća efikasnost

od 57,95%. Takvo ponašanje nije u skladu sa očekivanom fizičkom zavisnošću, prema kojoj bi veće SQP(E) vrednosti trebalo da odgovaraju manjem prigušenju i većoj efikasnosti detekcije. Zbog toga za Ultima Gold F koktel u ovim mernim uslovima nije dobijena pouzdana SQP-kalibraciona funkcija oblika: $\varepsilon(\%) = f(SQP(E))$ koja bi se mogla koristiti za kvantitativno određivanje koncentracije aktivnosti u realnim uzorcima. Proračun koncentracije aktivnosti uranijuma u otpadnim vodama zasnovan je na koktelima kod kojih je dobijena upotrebljiva SQP-kalibraciona zavisnost.

7.8 Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda primenom SQP-kalibracionih krivih prigušenja

Tokom pripreme realnih uzoraka industrijskih otpadnih voda uočen je značajan uticaj hemijskog sastava matrice. Pojedini uzorci su, neposredno nakon prijema, pokazivali izrazito bazni karakter, zbog čega je njihovo zakiseljavanje do pH vrednosti zahtevane metodom bilo otežano.

Iako je dodatkom azotne kiseline postignut približno odgovarajući pH, ponašanje ovih uzoraka tokom dalje pripreme razlikovalo se od ponašanja test uzoraka pripremljenih u kontrolisanim laboratorijskim uslovima.



Slika 7.12. Vizuelne promene u pripremljenim uzorcima industrijskih otpadnih voda nakon stajanja, sa pojavom zamućenja i taloga u pojedinim mernim bočicama.

Nakon pripreme i kraćeg stajanja u mernim bočicama, kod pojedinih industrijskih uzoraka uočena je nestabilnost sistema, koja se manifestovala pojavom zamućenja i formiranjem taloga. Ovakvo ponašanje ukazuje na to da pripremljeni uzorci nisu u potpunosti ispunjavali uslov homogenosti, koji je važan za pouzdana LSC merenja. Kod tečne scintilacione spektrometrije pretpostavlja se da je radionuklid ravnomerno raspoređen u mernoj fazi i da je scintilacioni odgovor uzorka stabilan tokom merenja. Pojava taloga ili fazne nestabilnosti može dovesti do promene efikasnosti detekcije, dodatnog prigušenja, kao i mogućeg delimičnog vezivanja uranijuma za čvrstu fazu, što utiče na tačnost dobijenog rezultata.

Analizirani uzorci predstavljaju realne otpadne vode prikupljene iz različitih industrijskih sistema. Ispitivanje je obuhvatilo otpadne vode različitog industrijskog porekla, što je značajno zbog mogućih razlika u hemijskom sastavu matrice, stepenu prigušenja i koncentraciji aktivnosti uranijuma.

7.8.1 Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda primenom SQP-kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel

I pored uočene nestabilnosti, koncentracija aktivnosti uranijuma u realnim uzorcima otpadnih voda određena je na osnovu prethodno uspostavljene zavisnosti efikasnosti detekcije od parametra prigušenja SQP. S obzirom na to da su realni uzorci pripremljeni istim postupkom kao i kalibracioni uzorci za scintilacioni koktel Mineral Oil, te da su spektri očitavani u istom prozoru brojanja od 250 do 750 kanala, za proračun je korišćena kalibraciona jednačina 7.1 dobijena za Mineral Oil sistem. Gde je $\varepsilon(\%)$ efikasnost detekcije izražena u procentima, a SQP parametar prigušenja očitao iz spektra svakog pojedinačnog uzorka. Ova jednačina omogućava da se za svaki realni uzorak, na osnovu njegove izmerene SQP vrednosti, odredi odgovarajuća efikasnost detekcije koja odgovara stvarnom stepenu prigušenja u mernoj bočici.

Pre primene kalibracione jednačine izvršena je provera da li se SQP vrednosti realnih uzoraka nalaze u opsegu kalibracione krive. Kalibraciona kriva za Mineral Oil obuhvatala je približan interval: SQP (595,55 – 864,86). Vrednosti SQP parametra za analizirane uzorke otpadnih voda iznosile su: 713,62; 855,22; 731,52; 846,78 i 806,93. Sve navedene vrednosti nalaze se unutar kalibracionog intervala, što znači da je određivanje efikasnosti izvršeno interpolacijom, a ne ekstrapolacijom. Time je smanjena nesigurnost povezana sa primenom kalibracione funkcije izvan eksperimentalno utvrđenog područja.

Koncentracija aktivnosti uranijuma u početnom vodenom uzorku izračunata je prema jednačini 6.5, pri čemu je za svaki uzorak najpre uzeta neto brzina brojanja, dobijena oduzimanjem pozadinske brzine brojanja, odnosno blanka, od ukupno izmerene brzine brojanja uzorka. Za Mineral Oil sistem korišćena je vrednost blanka $r_0 = 0,009 \text{ cps}$, dok je početna zapremina analiziranog uzorka iznosila $V = 0,5 \text{ l}$.

Dobijene vrednosti koncentracije aktivnosti uranijuma u analiziranim uzorcima otpadnih voda prikazane su u tabeli 7.11.

Tabela 7.11. Koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda određene primenom SQP-kalibracione krive za Mineral Oil scintilacioni koktel

Uzorak	SQP	r_s (cps)	r_{net} (cps)	ε (%)	A (Bq/l)	A_{err} (Bq/l)
I ₁ MIN	713,62	0,017	0,008	50,80	0,032	0,005
I ₂ MIN	855,22	0,104	0,095	85,59	0,222	0,023
I ₄ MIN	731,52	0,158	0,149	55,20	0,540	0,055
I ₅ MIN	846,78	0,081	0,072	83,52	0,172	0,018
I ₆ MIN	806,93	6,941	6,932	73,73	18,80	0,71

Greška koncentracije aktivnosti određena je primenom zakona propagacije nesigurnosti na izraz kojim se koncentracija aktivnosti računa iz neto brzine brojanja, efikasnosti detekcije i zapremine analiziranog uzorka. U proračun su uključene nesigurnosti izmerene brzine brojanja uzorka, pozadinske brzine brojanja, efikasnosti određene iz kalibracione krive i zapremine

početnog uzorka vode. Efikasnost detekcije nije tretirana kao konstantna vrednost, već je za svaki uzorak određena na osnovu njegove SQP(E) vrednosti, pri čemu je odgovarajuća nesigurnost efikasnosti uključena u konačnu grešku rezultata.

Poređenjem sa MDA vrednošću za Mineral Oil scintilacioni koktel pri vremenu merenja od 600 min, koja iznosi 1,3(2) Bq/l, uočava se da su koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima I₁MIN, I₂MIN, I₄MIN i I₅MIN ispod detekcionog limita metode. Nasuprot tome, uzorak I₆MIN-PRAHOVO pokazuje znatno višu koncentraciju aktivnosti uranijuma, $18,80 \pm 0,71$ Bq/l, koja je iznad MDA vrednosti metode.

Dobijena vrednost za uzorak I₆MIN (PRAHOVO) ukazuje na izraženije prisustvo uranijuma u ovoj industrijskoj matrici u odnosu na ostale analizirane uzorke otpadnih voda. Takav rezultat je posebno značajan imajući u vidu poreklo uzorka iz fosfatne hemijske industrije, gde prisustvo prirodnih radionuklida iz uranijumovog i torijumovog niza može biti povezano sa fosfatnim sirovinama, proizvodnjom fosforne kiseline i nastankom fosfogipsa. Ipak, tumačenje rezultata treba sagledati u kontekstu složenog hemijskog sastava uzorka, mogućeg prisustva fosfata, sulfata, fluorida, suspendovanih materija i metala/metaloida, kao i mogućeg uticaja matrice na stabilnost scintilacione faze i stepen prigušenja. Zbog toga rezultat za I₆MIN (PRAHOVO) predstavlja važan pokazatelj primenljivosti modifikovane LSC metode na kompleksne industrijske vode.

Ovakav rezultat ukazuje na ograničenje primenljivosti modifikovane LSC metode u uslovima niskih aktivnosti i složenog hemijskog sastava industrijskih otpadnih voda, posebno kada matrica uzorka utiče na stabilnost merne faze i prigušenje.

7.8.2 Određivanje koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda primenom SQP-kalibracione krive za Opti-Fluor O scintilacioni koktel

Nakon proračuna za Mineral Oil scintilacioni koktel, isti postupak je primenjen i na uzorke otpadnih voda pripremljene sa Opti-Fluor O scintilacionim koktelom. Za određivanje efikasnosti detekcije korišćena je odgovarajuća SQP-kalibraciona kriva za OFO sistem prema jednačini 7.2. Za OFO sistem korišćena je vrednost blanka $r_0 = 0,007$ cps, pri čemu je početna zapremina analiziranog vodenog uzorka iznosila: $V = 0,5$ l

Sve SQP vrednosti analiziranih uzoraka nalazile su se unutar opsega OFO kalibracione krive, pa je efikasnost određena interpolacijom. Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 7.12.

Tabela 7.12. Koncentracije aktivnosti uranijuma u uzorcima otpadnih voda određene primenom SQP-kalibracione krive za Opti-Fluor O scintilacioni koktel

Uzorak	SQP	r_s (cps)	r_{net} (cps)	ϵ (%)	A (Bq/l)	A _{err} (Bq/l)
I ₁ OFO	692,18	0,003	-0,004	24,51	—	—
I ₂ OFO	667,68	0,005	-0,002	20,43	—	—
I ₄ OFO	719,03	0,094	0,087	28,99	0,600	0,961
I ₅ OFO	867,94	0,034	0,027	53,79	0,100	0,309

Kombinovana nesigurnost koncentracije aktivnosti procenjena je prema jednačini 6.6.

7.8.3 Gama-spektrometrijska karakterizacija industrijskih otpadnih voda

Radi dopunske radiološke karakterizacije industrijskih otpadnih voda i boljeg tumačenja rezultata dobijenih modifikovanom LSC metodom, izvršena je i gama-spektrometrijska analiza odabranih uzoraka. Gama-spektrometrija je korišćena kao komplementarna metoda, jer omogućava istovremeno određivanje više prirodnih radionuklida, pre svega ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K . Na taj način dobijen je širi uvid u radiološki sastav industrijskih vodenih matrica, kao i dodatna osnova za tumačenje LSC rezultata za uranijum.

Tabela 7.13. Aktivnosti ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K u uzorcima industrijskih otpadnih voda određene gama-spektrometrijom

Uzorak	Masa (kg)	Vreme merenja (s)	^{238}U (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{40}K (Bq/kg)
I ₁	0,4553	70 000	< 6	0,5 ± 0,4	0,4 ± 0,3	5,0 ± 2,6
I ₁ - DF	0,4553	60 000	< 7	0,48 ± 0,29	0,3 ± 0,3	9,1 ± 2,8
I ₂	0,4574	70 000	< 7	0,32 ± 0,28	< 0,26	< 4
I ₂ - DF	0,4573	60 000	< 3	0,5 ± 0,3	0,4 ± 0,4	< 5
I ₃	0,4703	320 182	< 6	0,23 ± 0,19	0,20 ± 0,17	31,0 ± 2,3
I ₄	0,4558	70 000	< 7	< 0,5	< 0,3	< 4
I ₄ - DF	0,4558	60 000	< 5	1,1 ± 0,3	1,4 ± 1,2	< 5
I ₅	0,4551	229 216	< 6	0,24 ± 0,20	< 0,6	< 2,8
I ₅ - DF	0,4551	60 000	< 11	< 0,4	< 0,9	< 4
I ₆	0,5868	84 142	< 4	24,6 ± 1,2	< 0,6	< 2,4

Rezultati gama-spektrometrijske analize prikazani u tabeli 7.13 odnose se na uzorke industrijskih otpadnih voda i na njihove donje frakcije označene kao DF. Uzorci sa oznakom donja frakcija predstavljaju vodenu fazu izdvojenu nakon ekstrakcije uranijuma u levku za separaciju. Ova razlika je metodološki značajna, jer donja frakcija ne predstavlja novi terenski uzorak, već fazu koja ostaje nakon kontakta vode sa ekstrakcionim sistemom korišćenim za LSC određivanje uranijuma.

U većini analiziranih uzoraka aktivnosti ^{238}U određene gama-spektrometrijom bile su ispod granice detekcije. Direktna gama-spektrometrijska procena ^{238}U u vodenim uzorcima zasniva se na gama-linijama njegovih kratkoživećih potomaka, zbog čega je osetljivost ove metode za niske aktivnosti uranijuma u vodi ograničena.

Kod uzoraka I₁–I₅ aktivnosti ^{226}Ra su uglavnom niske i kreću se od vrednosti ispod granice detekcije do 1,1 ± 0,3 Bq/kg. Najviša aktivnost ^{226}Ra u ovoj grupi određena je u uzorku I₄-DF, odnosno u donjoj frakciji uzorka I₄ iz industrijskog kompleksa „Alumina”. Ovaj rezultat može ukazivati na to da se deo radionuklida iz uranijumovog niza, posebno radijum i njegovi potomci,

zadržava ili preraspodeljuje u vodenoj fazi nakon ekstrakcionog postupka. Time poređenje osnovnog uzorka i donje frakcije daje dodatnu informaciju o ponašanju radionuklida tokom pripreme uzorka.

Aktivnosti ^{232}Th su u većini uzoraka niske, često ispod granice detekcije ili određene sa velikom relativnom nesigurnošću. Najviša vrednost zabeležena je u uzorku I₄-DF, gde aktivnost ^{232}Th iznosi $1,4 \pm 1,2$ Bq/kg. Zbog velike nesigurnosti, ova vrednost se može smatrati indikativnom, ali ne i pouzdanim dokazom značajno povišene aktivnosti torijumovog niza.

Najizraženiji doprinos ^{40}K registrovan je u uzorku I₃, sa aktivnošću $31,0 \pm 2,3$ Bq/kg. Detektovane vrednosti ^{40}K zabeležene su i u uzorcima I₁, I₁-DF, dok su u većini ostalih uzoraka aktivnosti ^{40}K bile ispod granice detekcije. Prisustvo ^{40}K nije direktno povezano sa LSC određivanjem uranijuma, ali doprinosi ukupnoj proceni prirodne radioaktivnosti analiziranih industrijskih voda i može biti značajno za šire razumevanje radiološkog profila uzorka.

Posebno se izdvaja uzorak I₆, kod kojeg su aktivnosti ^{226}Ra znatno više nego u uzorcima I₁–I₅. Aktivnosti ^{226}Ra u ovom uzorku iznosi $24,6 \pm 1,2$ Bq/kg. Ovakav rezultat ukazuje na izraženije prisustvo radionuklida iz uranijumovog niza, ali ne znači nužno da je i sam ^{238}U prisutan u istoj aktivnosti.

7.8.4 Komparativna analiza LSC i gama-spektrometrijskih rezultata za industrijske vode

LSC metoda i gama-spektrometrija ne mere potpuno isti analitički parametar. Modifikovana LSC metoda je usmerena na određivanje uranijuma nakon ekstrakcije u organsku scintilacionu fazu, dok gama-spektrometrija daje širu radionuklidnu sliku uzorka, uključujući ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{40}K . Rezultati ove dve metode mogu se posmatrati kao komplementarni.

Kod uzoraka I₁MIN, I₂MIN, I₄MIN i I₅MIN, koncentracije aktivnosti uranijuma dobijene primenom SQP-kalibracione krive za Mineral Oil koktel bile su ispod MDA vrednosti od 1,3(2) Bq/l. Ovi rezultati su u skladu sa gama-spektrometrijskim nalazima za većinu osnovnih uzoraka i donjih frakcija, gde su aktivnosti ^{238}U uglavnom bile ispod granice detekcije, a aktivnosti ^{226}Ra i ^{232}Th niske ili određene sa većom relativnom nesigurnošću. Takvo slaganje ukazuje da kod ovih uzoraka nije dobijen jasan dokaz o povišenoj aktivnosti uranijuma iznad detekcionih mogućnosti primenjene LSC procedure.

Nasuprot tome, uzorak I₆MIN-PRAHOVO pokazao je znatno višu koncentraciju aktivnosti uranijuma određenu LSC metodom, $18,80 \pm 0,71$ Bq/l, što je iznad MDA vrednosti za Mineral Oil sistem. Ovaj rezultat je značajan jer uzorak potiče iz fosfatne hemijske industrije, gde prisustvo prirodnih radionuklida iz uranijumovog niza može biti povezano sa fosfatnim sirovinama, proizvodnjom fosforne kiseline i nastankom fosfogipsa. U tom kontekstu, povišena LSC vrednost za I₆-PRAHOVO predstavlja važan pokazatelj da se modifikovana LSC metoda, uz SQP korekciju prigušenja, može primeniti i na složene industrijske matrice kada je aktivnost uranijuma dovoljno iznad granice detekcije.

Razlike između LSC rezultata za uranijum i gama-spektrometrijskih rezultata za ^{226}Ra nisu nužno neslaganja metoda. Uranijum i radijum imaju različito geohemijsko ponašanje: uranijum je često mobilniji u oksidacionim i karbonatnim sredinama, dok se radijum ponaša kao zemnoalkalni element i može se drugačije vezivati za suspendovane materije, taloge ili zidove posuda. Zbog toga u industrijskim vodama može doći do narušavanja radioaktivne ravnoteže u uranijumovom nizu.

Treba imati u vidu da su LSC rezultati izraženi u Bq/l, dok su gama-spektrometrijski rezultati prikazani u Bq/kg. Kod vodenih uzoraka ove jedinice mogu biti približno uporedive samo ako je gustina uzorka bliska gustini vode, ali ih u interpretaciji ne treba automatski izjednačavati, naročito kod industrijskih otpadnih voda koje mogu sadržati povećane koncentracije rastvorenih i suspendovanih materija.

Sa metodološkog stanovišta, primena SQP-kalibracionih krivih bila je neophodna jer su industrijske vode pokazivale zamućenje, obojeno prigušenje i faznu nestabilnost. Za uzorke pripremljene sa Mineral Oil koktelom dobijena je upotrebljiva SQP-kalibraciona zavisnost, dok za Ultima Gold F nije dobijena pouzdana monotona zavisnost efikasnosti od SQP(E) parametra, zbog čega taj koktel nije korišćen za kvantitativni SQP-proračun industrijskih uzoraka. Opti-Fluor O je dao upotrebljivu kalibracionu zavisnost, ali su rezultati za realne industrijske uzorke imali veće nesigurnosti, posebno kod niskih aktivnosti. Zbog toga je Mineral Oil izabran kao najpogodniji scintilacioni koktel za tumačenje rezultata industrijskih voda u ovom delu rada.

Gama-spektrometrija je u ovom slučaju imala dopunsku ulogu: potvrdila je da su aktivnosti ^{238}U u većini industrijskih vodenih uzoraka niske ili ispod granice detekcije, ukazala je na prisustvo ^{226}Ra u pojedinim uzorcima i donjim frakcijama, i omogućila širu procenu radiološkog profila matrice. LSC metoda je, sa druge strane, pokazala veću praktičnu osetljivost za određivanje ekstraktabilnog uranijuma u uzorku I₆-PRAHOVO, gde je dobijena aktivnost iznad MDA.

7.9 Radiološko-hemijska karakterizacija materijala iz procesa proizvodnje glinice

U cilju potpunijeg tumačenja rezultata dobijenih za industrijske otpadne vode iz kompanije „Alumina” Zvornik, razmotreni su i rezultati gama-spektrometrijske i hemijske karakterizacije čvrstih materijala koji potiču iz procesa proizvodnje glinice. Ovaj dodatni skup podataka obuhvata boksit kao ulaznu sirovinu, crveni mulj kao otpadni ostatak prerade, kao i više finalnih materijala, uključujući zeolit 4A, kalcinisanu glinicu i različite tipove aluminijum-hidroksida.

Ovakav pristup omogućava da se rezultati za otpadne vode ne posmatraju izolovano, već u kontekstu tehnološkog procesa iz koga potiču. U Bayerovom procesu boksit se luži u koncentrovanom rastvoru natrijum-hidroksida, pri čemu nastaje alkalni natrijum-aluminatni rastvor. U jako alkalnim uslovima aluminijum je dominantno prisutan u obliku hidroksokompleksa, pre svega aluminatnog jona $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Zbog toga otpadne vode iz ovakvog sistema mogu imati izražen alkalni karakter, visok puferski kapacitet i prisustvo rastvorenih aluminatnih vrsta, natrijumovih soli i suspendovanih mineralnih čestica.

Posebno je značajno to što se prirodni radionuklidi u procesu proizvodnje glinice ne raspoređuju ravnomerno između svih faza, već se dominantno zadržavaju u pojedinim čvrstim frakcijama. Prisustvo suspendovanih materija, čestica crvenog mulja ili drugih čvrstih ostataka procesa može uticati na ponašanje uranijuma u otpadnim vodama, naročito tokom zakiseljavanja, ekstrakcije i pripreme uzorka za LSC merenje.

U tabeli 7.14 navedeni su analizirani čvrsti uzorci različitih faza procesa proizvodnje glinice.

Tabela 7.14. Pregled analiziranih čvrstih materijala iz procesa proizvodnje glinice

Materijal	Oznaka uzorka	Uloga u procesu
Crveni mulj	LSV-01	Otpadni ostatak
Boksit	LSV-04	Ulazna sirovina
Zeolit 4A	LSV-03	Procesni/proizvodni materijal
Kalcinisana metalurška glinica	LSV-05	Finalni proizvod
Aluminijum-hidroksid, fino precipitovani	LSV-06	Procesni/proizvodni materijal
Aluminijum-hidroksid, suvi tip	LSV-07	Procesni/proizvodni materijal
Kalcinisana nemetalurška glinica	LSV-08	Finalni proizvod
Nemetalurški aluminijum-hidroksid	LSV-02	Procesni/proizvodni materijal

Rezultati gama-spektrometrijske analize pokazali su da su najviše aktivnosti prirodnih radionuklida izmerene u uzorku crvenog mulja. Aktivnosti izvedenih radionuklidnih nizova u ovom uzorku iznosile su 126 ± 19 Bq/kg za ^{226}Ra , 125 ± 16 Bq/kg za ^{238}U i približno 190 ± 130 Bq/kg za ^{232}Th . Ukupna prirodna aktivnost iznosila je oko 320 ± 140 Bq/kg. Povišene vrednosti u crvenom mulju mogu se objasniti koncentrisanjem nerastvornih mineralnih faza i dela prirodnih radionuklida tokom prerade boksita.

Boksit, kao početna sirovina u procesu proizvodnje glinice, imao je niže aktivnosti u odnosu na crveni mulj, ali i dalje znatno više u odnosu na finalne proizvode. Aktivnost ^{226}Ra iznosila je 59 ± 5 Bq/kg, aktivnost ^{238}U 59 ± 4 Bq/kg, dok je aktivnost ^{232}Th bila približno 100 ± 50 Bq/kg.

U uzorcima kalcinisanе glinice i aluminijum-hidroksida aktivnosti ^{226}Ra , ^{232}Th i ^{238}U bile su uglavnom ispod nekoliko Bq/kg ili ispod minimalnih detektabilnih aktivnosti. Ovakav rezultat ukazuje da se tokom tehnološke obrade najveći deo prirodnih radionuklida ne prenosi u finalne proizvode, već ostaje vezan za čvrste ostatke procesa. Izdvaja se uzorak zeolita 4A, kod koga je izmerena aktivnost ^{40}K od 88 ± 8 Bq/kg, dok su aktivnosti radionuklida iz uranijumovog i torijumovog niza bile veoma niske ili ispod granica detekcije.

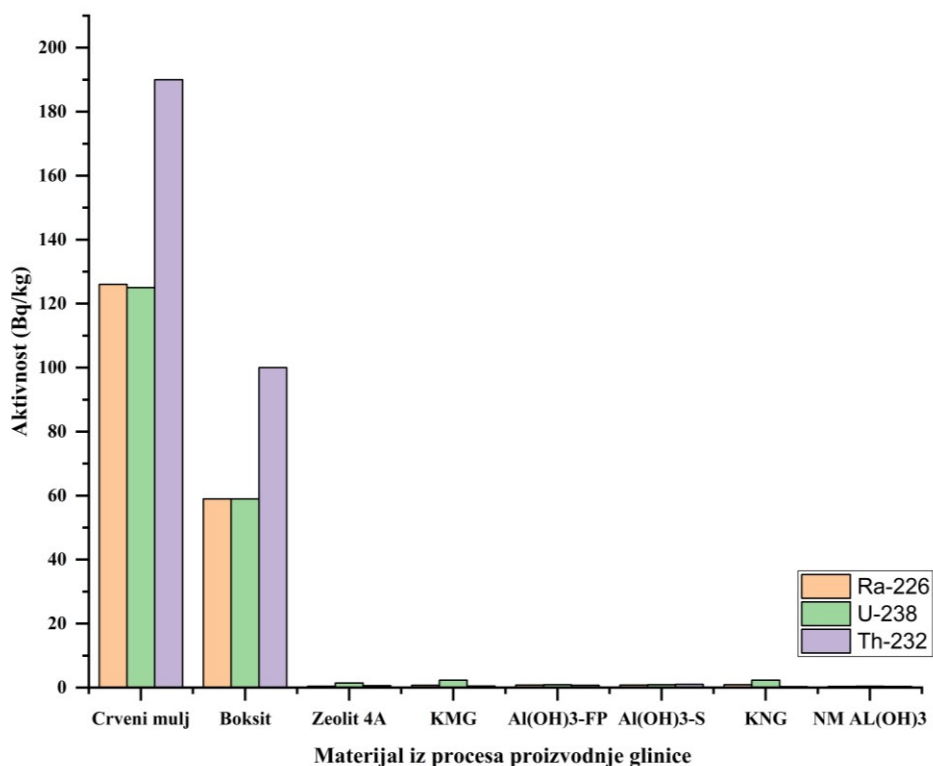
Tabela 7.15. Aktivnosti prirodnih radionuklida u čvrstim materijalima iz procesa proizvodnje glinice

Materijal	Oznaka	^{40}K (Bq/kg)	^{226}Ra (Bq/kg)	^{232}Th (Bq/kg)	^{238}U (Bq/kg)	Ukupna prirodna aktivnost (Bq/kg)
Crveni mulj	LSV-01	<18	126 ± 19	190 ± 130	125 ± 16	320 ± 140
Boksit	LSV-04	21 ± 6	59 ± 5	100 ± 50	59 ± 4	180 ± 50

Zeolit 4A	LSV-03	88 ± 8	$0,4 \pm 0,3$	$<0,6$	$<1,4$	89 ± 14
Kalcinirana metalurška glinica	LSV-05	$8,6 \pm 2,3$	$0,7 \pm 0,4$	$<0,5$	$<2,3$	10 ± 8
Aluminijum-hidroksid, fino precipitovani	LSV-06	7 ± 5	$0,8 \pm 0,5$	$<0,7$	$0,9 \pm 0,7$	<22
Aluminijum-hidroksid, suvi tip	LSV-07	7 ± 4	$0,8 \pm 0,4$	$<1,0$	$0,9 \pm 0,7$	<19
Kalcinirana nemetalurška glinica	LSV-08	<8	$0,9 \pm 0,6$	$<0,30$	$<2,3$	<17
Nemetalurški aluminijum-hidroksid	LSV-02	$4,6 \pm 1,1$	$0,34 \pm 0,12$	$<0,33$	$0,4 \pm 0,3$	5 ± 4

Napomena: Vrednosti označene znakom „<“ predstavljaju aktivnosti ispod minimalne detektabilne aktivnosti.

Uporedni prikaz aktivnosti ^{226}Ra , ^{238}U i ^{232}Th jasno pokazuje da su boksit i crveni mulj radiološki najznačajniji materijali u posmatranom skupu uzoraka. Nasuprot tome, finalni proizvodi, posebno kalcinirana glinica i aluminijum-hidroksidi, imaju veoma niske aktivnosti, što se može videti na slici 7.13.



Slika 7.13. Aktivnosti prirodnih radionuklida u čvrstim materijalima iz procesa proizvodnje glinice.

Hemijski podaci pokazuju izraženu razliku između boksita, crvenog mulja i finalnih proizvoda. Boksit sadrži 55,27 % Al_2O_3 , 23,28 % Fe_2O_3 , 6,08 % SiO_2 i 2,20 % TiO_2 . Crveni mulj ima znatno niži sadržaj Al_2O_3 od 13,47 %, ali veoma visok sadržaj Fe_2O_3 od 49,64 %, kao i 10,67 % SiO_2 , 4,98 % TiO_2 , 5,84 % Na_2O i 6,94 % CaO . Ovakav sastav potvrđuje da se nakon izdvajanja aluminijumskih komponenti u crvenom mulju koncentrišu nerastvorne mineralne faze, posebno oksidi gvožđa, silicijuma i titanijuma, kao i zaostale alkalne komponente.

Finalni proizvodi imaju potpuno drugačiji hemijski profil. Kalcinisana metalurška glinica sadrži 98,94 % Al_2O_3 , dok kalcinisana nemetalurška glinica sadrži 99,20 % Al_2O_3 . U oba slučaja sadržaji Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 i CaO su veoma niski, što ukazuje na visok stepen prečišćavanja u odnosu na početnu sirovinu i otpadni ostatak. Prema tehničkim podacima za proizvodni program, aluminijum-hidroksid nastaje razlaganjem aluminatnog rastvora u toku Bayerovog procesa, nerastvorljiv je u vodi, ali je rastvorljiv u kiselinama i natrijum-hidroksidu. Ova osobina je važna za tumačenje ponašanja uzoraka pri zakiseljavanju.

Tabela 7.16. Odabrani parametri hemijskog sastava analiziranih čvrstih materijala

Materijal	Aluminijumska komponenta	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	CaO
Crveni mulj	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,47 \%$	49,64 %	10,67 %	4,98 %	5,84 %	6,94 %
Boksit	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 55,27 \%$	23,28 %	6,08 %	2,20 %	–	0,52 %
Zeolit 4A	$\text{Al} = 19,33 \%$	–	42 %	–	22 %	–
Kalcinisana metalurška glinica	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 98,94 \%$	0,013 %	0,006 %	0,001 %	0,20 %	0,006 %
Aluminijum-hidroksid, fino precipitovani	$\text{Al}(\text{OH})_3 = 99,83 \%$	0,006 %	0,003 %	–	–	–
Aluminijum-hidroksid, suvi tip	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 65,47 \%$	0,007 %	0,004 %	–	0,15 %	0,006 %
Kalcinisana nemetalurška glinica	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 99,20 \%$	0,012 %	0,005 %	–	0,09 %	0,010 %
Nemetalurški aluminijum-hidroksid	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 65,49 \%$	0,007 %	0,004 %	–	0,10 %	0,008 %

Hemijski sastav analiziranih materijala dodatno podržava radiološke rezultate. Crveni mulj, u kome su izmerene najviše aktivnosti prirodnih radionuklida, odlikuje se visokim sadržajem Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O i CaO . Takav sastav ukazuje na složenu mineralnu matricu, bogatu nerastvornim i teško rastvornim fazama, koje mogu imati značajnu ulogu u vezivanju radionuklida, naročito pri promeni pH vrednosti. U odnosu na boksit, crveni mulj pokazuje viši stepen koncentrisanja ovih komponenti, što je u skladu sa njegovom ulogom čvrstog ostatka nakon prerade boksita.

Nasuprot tome, kalcinisana glinica i aluminijum-hidroksidi imaju visok sadržaj aluminijumskih komponenti i veoma nizak sadržaj pratećih oksida. Ovakav hemijski profil poklapa se sa niskim aktivnostima prirodnih radionuklida u finalnim proizvodima i ukazuje da se

radiološki značajne komponente u najvećoj meri ne prenose u proizvode, već ostaju vezane za čvrste ostatke procesa.

Ovi rezultati su važni za tumačenje prethodno analiziranih otpadnih voda iz kompanije „Alumina” Zvornik. U uzorku I₄, koji potiče iz ovog industrijskog sistema, dobijena je najviša procenjena koncentracija aktivnosti uranijuma primenom Mineral Oil scintilacionog koktela. Ovaj rezultat se može dovesti u vezu sa literaturnim podacima prema kojima se manji deo uranijuma u Bayerovom procesu može rastvarati u procesnim lužinama, dok se torijum i radijum dominantno zadržavaju u boksitnom ostatku. Zbog toga se rezultat za I₄ može posmatrati kao dopunski pokazatelj prisustva uranijuma u tečnoj fazi sistema za ispiranje crvenog mulja. Treba istaći da uzorci I₃ i I₄ ne predstavljaju isti stepen procesne vode. Uzorak I₃ je uzet iz prvog preliva u sistemu ispiranja crvenog mulja, dok je uzorak I₄ uzet iz petog, finalnog, preliva. Pošto se ispiranje crvenog mulja odvija kroz više stepeni, koncentracija lužine može značajno varirati, približno od 1 do 50 g/l, u zavisnosti od stepena ispiranja.

Uzorak otpadnih voda Alumine I₃ je analiziran kao reprezentativan primer veoma složene alkalne matrice, sa ciljem da se ispita primenljivost i ograničenje modifikovane LSC metode u uslovima izraženog hemijskog opterećenja uzorka. Zbog toga uzorak I₃ ne predstavlja konačnu otpadnu vodu koja se ispušta u životnu sredinu, već procesnu vodu ranog stepena ispiranja, sa izraženim alkalnim karakterom. Kod ovog uzorka nije bilo moguće sniziti pH vrednost na približno 2, što je bio uslov za dalju ekstrakciono-scintilacionu pripremu. Takvo ponašanje može se povezati sa prisustvom hidroksidnih, aluminatnih, karbonatnih i drugih alkalnih komponenti, koje troše dodat HNO₃ i otežavaju podešavanje pH vrednosti.

Pored neutralizacije alkalnih komponenti, zakiseljavanje ovakve matrice može izazvati razgradnju aluminatnih kompleksa, taloženje aluminijum-hidroksida i destabilizaciju suspendovanih ili koloidnih čestica. Time se narušavaju homogenost uzorka, stabilnost merne faze i pouzdanost ekstrakcije uranijuma. U takvim uslovima eventualno izračunata koncentracija aktivnosti ne bi zavisila samo od sadržaja uranijuma, već i od promena matrice tokom pripreme uzorka, mogućeg vezivanja uranijuma za čvrstu fazu i promenjenog stepena prigušenja.

Izostavljanje uzorka I₃ iz LSC proračuna zato predstavlja metodološki opravdanu odluku, a ne samo tehničko ograničenje merenja. Nasuprot tome, uzorak I₄, uzet iz kasnijeg stepena ispiranja, mogao je biti pripremljen i uključen u proračun. Dobijena vrednost za I₄ tumači se kao procenjena koncentracija aktivnosti u složenoj industrijskoj matrici.

ZAKLJUČAK

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitana je primena modifikovane ISO-LSC metode za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u prirodnim i industrijskim vodama. Istraživanje je obuhvatilo razvoj, optimizaciju i proveru metode zasnovane na tečnoj scintilacionoj spektrometriji, uz oslanjanje na standard ISO 13169:2018. Standardna ISO procedura modifikovana je primenom standardnog referentnog rastvora prirodnog uranijuma umesto standarda ^{236}U , kao i ispitivanjem tri vodonemešljiva scintilaciona koktela: Ultima Gold F, Opti-Fluor O i Mineral Oil. Posebna pažnja posvećena je pripremi uzoraka, ekstrakciji uranijuma pomoću HDEHP ekstrakcionog sredstva i stabilnosti faznog razdvajanja. Ispitivanje vremena razdvajanja pokazalo je da produženo stajanje uzoraka ne doprinosi poboljšanju rezultata, pa se postupak pripreme može skratiti bez narušavanja analitičke pouzdanosti metode.

Optimizacija PSA parametra na sistemu Quantulus 1220 potvrdila je da se svaki scintilacioni koktel mora posmatrati kao poseban merni sistem. Sva tri ispitivana koktela pokazala su mogućnost primene za određivanje ukupnog uranijuma u vodi, ali ne sa istim stepenom stabilnosti i pouzdanosti. Mineral Oil se izdvojio kao najpovoljniji koktel u ispitivanim uslovima, jer je pokazao stabilniju scintilacionu fazu i bolje merne karakteristike. Opti-Fluor O je dao upotrebljive rezultate u kontrolisanim uslovima, ali je bio osetljiviji na pripremu uzorka i matriks efekte, dok se kod Ultima Gold F posebno izdvojilo ograničenje u pogledu pouzdane korekcije obojenog prigušenja. Izbor koktela je jedan od ključnih elemenata pouzdanosti LSC metode.

Ispitivanjem minimalne detektabilne aktivnosti potvrđeno je da se osetljivost metode poboljšava produženjem vremena merenja, ali samo do granice nakon koje dalje produžavanje akvizicije više nije praktično opravdano. Zbog toga je usvojeno vreme merenja koje predstavlja kompromis između analitičke osetljivosti i realne primenljivosti metode u laboratorijskoj praksi. Validacija metode sprovedena je na testnim uzorcima pripremljenim sa standardnim referentnim rastvorom prirodnog uranijuma, kao i analizom IAEA PT uzorka vode. Rezultati su pokazali zadovoljavajuće slaganje sa referentnim vrednostima, naročito kod uzoraka nižih aktivnosti. Kod uzoraka viših aktivnosti razlike između koktela bile su izraženije. Analiza IAEA PT uzorka dodatno je potvrdila primenljivost modifikovane LSC metode, jer je rezultat dobijen Mineral Oil koktelom bio u dobrom slaganju sa zbirnom aktivnošću izotopa uranijuma.

Primena metode na prirodne vode pokazala je da se povišene koncentracije aktivnosti uranijuma uglavnom javljaju u uzorcima koji su prostorno ili geološki povezani sa područjima uranijumske mineralizacije. Kod većine ostalih prirodnih voda vrednosti su bile ispod granice detekcije. Gama-spektrometrijska karakterizacija zemljišta sa područja Kalne dala je važan dopunski okvir za tumačenje LSC rezultata. U analiziranim uzorcima potvrđeno je prisustvo radionuklida iz uranijumovog niza, pri čemu su više aktivnosti registrovane u zemljištu pored rudarskog bazena.

Značajan deo istraživanja odnosio se na obojeno prigušenje i mogućnost njegove korekcije pomoću SQP(E) parametra. Dobijeni rezultati pokazali su da se korekcija prigušenja ne može primenjivati univerzalno za sve scintilacione koktele. Za Mineral Oil i Opti-Fluor O uspostavljene su upotrebljive kalibracione zavisnosti između efikasnosti detekcije i SQP(E) parametra, dok za Ultima Gold F nije dobijena monotona zavisnost koja bi omogućila pouzdanu korekciju. Primena metode na industrijske otpadne vode pokazala je da složen hemijski sastav matriksa može značajno uticati na pouzdanost LSC merenja. Kod većine analiziranih industrijskih otpadnih voda koncentracije aktivnosti uranijuma bile su ispod granice detekcije metode. Posebno se izdvojio uzorak iz industrijskog kompleksa Prahovo, kod koga je registrovano izraženije prisustvo uranijuma u odnosu na ostale industrijske uzorke. Time je pokazano da se modifikovana LSC metoda može primeniti i na kompleksne industrijske vode.

Gama-spektrometrija je u disertaciji imala komplementarnu ulogu. Direktno gama-spektrometrijsko određivanje uranijuma u vodama bilo je ograničeno niskim aktivnostima i geometrijom merenja, ali je metoda omogućila određivanje drugih prirodnih radionuklida, pre svega radijuma, torijuma i kalijuma. Posebno se izdvojio uzorak iz Prahova, kod koga je i gama-spektrometrijom potvrđen izraženiji radiološki karakter. Razlike između LSC i gama-spektrometrijskih rezultata ne predstavljaju neslaganje metoda, već posledicu činjenice da ove tehnike ne mere isti analitički parametar.

Metoda je pokazala dobru primenljivost na prirodne vode, uključujući uzorke iz područja nekadašnjih rudnika uranijuma. Kod industrijskih voda metoda je takođe primenljiva, ali zahteva detaljniju kontrolu matriksa, stabilnosti faza i uslova ekstrakcije. Jedno od ograničenja metode jeste to što se dobijeni LSC rezultat odnosi na ukupnu aktivnost ekstrahovanog uranijuma, bez izotopskog razdvajanja ^{234}U , ^{235}U i ^{238}U . Dalja istraživanja treba usmeriti ka detaljnijem ispitivanju uticaja hemijskog sastava vode na efikasnost ekstrakcije, stabilnost faznog razdvajanja, prigušenje i tačnost LSC merenja. Posebno je značajno ispitati uticaj jona i komponenti koje mogu biti prisutne u prirodnim i industrijskim vodama. Za industrijske vode preporučuje se paralelna hemijska karakterizacija uzoraka, dodatna validacija Mineral Oil koktela na većem broju realnih matriksa i poređenje LSC rezultata sa nezavisnim metodama.

Naučni doprinos disertacije ogleda se u sistematskom ispitivanju modifikovane ISO-LSC metode za određivanje uranijuma u vodama, primeni prirodnog uranijuma kao dostupnijeg kalibracionog standarda, poređenju tri vodonemešljiva scintilaciona koktela, optimizaciji PSA parametra, određivanju efikasnosti detekcije i granica detekcije, kao i uspostavljanju SQP-kalibracionih krivih za korekciju obojenog prigušenja. Dodatni doprinos predstavlja primena metode na realne prirodne i industrijske vode sa područja Srbije i Bosne i Hercegovine, čime su dobijeni novi podaci značajni za regionalnu radiološku karakterizaciju voda. U kombinaciji sa gama-spektrometrijom i odgovarajućom hemijskom karakterizacijom, modifikovana LSC metoda omogućava potpuniju analizu radioloških svojstava uzoraka i doprinosi daljem razvoju analitičkih metoda.

REFERENCE

- Abdel-Fatah, M. A. (2023). *Integrated management of industrial wastewater in the food sector*. Sustainability, 15(23), 16193. <https://doi.org/10.3390/su152316193>
- Abdulqader, S. M., Vakanjac, B., Kovačević, J., Naunović, Z., Zdjelarević, N. (2018). Natural Radioactivity of Intensive-Metamorphic and Sedimentary Rocks of the Balkan Mountain Range (Serbia, Stara Planina), Minerals 8 (1), 6.
- Alexander, W. R., & McKinley, I. G. (1994). Constraints on the use of “in situ distribution coefficients (K_d)” values in contaminant transport modeling. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 87, 321–324.
- Al-Shomali, Z., Pereira, A., Marques, A. C., & Dinis, M. de L. (2025). State-of-the-art review on removal of naturally occurring radioactive materials in water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 22(5), 727. <https://doi.org/10.3390/ijerph22050727>
- Andersen, M. B., Erel, Y., & Bourdon, B. (2009). Experimental evidence for ²³⁴U/²³⁸U fractionation during granite weathering with implications for ²³⁴U/²³⁸U in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 4124–4141.
- Andelković, J., Krstić, B., Ćirić, A., Martinović, D., Bogdanović, P. (1975). Base Geological Map at 1:100,000, Sheet Pirot, Explanation Booklet. Federal Geological Survey, Belgrade (in Serbian).
- Ansoborlo, E., Lebaron-Jacobs, L., & Prat, O. (2015). Uranium in drinking-water: A unique case of guideline value increases and discrepancies between chemical and radiochemical guidelines. *Environment International*, 77, 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.12.011>
- Ayotte, J. D., Gronberg, J. M., & Apodaca, L. E. (2011). *Trace elements and radon in groundwater across the United States, 1992–2003* (Scientific Investigations Report 2011–5059). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20115059>
- Birks, J. B. (1964). *The theory and practice of scintillation counting*. Pergamon Press.
- Bourdon, B., Turner, S., Henderson, G. M., & Lundstrom, C. C. (2003). Introduction to U-series geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 1–21.
- Brenner, D. J., Doll, R., Goodhead, D. T., Hall, E. J., Land, C. E., Little, J. B., Lubin, J. H., Preston, D. L., Preston, R. J., Puskin, J. S., Ron, E., Sachs, R. K., Samet, J. M., Setlow, R. B., & Zaider, M. (2003). Cancer risks attributable to low doses of ionizing radiation: Assessing what we really know. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 100(24), 13761–13766. <https://doi.org/10.1073/pnas.2235592100>
- Burns, P. C. (1999). The crystal chemistry of uranium. In P. C. Burns & R. Finch (Eds.), *Uranium: Mineralogy, geochemistry and the environment* (Reviews in Mineralogy, Vol. 38, pp. 23–90). Mineralogical Society of America.

Canadian Council of Ministers of the Environment. (2007). *Canadian soil quality guidelines for the protection of environmental and human health: Uranium*. Canadian Council of Ministers of the Environment.

Chabaux, F., Riotte, J., Clauer, N., & France-Lanord, C. (2001). Isotopic tracing of the dissolved U fluxes of Himalayan rivers: Implications for present and past U budgets of the Ganges–Brahmaputra system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(19), 3201–3217.

Cinelli, G., De Cort, M., & Tollefsen, T. (Eds.). (2019). *European atlas of natural radiation*. Publications Office of the European Union. <https://doi.org/10.2760/46388>

Codex Alimentarius Commission. (2025). *Matters of interest arising from other international organizations: Activities of the Joint FAO/IAEA Centre of Nuclear Techniques in Food and Agriculture relevant to CCCF work (CX/CF 25/18/4)*.

Council of the European Union. (2013). Council Directive 2013/51/Euratom of 22 October 2013 laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption. *Official Journal of the European Union*, L 296, 12–21.

Currie, L.A. (1968). Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. *Anal. Chem.* 40, pp. 586-593.

Dalmacija, B., Agbaba, J., Maletić, S., Tubić, A., (2006). Zakoni, pravila i standardi vode za piće, Kontrola kvaliteta vode za piće, Departman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, pp. 11–92.

Damjanović, V., Filipović, R., Obrenović, Z., Perušić, M., Kostić, D., Smiljanić, S., & Stopić, S. (2023). *Influence of process parameters in three-stage purification of aluminate solution and aluminum hydroxide*. *Metals*, 13(11), 1816. <https://doi.org/10.3390/met13111816>

Darby, I. (2000). *Theory of liquid scintillation counters*. International Atomic Energy Agency. Preuzeto 2. decembra 2024. sa <https://nucleus.iaea.org/sites/nuclear-instrumentation/Shared%20Documents/Liquid%20Scintillation%20Counters/Theory%20of%20Liquid%20Scintillation%20Counters.pdf>

Davidson, M. R., & Dickson, B. L. (1986). A porous flow model for steady-state transport of radium in ground waters. *Water Resources Research*, 22(1), 34–44.

Davies, J. (2006). *1220 Quantulus: The ultra low level liquid scintillation spectrometer* [Presentation]. PerkinElmer LAS (UK) Ltd

De Vivo, B., Ippolito, F., Capaldi, G., & Simpson, P. R. (1984). *Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources*. Institution of Mining and Metallurgy. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-6060-2>

Diehl, J. F. (2003). *Radioaktivität in Lebensmitteln*. WILEY-VCH GmbH & Co.

- Dimitrijević, M.N. (1997). *Geology of Yugoslavia*. Geological Institute GEMINI, Belgrade.
- Dragović, S., Mihailović, N., & Gajić, B. (2010). Quantification of transfer of ^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K and ^{137}Cs in mosses of a semi-natural ecosystem. *Journal of Environmental Radioactivity*, 101(2), 159–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.09.011>
- Drever, J. I. (1997). *The geochemistry of natural waters*. Prentice Hall.
- Eisenbud, M., & Gesell, T. (1997). *Environmental radioactivity: From natural, industrial, and military sources* (4th ed.). Academic Press.
- Feng, X.-G., He, Q.-G., Wang, J.-C., & Chen, J. (2015). The effect of sample stability on the determination of radioactivity for various radionuclides by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes*, 104, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.06.032>
- Fons-Castells, J., Díaz, V., Badia, A., et al. (2017). Implications of quenching in efficiency, spectrum shape and alpha/beta separation. *Applied Radiation and Isotopes*, 128, 263–269.
- Freeze, R. A., & Cherry, J. A. (1979). *Groundwater*. Prentice-Hall.
- Frisbie, S. H., Mitchell, E. J., & Sarkar, B. (2013). World Health Organization increases its drinking-water guideline for uranium. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15, 1817–1823. <https://doi.org/10.1039/c3em00381g>
- Gascoyne, M. (1992). Geochemistry of the actinides and their daughters. In M. Ivanovich & R. S. Harmon (Eds.), *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences* (2nd ed., pp. 34–61). Clarendon Press.
- Georgijević V., (1975). A geochemical study of the Niska Banja spa, *Geološki anali Balkanskog poluostrva XXXIX*, 357-370 (In Serbian).
- Gertik, S. (2003). Uranium Deposits and Occurrences at Stara Planina Mountain; Dedraplast: Belgrade, Serbia, pp. 1–176, ISBN 86-904013-0-X. (In Serbian).
- Gilmore, G. (2008). *Practical gamma-ray spectrometry* (2nd ed.). John Wiley & Sons.
- Grenthe, I., Fuger, J., Konings, R. J. M., Lemire, R. J., Muller, A. B., Nguyen-Trung, C., & Wanner, H. (1992). *Chemical thermodynamics of uranium*. North-Holland.
- Gruber, V., Maringer, F. J., & Landstetter, C. (2009). Radon and other natural radionuclides in drinking water in Austria: Measurement and assessment. *Applied Radiation and Isotopes*, 67, 913–917. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.056>
- Guéguen, Y., & Frerejacques, M. (2022). Review of knowledge of uranium-induced kidney toxicity for the development of an adverse outcome pathway to renal impairment. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(8), 4397. <https://doi.org/10.3390/ijms23084397>
- Guidez, J., & Gabriel, S. (2016). Extraction of uranium from seawater: A few facts. *EPJ Nuclear Sciences & Technologies*, 2, Article 10. <https://doi.org/10.1051/epjn/e2016-50059-2>

Guogang, J., Torri, G., Ocone, R., Di Lullo, A., De Angelis, A., & Boschetto, R. (2008). Determination of thorium isotopes in mineral and environmental water and soil samples by α -spectrometry and the fate of thorium in water. *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 1478–1487. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.03.015>

Henderson, G. M., Slowey, N. C., & Naddad, G. A. (1999). Fluid flow through carbonate platforms: Constraints from $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and Cl^- in Bahama pore-waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 169, 99–111.

Hinck, J. E., Linder, G., Finger, S., Little, E., Tillitt, D., & Kuhne, W. W. (2010). Biological pathways of exposure and ecotoxicity values for uranium and associated radionuclides. In A. E. Alpine (Ed.), *Hydrological, geological, and biological site characterization of breccia pipe uranium deposits in northern Arizona* (pp. 287–354). U.S. Geological Survey. <https://doi.org/10.3133/sir20105025D>

Hotchkis, M. A. C., Child, D. P., Fink, D., Jacobsen, G. E., Lee, P. J., Mino, N., Smith, A. M., & Tuniz, C. (2000). Measurement of ^{236}U in environmental media. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 172(1–4), 659–665.

Hrvatović, H., (2006). Geological guidebook through Bosnia and Herzegovina, Separate Monograph of Herald Geological, 25, Sarajevo 1-165.

International Atomic Energy Agency. (2003). *Extent of environmental contamination by naturally occurring radioactive material (NORM) and technological options for mitigation* (Technical Reports Series No. 419). International Atomic Energy Agency, Vienna.

International Atomic Energy Agency. (2004). *Sediment distribution coefficients and concentration factors for biota in the marine environment* (Technical Reports Series No. 422; ISBN 92-0-114403-2). International Atomic Energy Agency.

International Atomic Energy Agency. (2014). *Radiation protection and safety of radiation sources: International basic safety standards* (IAEA Safety Standards Series No. GSR Part 3). International Atomic Energy Agency.

International Atomic Energy Agency. (2016). *Criteria for radionuclide activity concentrations for food and drinking water* (IAEA-TECDOC-1788; ISBN 978-92-0-103816-6). International Atomic Energy Agency.

International Atomic Energy Agency. (2021). *Management of residues containing naturally occurring radioactive material from uranium production and other activities* (IAEA Safety Standards Series No. SSG-60). International Atomic Energy Agency. Vienna.

International Atomic Energy Agency. (2023). *The environmental behaviour of uranium* (Technical Reports Series No. 488). International Atomic Energy Agency.

International Commission on Radiological Protection. (2007). *The 2007 recommendations of the International Commission on Radiological Protection* (ICRP Publication 103). *Annals of the ICRP*, 37(2–4), 1–332. <https://doi.org/10.1016/j.icrp.2007.10.003>

International Organization for Standardization, & International Electrotechnical Commission. (2017). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories* (ISO/IEC 17025:2017). ISO.

International Organization for Standardization. (1980). *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques* (ISO 5667-1:1980). ISO.

International Organization for Standardization. (1987). *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods* (ISO 3696:1987). ISO.

International Organization for Standardization. (2008). *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)* (ISO/IEC Guide 98-3:2008). ISO.

International Organization for Standardization. (2014). *Water quality — Uranium isotopes — Test method using alpha-spectrometry* (ISO 13166:2014). ISO.

International Organization for Standardization. (2018). *ISO 13169:2018: Water quality — Uranium — Test method using alpha liquid scintillation counting*. ISO.

International Organization for Standardization. (2018). *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples* (ISO 5667-3:2018). ISO.

International Organization for Standardization. (2019). *Determination of the characteristic limits: Decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application* (ISO 11929:2019). ISO.

International Organization for Standardization. (2019). *Quantities and units — Part 10: Atomic and nuclear physics* (ISO 80000-10:2019). ISO.

ISO. (2010). *Water quality – Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water – Liquid scintillation counting method* (ISO 11704:2010). International Organization for Standardization.

Ivanovich, M. (1991). Aspects of uranium-thorium series disequilibrium applications to radionuclide migration studies. *Radiochimica Acta*, 52/53, 257–268.

Ivanovich, M. (1994). Uranium series disequilibrium: Concepts and applications. *Radiochimica Acta*, 64, 81–94.

Ivanovich, M., Fröhlich, K., & Hendry, M. J. (1991). Uranium series radionuclides in fluids and solids, Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, 6, 405–418.

Ivanovich, M., Latham, A. G., Longworth, G., & Gascoyne, M. (1992). Applications to radioactive waste disposal studies. In M. Ivanovich & R. S. Harmon (Eds.), *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences* (2nd ed., pp. 583–630). Clarendon Press.

Jakonić, I., Todorović, N., Nikolov, J., Krajcar Bronić, I., Tenjović, B., & Vesković, M. (2014). Optimization of low-level LS counter Quantulus 1220 for tritium determination in water samples. *Radiation Physics and Chemistry*, 98, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.01.012>

Janeczek, J. (1999). Mineralogy and geochemistry of natural fission reactors in Gabon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 38, 321–392.

Jiangxi Vicfort Fine-Chemical Company. (n.d.). *Bis(2-ethylhexyl) phosphate*. Preuzeto 8. aprila 2024. sa <https://www.vicfortchem.com/product/bis-2-ethylhexylphosphate>

Josipović, J. (1971). Mineral, thermal and thermomineral waters in territory of Bosnia and Herzegovina. *Herald Geological* 15, Sarajevo, 233-276, (in Serbian).

Jovanović. D. (1931). On radioactive waters of the Kingdom of Yugoslavia, Voice of the Serbian Royal Academy of Sciences CXLV. Belgrade (in Serbian).

Kessler, M. J. (Ed.). (1989). *Liquid scintillation analysis: Science and technology* (Publication No. 169-3052, Rev. G). Packard Instrument Company.

Knoll, G. F. (2010). *Radiation detection and measurement* (4th ed.). John Wiley & Sons.

Kovačević, J., (1997). Uranium metallogeny in Permo-Triassic rocks of Stara Planina, Master's Thesis, University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Belgrade, Serbia (in Serbian).

Kovačević, J., (2006). Metalogeny of Stara Planina Mt. Region. Ph.D. Thesis, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, (In Serbian).

Kovačević, J., Nikić, Z., Papić, P. (2009). Genetic model of uranium mineralization in the Permo-Triassic sedimentary rocks of the Stara Planina, eastern Serbia, *Sedimentary Geology*, Vol. 219, 1-4, 252-261.

Krishnaswami, S., Graustein, W. C., Turekian, K. K., & Dowd, J. F. (1982). Radium, thorium, and radioactive lead isotopes in groundwaters: Application to the in-situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, 18(6), 1663–1675.

Kristanti, R. A., & Hadibarata, T. (2026). Radiological contaminant in drinking water: Contamination, treatment, and policy perspectives—A review. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 50, 100709. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2026.100709>

Krneta Nikolić, J., Todorović, D., Nikolov, J., Forkapić, S., Bikit, I., Mrđa, D., & Hansman, J. (2016). Efficiency transfer method for Marinelli beaker geometry in HPGe gamma-ray spectrometry. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, 31(2), 184–189.

Krstić, B., Kalenić, M., Rakić, B., Rajčević, D., Banković, V., (1974). Basic geological map at 1:100,000, sheet Belogradchik and explanation booklet. Federal Geological Survey, Belgrade, (in Serbian).

Ku, T.-L., Luo, S., Leslie, B. W., & Hammond, D. E. (1992). Decay-series disequilibria applied to the study of rock-water interaction and geothermal systems. In M. Ivanovich & R. S. Harmon (Eds.), *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences* (2nd ed., pp. 631–668). Clarendon Press.

Ku, T.-L., Luo, S., Leslie, B. W., & Hammond, D. E. (1998). Assessing in-situ radionuclide migration from natural analog studies: Response to McKinley and Alexander (1996). *Radiochimica Acta*, 80, 219–223.

L'Annunziata, M. F., & Kessler, M. J. (2012). Liquid scintillation analysis: Principles and practice. In M. F. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of radioactivity analysis* (3rd ed., pp. 423–573). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384873-4.00007-4>

L'Annunziata, M. F., Tarancón, A., Bagán, H., & García, J. F. (2020). Liquid scintillation analysis: Principles and practice. In M. F. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of Radioactivity Analysis* (4th ed., Vol. 1, pp. 575–801). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814397-1.00006-6>

Lenhart, J. J., & Honeyman, B. D. (1999). Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19–20), 2891–2901.

Leo, W. R. (1994). *Techniques for nuclear and particle physics experiments: A how-to approach* (2nd rev. ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-57920-2>

Li, X., Wang, S., Lou, H., Pan, J., Dong, Q., Zheng, Y., & Chen, L. (2022). Simultaneous determination of gross alpha/beta activities in water by liquid scintillation counting and its applications in the environmental monitoring. *Scientific Reports*, 12, 8281. doi:10.1038/s41598-022-12245-x

Luković M., Petković K., (1933). Niska Banja, Geological composition of the wider surroundings of the spa and the occurrence of thermal radioactive sources. Belgrade Serbian Royal Academy. Glas CLVIII, 2-37, (in Serbian).

Maksimović, S., Todorović, N., Pena, M., & Kevac, M. (2025). Uticaj Termoelektrane Ugljevik na životnu sredinu. *Planska i normativna zaštita prostora i životne sredine*.

Marinković, G., Papić, P., Spahić, D., Andrijašević, J., Poznanović Spahić, M. (2023). Case study of mountainous geothermal reservoirs (Kopaonik Mt., southwestern Serbia): Fault-controlled

fluid compartmentalization within a late Paleogene-Neogene core-complex, *Geothermics* 114, 102799.

Matthess, G., *Lehrbuch der Hydrogeologie Band 2-Die Beschaffenheit des Grundwassers*, Gebrüder Bornträger Berlin Stuttgart, 1990.

Matthews, K. M., Kim, C.-K., & Martin, P. (2007). Determination of ^{210}Po in environmental materials: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, 65, 267–279. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.09.005>

Milenić, D., Milanković, Đ., Vranješ, A., Savić, N., Doroslovac, N., (2015). Chemical composition of the thermomineral waters of Jošanička Banja Spa as an origin indicator, balneological valorization and geothermal potential. *Chem. Indust.* 69, 537–551.

Milivojević M., (1991). Study on the reserves of thermal mineral waters of the springs of the Niška spa, Faculty of the Mining and Geology, University of Belgrade, (In Serbian).

Ministarstvo za prostorno uređenje, građevinarstvo i ekologiju Republike Srpske. (2018). *Rješenje o obnavljanju ekološke dozvole za „EFT – Rudnik i Termoelektrana Stanari” d.o.o. Stanari*.

Miošić, N., (1977). Catalogue of phenomena of mineral, thermal and thermomineral waters of Bosnia and Herzegovina, Geoinženjering-Sarajevo.

Miošić, N., Samardžić, N., 2015 Mineral, thermal and thermomineral waters of Bosnia and Herzegovina, Monograph-Mineral and Thermal waters of Southeastern Europe, edited by Petar Papić, Environmental Earth Sciences, Springer.

Mirion Technologies. (2017). *GenieTM 2000 basic spectroscopy software: Specification sheet C40220*. Mirion Technologies.

Mkandawire, M. (2013). Biogeochemical behaviour and bioremediation of uranium in waters of abandoned mines. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 7740–7767.

Mook, W. G. (2001). *Environmental isotopes in the hydrological cycle: Principles and applications* (Vols. 1–4). UNESCO/IAEA.

Mrđa, D., Bikit, K., Bikit, I. S., Slivka, J. M., Nemes, T., Nikolov, J. B., & Forkapić, S. M. (2019). Optimization of the HPGe detector passive shields by Monte–Carlo simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 929, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2019.03.041>

Nazaroff, W. W., & Nero, A. V. (1988). Soil as a source of indoor radon: Generation, migration and entry. In W. W. Nazaroff & A. V. Nero (Eds.), *Radon and its decay products in indoor air*. Wiley.

Nikolov, J., Forkapic, S., Hansman, J., Bikit, I., Veskovic, M., Todorovic, N., Mrđa, D., Bikit, K., (2014). Natural radioactivity around former uranium mine, Gabrovnica in Eastern

Serbia. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 302. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3203-1>

Nikolov, J., Stojković, I., Todorović, N., Tenjović, B., Vuković, S., Knežević, J., (2018). Evaluation of different LSC methods for ^{222}Rn determination in waters, Applied Radiation and Isotopes, Volume 142, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.09.013>

Nikolov, J., Todorović, N., Petrović Pantić, T., Forkapić, S., Mrdja, D., Bikit, I., Krmar, M., & Vesković, M. (2012). Exposure to radon in the radon spa Niška Banja, Serbia. *Radiation Measurements*, 47(6), 443–450. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.04.006>.

Nitzsche, O., & Merkel, B. (1999). Reactive transport modeling of uranium-238 and radium-226 in groundwater of the Königstein uranium mine, Germany. *Hydrogeology Journal*, 7, 423–430.

Nuccetelli, C., Rusconi, R., & Forte, M. (2012). Radioactivity in drinking water: Regulations, monitoring results and radiation protection issues. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*, 48(4), 362–373. https://doi.org/10.4415/ANN_12_04_04

Nuclear Regulatory Commission. (2001). *Systematic radiological assessment of exemptions for source and byproduct materials* (NUREG-1717). U.S. Nuclear Regulatory Commission.

OECD Nuclear Energy Agency. (2014). *Managing environmental and health impacts of uranium mining* (NEA Report No. 7062). OECD Publishing. <https://doi.org/10.1787/9789264216044-en>

Olujic J., Karovic J., (1985). Basic Geological Map of SFRY, M 1:100.000, sheet Višegrad, Geoinženjering Sarajevo and Geological Institute Belgrade (1970-1980), Federal Geological Survey Belgrade.

Osmond, J. K., & Cowart, J. B. (1992). Ground water. In M. Ivanovich & R. S. Harmon (Eds.), *Uranium-series disequilibrium: Applications to earth, marine, and environmental sciences* (2nd ed., pp. 290–334). Clarendon Press.

Osmond, J. K., Cowart, J. B., & Ivanovich, M. (1983). Uranium isotopic disequilibrium in groundwater as an indicator of anomalies. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 34, 283–308.

Pamić, J., Dimitrov, P., Zec, F., (1964). Geological characteristics of dacite-andesite rocks in the Bosnia River valley, Herald Geological 10, Sarajevo.

Parrington, J. R., Knox, H. D., Breneman, S. L., Baum, E. M., & Feiner, F. (1996). *Nuclides and isotopes* (15th ed.). General Electric/KAPL.

Payne, T. E., Davis, J. A., & Waite, T. D. (1994). Uranium retention by weathered schists: The role of iron minerals. *Radiochimica Acta*, 66/67, 297–303.

Pećinar M., (1961). Hydrogeology of the thermal springs of Niška spa and their protection against cooling and churning, SANU, Glas CCXLVII, book 5, Belgrade, (in Serbian).

Pereira, A. J. S. C., Pereira, M. D., Neves, L. J. P. F., Azevedo, J. M. M., & Campos, A. B. A. (2015). Evaluation of groundwater quality based on radiological and hydrochemical data from two uraniferous regions of Western Iberia: Nisa (Portugal) and Ciudad Rodrigo (Spain). *Environmental Earth Sciences*, 73, 2717–2731. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3500-6>

PerkinElmer. (2005). *1220 Quantulus™ Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer*. PerkinElmer Life and Analytical Sciences.

Piraner, O., Eardley, K., & Button, J. (2023). Alpha and beta spillover in liquid scintillation counting analysis of urine samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 332(9), 3837–3844. doi:10.1007/s10967-023-09035-8

Porcelli, D., & Swarzenski, P. W. (2003). The behavior of U- and Th-series nuclides in groundwater. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), 317–361. <https://doi.org/10.2113/0520317>

Porcelli, D., Andersson, P. S., Baskaran, M., & Wasserburg, G. J. (2001). Transport of U- and Th-series nuclides in a Baltic Shield watershed and the Baltic Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(15), 2439–2459.

Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u hrani, hrani za životinje, lijekovima, predmetima opće upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet. (2014). *Službeni glasnik Bosne i Hercegovine*.

Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet. (2018). *Službeni glasnik Republike Srbije*, br. 36/2018.

Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće. (2019). *Službeni list SRJ*, br. 42/1998 i 44/1999; *Službeni glasnik Republike Srbije*, br. 28/2019.

Pravilnik o izmjenama Pravilnika o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. (2017). *Službeni glasnik Bosne i Hercegovine*, br. 62/2017.

Pravilnik o monitoringu radioaktivnosti u okolišu. (2014). *Službeni glasnik Bosne i Hercegovine*.

Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. (2010). *Službeni glasnik Bosne i Hercegovine*, br. 40/2010.

Puchlik, M., Kosińska, K., & Smyk, J. (2016). *Characteristics of raw wastewater from the fruit and vegetable industry*. *Inżynieria Ekologiczna*, 48, 181–185. <https://doi.org/10.12912/23920629/63275>

Revvity Health Sciences B.V. (2023a). *Safety Data Sheet: Ultima Gold F* (Version 12; revision 17 November 2023). Revvity Health Sciences B.V.

Revvity Health Sciences B.V. (2023b). *Safety Data Sheet: High Efficiency Mineral Oil Scintillator* (Version 9; revision 29 November 2023). Revvity Health Sciences B.V.

Revvity. (2024). *Scintillation cocktail conversion by application*. Revvity, Inc.

Riotte, J., & Chabaux, F. (1999). $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 1263–1275.

Rühm, W., Laurier, D., & Wakeford, R. (2022). Cancer risk following low doses of ionising radiation: Current epidemiological evidence and implications for radiological protection. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 873, 503436. <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2021.503436>

Salonen, L., & Huikuri, P. (2002). Elevated levels of uranium series radionuclides in private water supplies in Finland. In *Proceedings of the 5th International Conference on High Levels of Natural Radiation and Radon Areas* (Vol. 2, pp. 87–91). Munich, Germany.

Sarić, M. R., Stojanović, M., & Babić, M. (1995). Uranium in plant species grown on natural barren soil. *Journal of Plant Nutrition*, 18(8), 1509–1518. <https://doi.org/10.1080/01904169509364999>

Schefer, S., Cvetković, V., Fügenschuh, B., Kounov, A., Ovtcharova, M., Schaltegger, U., Schmid, S.M., (2011). Cenozoic granitoids in the Dinarides of southern Serbia: age of intrusion, isotope geochemistry, exhumation history and significance for the geodynamic evolution of the Balkan Peninsula. *Int. J. Earth Sci.* 100, 1181–1206.

Sheng, Z. Z., & Kuroda, P. K. (1986). Further studies on the separation of acid residues with extremely high $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios from a Colorado carnotite. *Radiochimica Acta*, 40, 95–102.

Short, S. A., & Lowson, R. T. (1988). $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(10), 2555–2563.

Slišković, I., Tahirović, F., Petrina, M., (1983). Elaborate on hydrogeological zoning and groundwater balance in fissure and karst-fissure rock masses of Bosnia and Herzegovina, Geoinženjering, Sarajevo.

Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2023). Uranium in natural waters and the environment: Distribution, speciation and impact. *Applied Geochemistry*, 148, 105534. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105534>

Spaite, P. W., & Smithson, G. R. J. (1992). *Technical and regulatory issues associated with naturally occurring radioactive materials (NORM) in the gas and oil industry*. Gas Research Institute.

Stanić, G., Nikolov, J., Tučaković, I., Mrđa, D., Todorović, N., Grahek, Ž., Coša, I., & Vraničar, A. (2019). Angle vs. LabSOCS for HPGe efficiency calibration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 920, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.12.059>

Stojković, I. (2015). *Optimizacija tečnog scintilacionog spektrometra za ispitivanje alfa i beta emitera u vodama* (Doktorska disertacija). Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku.

Stojković, I., Tenjović, B., Nikolov, J., & Todorović, N. (2015). Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC. *Journal of Environmental Radioactivity*, 144, 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.02.028>

Stojković, I., Todorović, N., Nikolov, J., & Tenjović, B. (2016). PSA discriminator influence on ^{222}Rn efficiency detection in waters by liquid scintillation counting. *Applied Radiation and Isotopes*, 112, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.03.020>

Strajin, V. Mojićević, M., Pamić J, Sunarić-Pamić, O., Olujić, J., Veljković, D., Đorđević, Đ., Kubat, J., (1977). Basic Geological Map of SFRY, M 1:100,000, sheet Vlasenica, Institute for Geological Exploration Sarajevo (1965-1972), Federal Geological Survey Belgrade.

Surbeck H., (2005). Dissolved gases as natural tracers in karst hydrogeology; radon and beyond, Proceedings of Multidisciplinary Approach to Karstwater Protection strategy, Unesco Course, Budapest, Hungary.

Szabo, Z., dePaul, V. T., Fischer, J. M., Kraemer, T. F., & Jacobsen, E. (2012). Occurrence and geochemistry of radium in water from principal drinking-water aquifer systems of the United States. *Applied Geochemistry*, 27, 729–752. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.11.002>

Šoštarić, M., Petrincec, B., Avdić, M., Petroci, L., Kovačić, M., Zgorelec, Ž., Skoko, B., Bituh, T., Senčar, J., Branica, G., Franić, Z., Franulović, I., Rašeta, D., Bešlić, I., & Babić, D. (2021). Radioactivity of soil in Croatia I: Naturally occurring decay chains. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*, 72(1), 6–14. <https://doi.org/10.2478/aiht-2021-72-3439>

Thomson, J., & Temple, S. (2020). Sample preparation techniques for liquid scintillation analysis. In M. F. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of radioactivity analysis* (4th ed., pp. 803–860). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814397-1.00007-8>

Thorne, M. C., & Wilson, J. (2015). Generally applicable limits on intakes of uranium based on its chemical toxicity and the radiological significance of intakes at those limits. *Journal of Radiological Protection*, 35(4), 743–762. <https://doi.org/10.1088/0952-4746/35/4/743>

Todorovic, N., Nikolov, J., Tenjovic, B., Bikit, I. and Veskovic, M. Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from Vojvodina region. *Radiat. Meas.* 47, 1053–1059 (2012).

Todorović, N., Nikolov, J., & Stojković, I. (2018). *Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije* [Elektronski izvor]. Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku. ISBN 978-86-7031-433-7.

Todorović, N., Nikolov, J., Forkapić, S., & Bikit, I. (2011). Određivanje koncentracije aktivnosti tricijuma u Dunavu tečnim scintilacionim detektorom. *Zbornik radova XXVI simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, Tara, 12–14. oktobar 2011*. Institut za nuklearne nauke „Vinča”; Društvo za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore.

Todorović, N., Nikolov, J., Stojković, I., Bijelović, S., & Lučić, S. (2020). *Radionuklidi u pijaćim vodama Vojvodine i zdravstveni rizik*. Novi Sad: Prirodno-matematički fakultet. ISBN 978-86-7031-438-2.

Tosović, R., & Jelenković, R. (2016). Uranium mineral resources of Serbia and their potential economic importance. *Acta Montanistica Slovaca*, 21(1), 9–18. <https://doi.org/10.3390/ams 21010009>.

Tricca, A., Porcelli, D., & Wasserburg, G. J. (2000). Factors controlling the ground water transport of U, Th, Ra, and Rn. *Proceedings of the Indian National Science Academy*, 66A, 95–108.

Tricca, A., Wasserburg, G. J., Porcelli, D., & Baskaran, M. (2001). The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(8), 1187–1210.

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2000). *Sources and effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2000 report to the General Assembly, with scientific annexes*. United Nations.

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2008). *Sources and effects of ionizing radiation: UNSCEAR 2008 report to the General Assembly, with scientific annexes*. United Nations.

United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. (2013). *UNSCEAR 2012 report: Volume I — Levels and effects of radiation exposure due to the nuclear accident after the 2011 Great East-Japan Earthquake and tsunami*. United Nations.

University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology. (2015). *Summary of the environmental impact assessment study on the phosphogypsum storage*. Elixir Prahovo Industrija hemijskih proizvoda d.o.o. Prahovo.

Urošević, M., Pavlović, Z., Klisić, M., Malešević, M., Stefanović, M., Marković, O., Trifunović, S., 1973. Explanatory Booklet and the Basic Geological Map of SFRY 1:100.000. sheet Vrnjci Federal Geological Survey Belgrade. (in Serbian).

Vandenhove, H., Hurtgen, C., & Payne, T. E. (2010). Uranium. In D. A. Atwood (Ed.), *Radionuclides in the environment*. John Wiley & Sons.

Verrezen, F., Loots, H., & Hurtgen, C. (2008). *A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails*. *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 1038–1042. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.02.050>

Vidmar, T. (2005). EFFTRAN—A Monte Carlo efficiency transfer code for gamma-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 550(3), 603–608. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.05.055>

Villa, M., Manjón, G., & García-León, M. (2003). Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: The case of ^{210}Pb . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 496, 413–424.

Villalobos, M., Trotz, M. A., & Leckie, J. O. (2001). Surface complexation modeling of carbonate effects on the adsorption of Cr(VI), Pb(II), and U(VI) on goethite. *Environmental Science & Technology*, 35(19), 3849–3856. <https://doi.org/10.1021/es001748k>

Vraničar, A., Nikolov, J., Lazarević, Đ., Rikalo, A., Todorović, N., Arbutina, D., Travar, M., (2022). Sample matrix influence on the efficiency function modeling for uranium isotopes determination by gamma spectrometry, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 192, 109891, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109891>.

Vraničar, A., Nikolov, J., Todorović, N., Maksimović, I., Mladenović, M., Mrđa, D., & Travar, M. (2021). Testing of EFFTRAN and Angle software in comparison to GEANT4 simulations in gamma spectrometry of cylindrical and non-cylindrical sample geometries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 986, 164768. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164768>

Vujisić, T., Navala, M., Kalenić, M., Hadži-Vuković, M., Anđelković, J., Krstić, B., Rakić, B. (1980) Basic Geological Map of SFRY 1: 100.000, sheet Bela Palanka. Federal Geological Survey Belgrade.

Vujnović L., Marić J., (1982). Basic Geological Map of SFRY, 1:100.000, sheet Prača, Geoinženjering – Sarajevo (1973-1981), Federal Geological Survey Belgrade.

Vuković, S., Nikolov, J., Vraničar, A., Todorović, N., Stojković, I., Vukov, A., Papović, S., & Vraneš, M. (2025). Modification of the LSC method for determination of uranium in water. *Radiation Physics and Chemistry*, 229, 112406. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2024.112406>.

Vuković, S., Nikolov, J., Vraničar, A., Vukov, A., Vraneš, M., Todorović, N., Stojković, I., Samardžić, N., & Petrović Pantić, T. (2026). Application of the modified ISO LSC method for uranium in water measurement: Analysis of groundwater from Serbia and Bosnia and Herzegovina. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 335(4). <https://doi.org/10.1007/s10967-026-10862-8>

Wallner, G., Herincs, E., & Ayromlou, S. (2009). Determination of natural radionuclides in drinking water from the Waldviertel, Austria. In J. Eikenberg, M. Jäggi, H. Beer, & H. Baehrle (Eds.), *LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (pp. 345–352). University of Arizona.

Wanty, R. B., & Nordstrom, D. K. (1993). Natural radionuclides. In W. M. Alley (Ed.), *Regional ground-water quality*. Van Nostrand Reinhold.

Wanty, R. B., Lawrence, E. P., & Gundersen, L. C. S. (1992). A theoretical model for the flux of radon from rock to ground water. In A. E. Gates & L. C. S. Gundersen (Eds.), *Geologic controls on radon*. Geological Society of America.

World Health Organization. (2012). *Uranium in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. World Health Organization.

World Health Organization. (2013). *Water quality and health strategy 2013–2020*. World Health Organization.

World Health Organization. (2017). *Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first addendum*. World Health Organization. <https://www.who.int/publications/i/item/9789241549950>

World Health Organization. (2018). *Management of radioactivity in drinking-water*. World Health Organization.

World Health Organization. (2022). *Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda*. World Health Organization.

Yanase, N., Payne, T. E., & Sekine, K. (1995). Groundwater geochemistry in the Koongarra ore deposit, Australia I: Implications for uranium migration. *Geochemical Journal*, 29, 1–29.

Zakon o radijacijskoj i nuklearnoj sigurnosti u Bosni i Hercegovini. (2007). *Službeni glasnik Bosne i Hercegovine*, br. 88/2007.

Zapata-García, D., Llauradó, M., & Rauret, G. (2012). The implications of particle energy and acidic media on gross alpha and gross beta determination using liquid scintillation. *Applied Radiation and Isotopes*, 70(4), 705–711. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.12.018>

BIOGRAFIJA

Srđan (Goran) Vuković rođen je 2. januara 1992. godine u Sarajevu, Bosna i Hercegovina. Osnovne akademske studije završio je 2015. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, Departman za fiziku, smer diplomirani profesor fizike. Iste godine upisuje master akademske studije, smer nuklearna fizika, koje završava 2017. godine odbranom master rada pod nazivom „Kalibracija tečnog scintilacionog detektora za merenje ^{222}Rn u vodi“. Doktorske akademske studije upisuje 2017. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, na smeru nuklearna fizika.



Dobitnik je više nagrada fakulteta i Univerziteta u Novom Sadu za postignuti uspeh tokom studija, a bio je i stipendista Fonda „Dr Milan Jelić“. Od 2016. do 2018. godine radio je kao profesor fizike u Opštoj gimnaziji „27. januar“ u Rogatici. Od 2018. do 2020. godine bio je zaposlen kao asistent, a od 2020. godine radi kao viši asistent na Tehnološkom fakultetu Zvornik Univerziteta u Istočnom Sarajevu.

Kao autor i koautor objavio je više radova u časopisima i zbornicima radova, a učestvovao je i na internacionalnim studentskim konferencijama i simpozijumima.

Saradnik je, odnosno istraživač, na sledećim projektima:

- *Plasma Applications for Smart and Sustainable Agriculture*, COST Action CA19110, 2020–2024.
- „Dobijanje i karakterizacija pametnih samozalečivih prevlaka na bazi cinka i lantanoida“, Ministarstvo za naučnotehnološki razvoj i visoko obrazovanje Republike Srpske, Grant No. 19.032/431-1-34/23.
- „Atlas sunčevog zračenja za 20 opština Republike Srpske“, Ministarstvo za naučnotehnološki razvoj i visoko obrazovanje Republike Srpske, 2023.

Tokom doktorskih studija učestvovao je na više međunarodnih programa stručnog usavršavanja:

- *Erasmus+, ICM – International Credit Mobility Projects KA107*, Aksaray University, Türkiye, 08 to 12 May 2023.
- *Regional Training and Certification Course in Residence Time Distribution and Column Scanning Techniques* (TN-RER1023-2207745), International Atomic Energy Agency (IAEA), 4 to 15 December 2023.
- *IAEA Fellowship – Agricultural Water and Soil Management*, International Atomic Energy Agency (IAEA), University Mediterranea of Reggio Calabria, Reggio Calabria, Italy, 12 May to 6 June 2025.
- *Regional Training Course on the Application of Radiotracer Methods Applied in Metallurgical Processes*, International Atomic Energy Agency (IAEA), Warsaw, Poland, 7 to 11 July 2025.

Novi Sad, 2026.

Srđan Vuković

PLAN TRETMANA PODATAKA

Naziv projekta/istraživanja
Radiološka karakterizacija prirodnih i industrijskih voda
Naziv institucije/institucija u okviru kojih se sprovodi istraživanje
a) Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku i Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine
Naziv programa u okviru kog se realizuje istraživanje
Doktorske akademske studije Fizika – uža naučna oblast Nuklearna fizika, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet.
1. Opis podataka
1.1 Vrsta studije <i>Ukratko opisati tip studije u okviru koje se podaci prikupljaju.</i> <u>Doktorska disertacija</u> U ovoj doktorskoj disertaciji obrađena je radiološka karakterizacija prirodnih i industrijskih voda, sa posebnim osvrtom na određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma primenom tačne scintilacione spektrometrije. Dat je pregled izvora radioaktivnosti u vodama, ponašanja radionuklida i faktora koji utiču na mobilnost uranijuma u različitim hidrohemijskim i industrijskim matriksima. Eksperimentalni deo rada usmeren je na razvoj i optimizaciju modifikovane ISO-LSC metode, zasnovane na ekstrakciji uranijuma pomoću HDEHP ekstrakcionog sredstva i primeni vodonemešljivih scintilacionih koktela. Metoda je primenjena na uzorke voda iz Srbije i Bosne i Hercegovine, dok je gama-spektrometrija korišćena kao komplementarna tehnika. Dobijeni rezultati pokazuju da modifikovana ISO-LSC metoda predstavlja brz, osetljiv i primenljiv pristup za određivanje ukupne koncentracije aktivnosti uranijuma u složenim vodenim matriksima. 1.2 Vrste podataka a) <u>kvantitativni podaci</u> b) <u>kvalitativni podaci</u> 1.3. Način prikupljanja podataka a) ankete, upitnici, testovi b) kliničke procene, medicinski zapisi, elektronski zdravstveni zapisi v) genotipovi: navesti vrstu _____

g) administrativni podaci: navesti vrstu _____

d) uzorci tkiva

đ) **snimci, fotografije: fotografije lokaliteta uzorkovanja, uzoraka voda, eksperimentalnih postupaka, laboratorijske opreme, mernih bočica, scintilacionih koktela, faznog razdvajanja i drugih relevantnih faza istraživanja**

e) **tekst: literatura i sekundarni izvori podataka, uključujući naučne radove, studije, knjige, standarde, izveštaje i doktorske disertacije**

ž) **mapa: koordinate lokaliteta uzorkovanja i prostorni opisi ispitivanih područja**

z) **ostalo: eksperimentalni rezultati dobijeni laboratorijskim merenjima i obradom podataka**

1.4 Format podataka, upotrebljene skale i količina podataka

1.4.1. Upotrebljeni softver i format datoteka

a) **Excel fajl**, datoteka .xlsx

b) SPSS fajl, datoteka _____

v) **PDF fajl**, datoteka .pdf

g) **tekstualni fajl**, datoteka .docx

d) **JPG fajl**, datoteka .jpg, .jpeg

đ) **Origin fajl**, datoteka .opju

e) ostali formati korišćeni za čuvanje i obradu eksperimentalnih podataka, ukoliko postoje

1.4.2. Broj zapisa kod kvantitativnih podataka

a) **broj varijabli: Istraživanje uključuje 32 testna uzoraka, 10 uzoraka prirodnih voda, 6 uzoraka industrijskih otpadnih voda, 3 scintilaciona koktela, određivanje ukupnog uranijuma LSC metodom, gama-spektrometrijske rezultate kao i podatke za 8 čvrstih materijala iz procesa proizvodnje glinice i 2 uzorka zemljišta iz regije Kalna.**

b) **broj merenja, procena, snimaka i sličnih zapisa: veliki broj laboratorijskih merenja, ponovljenih merenja, eksperimentalnih zapisa, tabela, fotografija i grafičkih prikaza**

1.4.3. Ponovljena merenja

a) **da**

b) ne

Ukoliko je odgovor da, odgovoriti na sledeća pitanja:

a) **vremenski razmak između ponovljenih merenja kretao se od nekoliko minuta do nekoliko dana, u zavisnosti od vrste eksperimenta, stabilnosti uzorka i primenjene analitičke metode**

b) varijable koje su više puta merene odnose se na **sve eksperimentalne analize**

v) nove verzije fajlova koji sadrže ponovljena merenja imenovane su prema vrsti uzorka, datumu merenja, primenjenoj metodi i verziji obrade podataka

Napomene: _____

Da li formati i softver omogućavaju deljenje i dugoročnu validnost podataka?

a) **Da**

b) Ne

Ako je odgovor ne, obrazložiti: _____

2. Prikupljanje podataka

2.1. Metodologija za prikupljanje/generisanje podataka

2.1.1. U okviru kog istraživačkog nacrta su podaci prikupljeni?

a) **eksperiment: laboratorijski eksperiment**

b) korelaciono istraživanje, navesti tip _____

v) **analiza teksta: naučni radovi, studije, knjige, standardi, izveštaji i doktorske disertacije**

g) ostalo, navesti šta _____

2.1.2. Navesti vrste mernih instrumenata ili standarde podataka specifične za određenu naučnu disciplinu, ako postoje.

Poluprovodnički germanijumski detektor visoke čistoće (HPGe detektor) i niskofonski tečni scintilacioni detektor Quantulus 1220

2.2. Kvalitet podataka i standardi

2.2.1. Tretman nedostajućih podataka

a) Da li matrica sadrži nedostajuće podatke?

Da / **Ne**

Ako je odgovor da, odgovoriti na sledeća pitanja:

a) Koliki je broj nedostajućih podataka? _____

b) Da li se korisniku matrice preporučuje zamena nedostajućih podataka?

Da / Ne

v) Ako je odgovor da, navesti sugestije za tretman zamene nedostajućih podataka:

2.2.2. Na koji način je kontrolisan kvalitet podataka? Opisati.

Kvalitet podataka kontrolisan je kroz ponovljena merenja, proveru stabilnosti mernih uslova, poređenje rezultata sa literaturnim podacima, kontrolu izračunavanja i evaluaciju od strane mentora doktorske disertacije.

2.2.3. Na koji način je izvršena kontrola unosa podataka u matricu?

Kontrola unosa podataka izvršena je vizuelnom proverom, logičkom kontrolom vrednosti, statističkom obradom podataka, poređenjem sa originalnim mernim zapisima i upoređivanjem sa podacima iz relevantne stručne i naučne literature.

3. Tretman podataka i prateća dokumentacija

3.1. Tretman i čuvanje podataka

3.1.1. Podaci će biti deponovani u **NaRDuS — Nacionalnom repozitorijumu disertacija u Srbiji i u repozitorijumu Informacionog sistema naučne delatnosti Univerziteta u Novom Sadu.**

3.1.2. URL adresa **<https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>**

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Da li će podaci biti u otvorenom pristupu?

a) **Da**

b) Da, ali posle embarga koji će trajati do _____

v) Ne

Ako je odgovor ne, navesti razlog: _____

3.1.5. Podaci neće biti deponovani u repozitorijum, ali će biti čuvani.

Obrazloženje:

3.2. Metapodaci i dokumentacija podataka

3.2.1. Koji standard za metapodatke će biti primenjen?

3.2.2. Navesti metapodatke na osnovu kojih su podaci deponovani u repozitorijum.

Ako je potrebno, navesti metode koje se koriste za preuzimanje podataka, analitičke i proceduralne informacije, njihovo kodiranje, detaljne opise varijabli, zapisa itd.

3.3. Strategija i standardi za čuvanje podataka

3.3.1. Do kog perioda će podaci biti čuvani u repozitorijumu?

3.3.2. Da li će podaci biti deponovani pod šifrom?

Da / **Ne**

3.3.3. Da li će šifra biti dostupna određenom krugu istraživača?

Da / **Ne**

3.3.4. Da li se podaci moraju ukloniti iz otvorenog pristupa posle izvesnog vremena?

Da / **Ne**

Obrazložiti:

4. Bezbednost podataka i zaštita poverljivih informacija

Ovaj odeljak mora biti popunjen ako podaci uključuju lične podatke koji se odnose na učesnike u istraživanju. Za druga istraživanja takođe treba razmotriti zaštitu i sigurnost podataka.

4.1. Formalni standardi za sigurnost informacija/podataka

Istraživači koji sprovode ispitivanja sa ljudima moraju da se pridržavaju Zakona o zaštiti podataka o ličnosti i odgovarajućeg institucionalnog kodeksa o akademskom integritetu.

4.1.1. Da li je istraživanje odobreno od strane etičke komisije?

Da / **Ne**

Ako je odgovor da, navesti datum i naziv etičke komisije koja je odobrila istraživanje:

4.1.2. Da li podaci uključuju lične podatke učesnika u istraživanju?

Da / **Ne**

Ako je odgovor da, navedite na koji način ste osigurali poverljivost i sigurnost informacija vezanih za ispitanike:

- a) podaci nisu u otvorenom pristupu
 - b) podaci su anonimizirani
 - v) ostalo, navesti šta:
-

5. Dostupnost podataka

5.1. Podaci će biti:

- a) **javno dostupni**
- b) dostupni samo u žem krugu istraživača u određenoj naučnoj oblasti
- v) zatvoreni

Ako su podaci dostupni samo u žem krugu istraživača, navesti pod kojim uslovima mogu da ih koriste:

Ako su podaci dostupni samo u žem krugu istraživača, navesti na koji način mogu pristupiti podacima:

5.4. Navesti licencu pod kojom će prikupljeni podaci biti arhivirani.

Autorstvo / Creative Commons licenca — proveriti zahteve repozitorijuma

6. Uloge i odgovornost

6.1. Navesti ime i prezime i mejl adresu vlasnika/autora podataka.

Srdan Vuković, srdjan.vukovic92@gmail.com

6.2. Navesti ime i prezime i mejl adresu osobe koja održava matricu sa podacima.

Srdan Vuković, srdjan.vukovic92@gmail.com

6.3. Navesti ime i prezime i mejl adresu osobe koja omogućuje pristup podacima drugim istraživačima.

Srdan Vuković, srdjan.vukovic92@gmail.com