

Хидрогеохемијске карактеристике и квалитет вода слива Требишњице, Република Српска, Босна и Херцеговина; Hydrogeochemical characteristics and water quality of the Trebišnjica river catchment, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

Dragoslav R. Banjak



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Хидрогеохемијске карактеристике и квалитет вода слива Требишњице, Република Српска, Босна и Херцеговина; Hydrogeochemical characteristics and water quality of the Trebišnjica river catchment, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina | Dragoslav R. Banjak | Универзитет у Београду | 2016-08-25 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0004045>

Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду омогућава приступ издањима Факултета и радовима запослених доступним у слободном приступу. - Претрага репозиторијума доступна је на www.dr.rgf.bg.ac.rs

The Digital repository of The University of Belgrade Faculty of Mining and Geology archives faculty publications available in open access, as well as the employees' publications. - The Repository is available at: www.dr.rgf.bg.ac.rs

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Драгослав Р. Бањак

ХИДРОГЕОХЕМИЈСКЕ
КАРАКТЕРИСТИКЕ И КВАЛИТЕТ ВОДА
СЛИВА ТРЕБИШЊИЦЕ,
РЕПУБЛИКА СРПСКА,
БОСНА И ХЕРЦЕГОВИНА

докторска дисертација

Београд, 2016

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Dragoslav R. Banjak

HYDROGEOCHEMICAL
CHARACTERISTICS AND WATER
QUALITY OF THE
TREBIŠNJICA RIVER CATCHMENT,
REPUBLIC OF SRPSKA,
BOSNIA AND HERZEGOVINA

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2016

Ментор:

Др Петар Папић, редовни професор, ужа научна област: хидрогеологија
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

Чланови комисије:

Др Зоран Стевановић, редовни професор,
ужа научна област: хидрогеологија
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

Др Јана Штрбачки, научни сарадник, ужа научна област:
природно-математичке науке – геонауке и астрономија
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

Др Саша Милановић, научни сарадник, ужа научна област:
природно-математичке науке – геонауке и астрономија
Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет

Др Југослав Николић, виши научни сарадник, ужа научна област:
природно-математичке науке – геонауке и астрономија
Републички хидрометеоролошки завод Србије

Датум одбране:

ХИДРОГЕОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ И КВАЛИТЕТ ВОДА СЛИВА ТРЕБИШЊИЦЕ, РЕПУБЛИКА СРПСКА, БОСНА И ХЕРЦЕГОВИНА

САЖЕТАК

Упркос неповољном временском и просторном распореду, воде су најзначајнији природни ресурс Источне Херцеговине. Ова чињеница довела је до реализације пројекта „Вишенамјенског хидросистема Требишњица“, којим је, према Милановићу (2006), до сада обухваћено: седам хидроелектрана, шест акумулација, шест брана, шест тунела укупне дужине 59,7 km, неколико приступних тунела, 62,5 km бетонског канала кроз Попово поље, канал кроз Дабарско (6750 m) и Фатничко поље (2770 m) и систем тунел-канал или цјевовод према Дубравама.

У почетку са доминантним енергетским предзнаком, концепција је трансформисана у интегрално рјешење вишенамјенског коришћења и заштите вода и животне средине на простору Источне Херцеговине и дубровачког приобаља. Тиме је у сливу Требишњице заживио принцип хармоничног односа друштва према природном окружењу, који ће, према З. Стевановићу (2011), посљедње деценије XX и почетком XXI вијека добити назив „одрживи развој“.

Концепцијско одређење за управљање водама на бази принципа одрживог развоја, подразумјева осмишљавање квалитетних и усклађених рјешења, прихватљивих за све дијелове водног система и све дјелатности водне и о води зависне привреде. Квалитет и усклађеност рјешења зависи од улазних података и степена изучености предметног простора, што је значајан проблем у сливу Требишњице, поготово када је у питању познавање квалитета вода и идентификација процеса који на њега утичу.

У сливу Требишњице не постоји база података у дигиталном формату, која би обухватила све физичко-хемијске, микробиолошке и анализе радионуклида које су на том простору урађене. Недостатак овакве базе за посљедицу има скроман број радова из области хидрогеохемије и квалитета вода, при чему су за анализу података најчешће коришћене методе дескриптивне статистике. У таквим околностима, евидентно је да у сливу Требишњице нису створени оптимални

услови за анализе, прогнозе, оптимализацију ресурса и, уопште, доношење управљачких одлука у области квалитета вода.

Главни фактори који одређују хемијски састав вода и њихов квалитет су однос стијена-вода, режим вода, падавине, антропогени утицаји, геолошке структуре, минерални састав водоносних средина и геолошки процеси у њима (Abreha, 2014). Међусобни утицаји наведених фактора зависе од услова у којима се вода налази, и њихово разумијевање има пресудну улогу у управљању квалитетом вода. Стога, предмет ове докторске дисертације су хидрогеохемијски процеси и еволуција вода у сливу Требишњице, утврђивање њиховог поријекла и мијешања примјеном геохемијског моделовања, у комбинацији са мултиваријантним статистичким техникама и геопросторном анализом података.

У циљу рјешавања проблема који је предмет ове докторске дисертације коришћена је савремена методологија, како приликом прикупљања података, тако и приликом њихове систематизације и обраде. Над подацима од 929 узорака, примијењена је мултиваријантна статистичка анализа (Q-тип и R-тип хијерархијске кластер анализе, факторска анализа), у циљу истраживању статистичких веза између растворених материја у води и параметара животне средине. Осим статистичких прорачуна, изведених уз подршку софтверских пакета SPSS Statistics Version 20 (IBM, 2011) и Statistica 8 (StatSoft, 2007), над одабраним узорцима спроведено је и инверзно геохемијско моделовање, са сврхом утврђивања геохемијских реакција које контролишу хемијски састав вода (софтверски пакет PHREEQC-3, USGS).

Примјеном хијерархијске кластер анализе, узорци вода су груписани у различите популације (хидрогеохемијске групе-кластере), на основу међусобне сличности. У сливу Требишњице, издвојене су двије главне групе, и у оквиру групе I, двије подгрупе. Главни разлог наведене подјеле узорака су међусобне разлике у укупном садржају растворених материја, али и антропогени утицаји. Осим у сливу Требишњице, хијерархијска кластер анализа је примијењена и над узорцима вода подсливова Мушнице и Сушице. Код Мушнице, подјелом дендограма су издвојене двије групе и пет подгрупа, а у сливу Сушице, двије групе и четири подгрупе.

Факторском анализом је омогућена идентификација промјењљивих које формирају кохерентне, релативно независне подскупове (Tabachnick, Fidell, 2007), који се могу довести у вези са одређеним хидрогеохемијским процесима (Стојковић, 2013). У сливу Требишњице су издвојена 4 фактора, који заједно објашњавају 68,13 % кумулативне варијансе података. У подсливу Мушнице издвојено је 5 фактора, са 76,38 % објашњене варијансе, а у сливу Сушице 2, алтернативно 3 фактора, са објашњених 57,75 %, односно, 69,12 % кумулативне варијансе. Интерпретација добијених фактора указала је на доминантне хидрогеохемијске процесе у сливу, попут растварања карбоната, сулфата, хлорида, као и утицаје загађивача.

Инверзно моделовање у сливу Требишњице изведено је у циљу реконструкције хемијске еволуције вода и промјена у њиховом хемијском саставу дуж пута отицања. Постоје двије врсте инверзног геохемијског модела: еволуција хемизма подземне воде између два мјеста узорковања и мијешање узорака (Štáček, Zeman, 2004), и оба су примијењена у проучаваном сливу. Инверзно геохемијско моделовање спроведено је између понора ријеке Требишњице и врела Омбле, понора Мушнице и извора Требишњице, и на акумулацији Горица, као мјесту мијешања вода које дотичу из акумулације Билећа, ријеке Сушице и извора у Ластви.

Резултати моделовања на примјеру Требишњица-Омбла показали су да је растварање минерала доминантан хидрогеохемијски процес између почетне и крајње воде, чему погодује отвореност система према CO_2 . На извору Требишњице, евидентан је модификаторски утицај акумулације Билећа на физичко-хемијске карактеристике подземних вода које дотичу из Гатачког поља, што може имати позитивне улогу у заштити доњег дијела слива од продора загађивача из горњих хоризоната. Код акумулације Горица, утврђено је да примарни значај у формирању њеног хемијског састава има отока акумулације Билећа, затим ријека Сушица, док је утицај извора у Ластви занемарљив.

Хемијски састав вода слива Требишњице, посљедица је средине у којој се формирају, првенствено литолошког састава, режима падавина и антропогених утицаја. Преовлађујући тип воде је Ca-HCO_3 , углавном настао растварањем минерала калцита. Резултати физичко-хемијских и бактериолошких анализа

потврђују оне добијене факторском анализом, указујући на погоршање квалитета вода, посебно у најнижим дијеловима слива Требишњице, као и подслива Мушнице. Најчешћи хемијски индикатори загађења су азотна једињења, фосфати и ВРК₅, присутни нарочито у сушнијем дијелу године. Индикатори бактериолошког загађења површинских вода повремено су присутни у свим дијеловима слива, посебно на Требишњици низводно од пречистача и у доњем току Мушнице.

Употребљивост за наводњавање вода слива Требишњице, са аспекта њиховог хемијског састава, просторно и временски је неуједначена. Према класификацији Алисона и др. (Allison et al, 1954), засноване на вриједности специфичне електричне проводљивости, употребљивост вода за наводњавање дефинисана је припадношћу класама С₁ и С₂. Класи С₁ припадају воде ниског салинитета, које се могу користити за наводњавање већине култура, док класи С₂ припадају воде средњег салинитета, погодне за наводњавање култура умјерено толерантних према соли.

Осим кондуктивности, класификација Алисона и др. (Allison et al, 1954) укључује и релативну активност адсорпције натријума (SAR), према којој је употребљивост вода за наводњавање у сливу Требишњице дефинисана припадношћу класи S₁. Ова класа обухвата воде са ниским садржајем натријума, које су погодне за наводњавање готово свих типова земљишта.

Површинске воде проучаваног простора углавном су погодне за наводњавање са аспекта опасности од магнезијума (МН), изузев неколико изузетака са ријеке Сушице.

Кључне ријечи: хидрогеохемијски процеси, мултиваријантна статистичка анализа, инверзно геохемијско моделовање, квалитет воде, употребљивост воде за наводњавање, слив Требишњице

Научна област: геолошко инжењерство

Ужа научна област: хидрогеологија

UDK: 550.4:556.531(497.6)(043.3)

**HIDROGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS
AND WATER QUALITY OF
THE TREBIŠNJICA RIVER CATCHMENT,
REPUBLIC OF SRPSKA, BOSNIA AND HERZEGOVINA**

A B S T R A C T

Despite unfavourable weather and spatial disposition, water is the most significant natural resource in the Eastern Herzegovina. This fact led to the realisation of the project "Hydrosystem Trebišnjica multipurpose project", and within the project according to Milanović (2006), seven hydro power plants, six reservoirs, six dams, six tunnels total length 59,7km, several accessible tunnels, 62,5 km concrete tunnel through Popovo polje, channel through Dabar (6750 m) and Fatnica polje (2770 m) and tunnel - channel system or a pipeline towards Dubrava have been included so far.

At the beginning with dominant power utility intention, the conception is transformed into an integral solution of multipurpose and water protection and environment protection in the region of the Eastern Herzegovina and Dubrovnik littoral. Therefore, in the river Trebišnjica catchment the principle of the harmonious relation of the society towards natural environment was born, and according to Stevanović (2011) that principle will get its term "sustainable development" in the last decades of the 20th and at the beginning of the 21st century. Conceptual determination of water management based on the principles of sustainable development, means contemplating quality and harmonious solutions, which would be acceptable for all parts of water system, all water activities and water dependant economy. The quality and compatibility of solutions depend on entry data and the research level of the topic area, which is a significant problem of the Trebišnjica river catchment, especially when it is referred to the water quality and identification of processes which affect it.

In the river Trebišnjica catchment there isn't any database in digital format, which would include all physical and chemical, bacteriological and radionuclides analyses that have been done in that area. The lack of this database has the consequence of humble number of pieces of work in the field of hydrogeochemistry and water quality, and that's why the methods of descriptive statistics are the most frequently used for data analyses.

In such circumstances, it is evident that in the river Trebišnjica catchment, the optimal conditions for analyses, probabilities, optimisation of the resources and in general bringing managing decisions in the area of water quality, have not been made.

The main factors which determine water chemical composition and their quality are relations rock-water, water regime, rainfall, antropogenic impact, geolocical structures, mineral composition of aquifer and their geological processes (Abreha, 2014).

Mutual influences of mentioned factors depend on conditions in which water is placed and their understanding has a decisive role in the water quality management. Therefore, the topic of this Doctoral Dissertation are hydrogeochemical processes and water evolution in the river Trebišnjica catchment, establishing their origin and mixing by application of geochemical modelling in combination with multivariate statistics techniques and geospatial data analysis.

In order to resolve the problem which is the topic of this Doctoral Dissertation, the modern technology has been used during the process of gathering data, the systematisation and data processing. In order to research statistical connections between dissolved minerals in water and parameters of natural environment, Q-mode and R-mode of Hierarchical cluster analysis, Factor analysis has been used on data of 929 samples. Except the statistical calculations made by software package SPSS Statistics Version 20 (IBM, 2011) and Statistica 8 (Statsoft, 2007), an inverse geochemical modelling has been performed on certain samples to confirm geochemical reactions which control composition of water (software package PHREEQC -3, USGS).

By using Hierarchical cluster analysis, the samples of water are clustered into different populations (hydrogeochemical groups-clusters) based on mutual similarity. In the river Trebišnjica catchment two main groups have been extracted and two subgroups inside the group one. The main reasons of above mentioned division of samples are their mutual difference in the content of dissolved materials and antropogenic influences as well. Except in the Trebišnjica river catchment, Hierarchical cluster analysis has been used on samples of water in the subcatchment of the river Mušnica and Sušica. By dividing Dendogram two groups and five subgroups have been extracted in the river Mušnica and two groups and four subgroups in the catchment of the Sušica river.

Factor analysis provided the identification of variables which form coherent, vrelatively independent subgroups (Tabachnick, Fidell, 2007) which can be related to certain

hydrogeochemical processes (Stojković, 2013). There are four factors in the river Trebišnjica catchment which all together explain 68,13% of cumulative variance of data. In the river Mušnica catchment there are five factors which explain 76,38% of variance and in the Sušica catchment there are two, alternatively three factors with 57,75%, or 69,12% of explained cumulative variance. The interpretation of obtained factors pointed out the dominant hydrogeochemical processes in the catchment such as carbonate dissolution, sulphate, chloride as well as the impact of pollutants.

Inverse modelling in the river Trebošnjica catchment has been made in order to reconstruct chemical evolution of water and changes in chemical composition along the flow path. There are two kinds of inverse geochemical model: evolution of underground water between two places of sampling and mixing samples (Šraček, Zeman, 2004) and both of them have been used in the researched catchment. The inverse geochemical modelling has been done between swallow holes the Trebišnjica river and the spring Omble, between swallow holes the Mušnica and the spring of the Trebišnjica river and in accumulation Gorica which is a place of mixing water from water accumulation Bileća, the river Sušica and the spring in Lastva.

The results of modelling based on the example the Trebišnjica-Ombla showed that the mineral dissolution is the dominant hydrogeochemical process between the initial and final water and that's why open system is convenient to CO₂. The spring of the Trebišnjica river shows modifying impact of Bileća accumulation on physical-chemical characteristics of underground water which flows from Gatačko polje which can have a positive role in the protection of lower part of the catchment from the entrance of the pollutant from the upper horizons. Referring to accumulation Gorica it is confirmed that the primarily significance in forming its chemical composition has a drain from accumulation Bileća, then the Sušica river, but the impact of the spring in Lastva is insignificant.

Chemical composition of the water in the river Trebišnjica catchment is a result of environment in which is formed, primarily lithological composition, rainfall regime and antropogenic impact. The most prevailing water type is Ca-HCO₃, mainly created by dissolving mineral calcite. The result of chemical and bacteriological analyses confirm those which were gained by factor analyses, pointing out the worsening water quality, specially in the lowest part of the river Trebišnjica catchment as well as in the

subcatchment of the river Mušnica. The most common chemical indicators of pollution are Nitrogen compounds, phosphate and BOD₅, which are present especially in the dry season. The indicators of bacteriological pollution of surface water are occasionally present in all parts of the catchment, especially down the wastewater treatment plant and in the lower flow of the Mušnica river.

The irrigation suitability of water in the river Trebišnjica catchment referring to the chemical composition is not balanced. To Allison's et al. classification (Allison et al, 1954) which is based on the value of a specific electric conductivity, the use of water for irrigation is defined to classes C₁ and C₂. Class C₁ includes low salinity water, which can be used for irrigation most of the cultures, Class C₂-water of medium salinity, which can be used for irrigating plant cultures moderately tolerant to salt.

Except the conductivity, Allison's et al. classification (Allison et al, 1954) includes Sodium adsorption ratio (SAR), referring to which the potential use of water for irrigation in the Trebišnjica river catchment, belongs to class S₁. This class includes water with low content of sodium which is suitable for almost all types of soil.

The surface water of the researched area are mainly suitable for irrigation regarding to danger of Magnesium hazard (MH), with few exception from the Sušica River.

Key words: hydrogeochemical processes, multivariate statistical analysis, inverse geochemical modelling, water quality, suitability of water for irrigation, Trebišnjica river catchment

Scientific field: geological engineering

Special topic: hydrogeology

UDK: 550.4:556.531(497.6)(043.3)

САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
1.1. Предмет и циљ истраживања.....	1
1.2. Полазне хипотезе.....	3
2. ПРЕТХОДНИ РАДОВИ И СТУДИЈЕ.....	5
3. ОПШТИ ПОДАЦИ О СЛИВУ ТРЕБИШЊИЦЕ	7
3.1. Географски положај	7
3.2. Главни загађивачи у сливу.....	9
3.3. Клима	12
3.3.1. Температура ваздуха.....	14
3.3.2. Падавине	16
3.3.3. Релативна влажност ваздуха и облачност	18
3.4. Хидрографске и хидролошке карактеристике терена.....	19
3.5. Геолошка грађа терена	27
3.5.1. Литостратиграфске јединице	28
3.5.2. Тектонске карактеристике	35
3.6. Геоморфолошке карактеристике	36
3.7. Хидрогеолошка својства	41
3.7.1. Хидрогеолошка својства терена.....	41
4. ПРИКУПЉАЊЕ ПОДАТАКА	45
5. МЕТОДЕ.....	51
5.1. Провјера поузданости хидрохемијских података	51
5.2. Мултиваријантна статистичка анализа	52
5.2.1. Хијерархијска кластер анализа	65
5.2.2. Факторска анализа.....	66
5.3. Утицај матичне стијене на хемијски састав воде.....	68
5.4. Хидрогеохемијско моделовање	71
5.4.1. AquaChem 2014.1.....	73
5.4.2. PHREEQC-3	75
5.4.3. Инверзно моделовање	76
5.5. Оцјена квалитета воде	77

5.5.1. Употреба у домаћинству.....	77
5.5.2. Погодност за наводњавање.....	77
6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....	80
6.1. Опште хидрогеохемијске карактеристике проучаваних вода	80
6.2. Хијерархијска кластер анализа	87
6.2.1. Слив Требишњице.....	87
6.2.2. Подслив Мушнице	98
6.2.3. Подслив Сушице	111
6.3. Факторска анализа.....	123
6.3.1. Слив Требишњице.....	123
6.3.2. Подслив Мушнице	130
6.3.3. Подслив Сушице	137
6.4. Утицај матичне стијене на хемијски састав воде.....	144
6.5. Инверзно геохемијско моделовање	146
6.6. Оцјена квалитета вода.....	161
6.6.1. Погодност вода за наводњавање	163
7. ЗАКЉУЧЦИ И ПРЕПОРУКЕ.....	165
7.1. Закључци	165
7.2. Препоруке.....	168
8. ЛИТЕРАТУРА	170
Биографија аутора.....	177

1. УВОД

1.1. Предмет и циљ истраживања

Упркос неповољном временском и просторном распореду, воде су најзначајнији природни ресурс Источне Херцеговине. Ова чињеница довела је до реализације пројекта „Вишенамјенског хидросистема Требишњица“, чија је прва концепција постављена 1953. године у водопривредној основи Завода за водопривреду у Сарајеву. Концепција је прерађена 1954. године, модификована и усвојена 1956. године, а затим новелирана 1967. и 1977. године. Према Милановићу (2006), „Вишенамјенски хидросистем Требишњица“ обухвата: седам хидроелектрана, шест акумулација, шест брана, шест тунела укупне дужине 59,7 km, неколико приступних тунела, 62,5 km бетонског канала кроз Попово поље, канал кроз Дабарско (6750 m) и Фатничко поље (2770 m) и систем тунел-канал или цјевовод према Дубравама.

У почетку са доминантним енергетским предзнаком, концепција је трансформисана у интегрално рјешење вишенамјенског коришћења и заштите вода и животне средине на простору Источне Херцеговине и дубровачког приобаља. Тиме је у сливу Требишњице заживио принцип хармоничног односа друштва према природном окружењу, који ће, према Стевановићу (2011), посљедње деценије XX и почетком XXI вијека добити назив „одрживи развој“.

Концепцијско одређење за управљање водама на бази принципа одрживог развоја, подразумијева осмишљавање квалитетних и усклађених рјешења, прихватљивих за све дијелове водног система и све дјелатности водне и о води зависне привреде. Квалитет и усклађеност рјешења зависи од улазних података и степена изучености предметног простора, што је значајан проблем у сливу Требишњице, поготово када је у питању познавање квалитета вода и идентификација процеса који на њега утичу.

У сливу Требишњице не постоји база података у дигиталном формату, која би обухватила све физичко-хемијске, микробиолошке и анализе радионуклида које су на том простору урађене. Недостатак овакве базе за посљедицу има скроман број радова из области хидрогеохемије и квалитета вода, при чему су за анализу података најчешће коришћене методе дескриптивне статистике (Мркоња, 2003,

2011). Поред њих, примјењиване су и статистичке технике за истраживање веза између промјењљивих (Бањак, 2007, 2012, 2012б, 2012в, 2014), а само у једном случају употребљен је сложенији алат, MIKE BASIN, за моделовање квалитета вода (Vukadinović, 2003). У таквим околностима, евидентно је да у сливу Требишњице нису створени оптимални услови за анализе, прогнозе, оптимализацију ресурса и, уопште, доношење управљачких одлука у области квалитета вода.

Главни фактори који одређују хемијски састав вода и њихов квалитет су однос стијена-вода, режим вода, падавине, антропогени утицаји, геолошке структуре, минерални састав водоносних средина и геолошки процеси у њима (Abreha, 2014). Међусобни утицаји наведених фактора зависе од услова у којима се вода налази, и њихово разумјевање има пресудну улогу у управљању квалитетом вода. Стога, предмет ове докторске дисертације су хидрогеохемијски процеси и еволуција вода у сливу Требишњице, утврђивање њиховог поријекла и мијешања примјеном геохемијског моделовања (PHREEQC), у комбинацији са мултиваријантним статистичким техникама и геопросторном анализом података.

Општи циљ истраживања је утврђивање проблема управљања водама са аспекта њиховог квалитета, поријекла, хидрогеохемијских процеса, еволуције и међусобног мијешања.

Посебни циљеви су:

1. Израда базе података на основу резултата физичко-хемијских и микробиолошких анализа вода у сливу Требишњице;
2. Анализа и интерпретација параметара садржаних у бази података;
3. Одређивање хемијских типова вода и оцјена њихове употребљивости за пиће и наводњавање, у зависности од врсте и интензитета хидрогеохемијских процеса и антропогених утицаја (таложења, растварања минерала, реакције јонске измјене, оксидације/редукције, загађивања и мијешања вода);
4. Оцјена стања динамичке равнотеже између слободних јона раствора и чврсте супстанце, употребом индекса засићености воде (SI);
5. Утврђивање геохемијских реакција, као фактора квалитета вода, примјеном инверзног геохемијског моделовања;

6. Израда графика хемијског састава вода и представљање њихове зависности од геолошке грађе терена и антропогених утицаја;
7. Обезбјеђивање научних информација у циљу ефикаснијег управљања квалитетом вода у сливу.

1.2. Полазне хипотезе

Хипотезе од којих се полази у разматрању предмета ове докторске дисертације произилазе из до сада познатих чињеница о вриједностима и распрострањењу физичко-хемијских и микробиолошких елемената квалитета вода. На тим основама, у сливу Требишњице могуће је очекивати:

1. Доминантан Са-НСО₃ хемијски тип воде, с обзиром на распрострањеност кречњака, као и присуство Са-Мg-НСО₃ типа на простору Ластванске антиклинале, чије језгро граде тријаски доломити. У сушнијем дијелу године треба очекивати и друге типове вода, посебно оних са повећаним садржајем сулфатних јона.
2. Одступања квалитета вода од I класе, која је за Требишњицу прописана Уредбом о класификацији вода и категоризацији водотока („Службени Гласник Републике Српске“, број 42/01). Вода најлошијег квалитета могућа је низводно од градског пречистача у Требињу, као и у најнижим дијеловима Гатачког поља. Воду најбољег квалитета могуће је очекивати у акумулацији Билећа, због велике запремине акумулације, као и у планинским дијеловима слива, изолованим од утицаја већих извора загађења.
3. Припадност вода класама С₁ и С₂, са аспекта њихових вриједности специфичне електричне проводљивости, што омогућава наводњавање култура мале и умјерене толеранције према соли. На основу вриједности адсорпцијског односа натријума (SAR), могућа је припадност вода проучаваног слива класи S₁, коју карактерише низак садржај натријума и погодност за наводњавање готово свих типова земљишта (Allison, 1954). Не треба очекивати ограничења у наводњавању са аспекта опасности од магнезијума (МН), осим, изузетно, код вода Ластванске антиклинале.

4. Главне минералне фазе које контролишу хемијски састав вода су карбонатни минерали (калцит, доломит и арагонит) и сулфатни минерали (анхидрит и гипс). Очекује се да су воде незасићене у односу на фазе сулфатних минерала и халита, док су у равнотежи са фазама карбонатних минерала, или су њима презасићене. Из тог разлога, у току хидрогеохемијске еволуције, вјероватно се карбонатни минерали таложе, док се сулфатни минерали растварају.

5. Геохемијска еволуција вода у сливу Требишњице одвија се из дијелова слива и хидродинамичких зона интензивне водозамјене, према дијеловима слива и хидродинамичким зонама успорене водозамјене. Прецизније утврђивање праваца за хидрогеохемијско моделовање и разумјевање геохемијске еволуције биће обављено након спровођења хијерархијске кластер анализе (НСА).

2. ПРЕТХОДНИ РАДОВИ И СТУДИЈЕ

Систематска истраживања на простору слива Требишњице почињу у другој половини XIX вијека, након успостављања аустроугарске власти у Босни и Херцеговини. Предмет научног интересовања испрва су били геолошко-структурна грађа терена, феномени карста и проблеми борбе с водом. У том периоду истичу се радови аустријских геолога: А. Битнера (1880), М. Нојмајера (1880), Ј. Гримера (1890) и Ф. Ванера (1890, 1892). Аустријски грађевински савјетник за Босну и Херцеговину Филип Балиф организује прва осматрања водостаја и руководи мелиорацијама Гатачког поља и изградњом бране Клиње. Своје активности он описује у раду „Wasserbauten in Bosnien und der Hercegovina“, који је штампан у Бечу 1896. године. Јован Цвијић 1900. године објављује дјело „Карсна поља западне Босне и Херцеговине“, у коме излаже и резултате проучавања карсних поља Источне Херцеговине. У то вријеме, Г. Буковски (1901) спроводи обимна геолошка истраживања и издваја седименте средњег тријаса у језгру антиклинале Ластва. Даља истраживања настављају А. Битнер (1902) и Ф. Кацер (1904).

У периоду између два свјетска рата Ф. Кацер (1921) проучава седименте у Гатачком пољу, а В. Хавелка (1929) геолошке карактеристике Лебршника. Морфологијом карста Гатачког поља бавио се А. Малички (1937), док В. Симић и сарадници израђују 1939. године VI лист и тумач геолошке карте БиХ, размјере 1:200 000. У том периоду, посебан допринос у истраживању Поповог поља даје Јован Цвијић, као самостални истраживач, или у сарадњи са Антонијем Лазићем. Након Другог свјетског рата долази до експанзије истраживачког рада у сливу Требишњице. Узрок томе је одређеност за интензивно коришћење минералних ресурса, првенствено угља у Гатачком пољу, и водног потенцијала Источне Херцеговине. Током овог периода истичу се активности домаћих геолога: Р. Радоичића (1956), М. Јеремића (1959), К. Петковића (1961), К. Влахинић – Ђекић (1961), М. Муфтића (1964), Р. Милојевића (1966) и др. Посебан научни подухват из области геологије представља израда Основних геолошких карата са тумачем - листа Невесиње (1965), аутора М. Мојићевића и М. Лаушевића са сарадницима - листа Требиње (1970), чије је аутор Љ. Нативић - листа Гацко (1974), чији је аутор М. Мирковић са сарадницима и листа Дубровник (1975), аутора Б. Марковића.

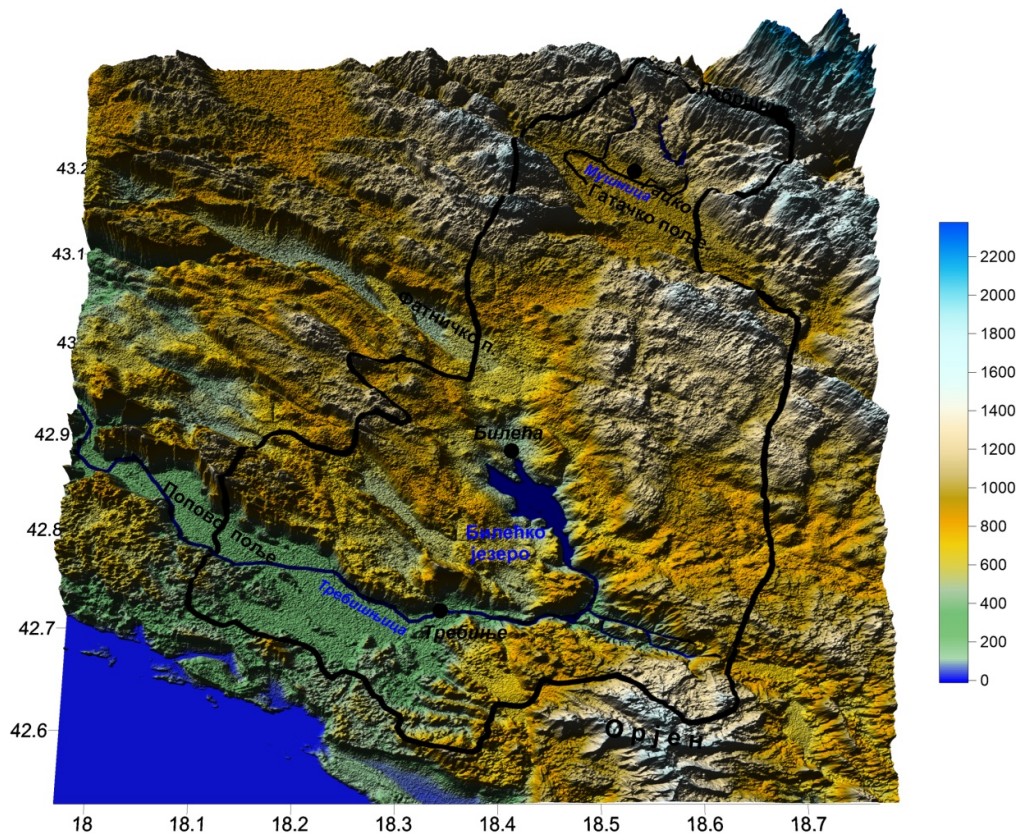
Од хидрогеолога и хидролога својим дугогодишњим научноистраживачким радом истичу се П. Милановић, В. Јокановић и М. Милићевић. Хидрохемијским режимом и квалитетом вода највише се бавио З. Мркоња. Из области географије, највећи допринос проучавању слива Мушнице и Гатачког поља дали су А. Лазић, који је 1951. године објавио рад „Режим Мушнице, реке Гатачког поља“ и Ј. Петровић са дјелом „Гатачко поље регионално – географска испитивања“, објављеним 1959. године. Истраживању подземних облика рељефа посебну пажњу су посветили чланови Спелеолошког клуба «Зелена брда» из Требиња.

Осим појединаца, бројне привредне и научне организације учествовале су у истраживањима и доношењу практичних инжењерских рјешења. О томе свједоче елаборати израђени у: „Хидросистему Требишњица“ (ХЕТ), „Енергоинвесту“ - Сарајево, Геолошком институту - Сарајево, „Енергопројекту“ - Београд, Факултету грађевинских знаности - Сплит и другим организацијама са простора бивше Југославије.

3. ОПШТИ ПОДАЦИ О СЛИВУ ТРЕБИШЊИЦЕ

3.1. Географски положај

Слив Требишњице до в.с. Пољице заузима простор између $42^{\circ}34'30''$ и $43^{\circ}15'33''$ N и $18^{\circ}05'45''$ и $18^{\circ}42'00''$ E. Смјештен је у оквиру различитих физичкогеографских цјелина- Хумина, Рудина и планинског краја Источне Херцеговине. Своје главне морфолошке црте добио је послједице снажних олиго-миоцених тектонских покрета. Његово развође је дијелом топографски одређено, али су установљена и одступања топографског од хидролошког развођа, изазвана сложеним хидрогеолошким карактеристикама терена (слика 1).



Слика 1. Блок дијаграм слива Требишњице

Лијево развође почиње вијенцем Лебршника и пружа се према југу, преко Трештеника (1576 m) и Ковијоца (1517 m). Југозападно од Ковијоца, преко

Липника до равни Гатачког поља терен је скрашћен, са вртачама као доминантним елементом рељефа.

Вододјелница у дијелу равни Гатачког поља одређена је трасерском методом. Према подацима ВОС-а (Енергоинвест, 1967), установљена је подземна веза Љељеначког потока и вода на понору Боботово гробље са извориштем ријеке Пиве.

Од Боботовог гробља развође се даље пружа према југу, територијом Црне Горе, преко изразито скрашћеног терена, без могућности утврђивања односа топографског и хидролошког развођа. На врху Јастребица, у масиву Орјена, развође мијења правац пружања према истоку. Простире се преко Дубрава и Куње Главице, а затим се спушта према југу, и узвишењима изнад Цавтата и Дубровника прати морску обалу. Изнад Трстеног заузима правац према сјевероистоку, који задржава до врхова Лебршника.

Десни дио развођа од узвишења изнад Трстеног прелази преко Требињске шуме, пресијеца Попово поље код в.с. Пољице, и преко Сиљевца се пружа до Руде планине. На овоме дијелу, развође кратко мијења правац према западу, а затим према истоку, слиједећи ободне врхове Видуше.

Са врхова Видуше, развође се спушта у Фатничко поље, гдје је установљена подземна бифуркација (Милановић, 1979), са понирућим водама које отичу у два крака-један према сливу Требишњице, а други према Неретви. Од Фатничког поља, развође је морфолошки јасно одређено и пружа се преко Липника, западног дијела планине Бабе, Магропа и Градине (слика 1).

Од Градине, развође се спушта до Рашћелице, мјеста гдје је такође утврђена подземна бифуркација. Према Демировићу (Демировић, 1976), при ниским водама, воде из потеза Рашћелица-Добро поље теку у Гатачко поље, док при средњим и високим водама скрећу према Заломци, у слив Неретве. Од Рашћелице се граница слива пружа планинским врховима према сјевероистоку, до Живња и Лебршника.

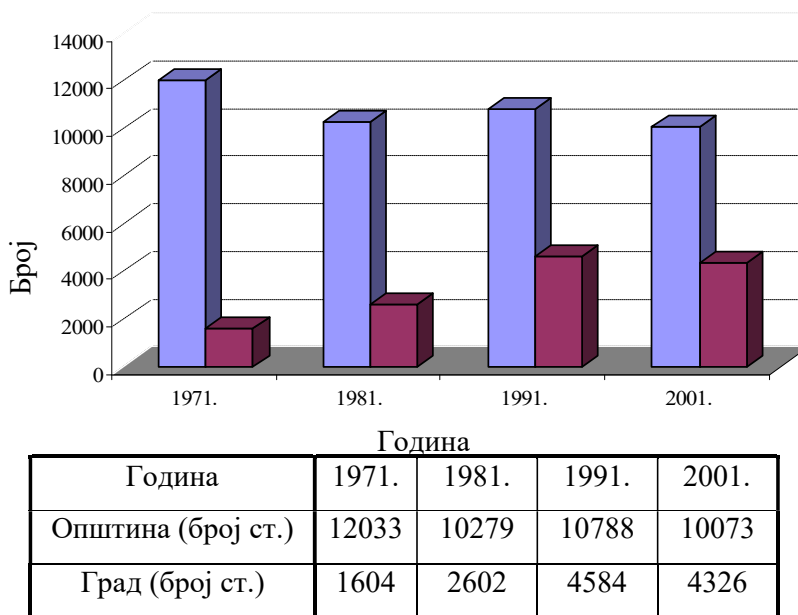
Упркос дугом периоду проучавања слива Требишњице, његова површина није прецизно одређена, због честог одступања хидролошког од топографског развођа и појаве бифуркација. Према Милановићу (Милановић, 2006), на основу до сада изведених истражних радова, утврђено је да при најповољнијим хидролошким и

хидрогеолошким условима површина слива до врела Требишњице износи 1150 km². Од тога, дијелу слива између Гатачког поља и врела Требишњице отпада око 800 km².

3.2. Главни загађивачи у сливу

Простор слива Требишњице највећим дијелом захвата територију Града Требиња и општина Билећа и Гацко. То је слабо и неравномјерно насељен крај, са становништвом које је највећим дијелом сконцентрисано у административним центрима. Према подацима Агенције за статистику Босне и Херцеговине, пописом из 2013. године утврђено је да на територији наведеног града и општина живи 52 706 становника, од чега у Требињу 31 433, Билећи 11 536 и Гацку 9 734 становника.

Привредни развој Требиња, Билеће и Гацка, у току периода 1945-1992. године, условио је опадање броја сеоског становништва и његову концентрацију у административном центру (слика 2). Овај процес узроковао је просторно ширење централних насеља, али то није праћено адекватним развојем канализационог система.



Слика 2. Промјена броја становника у општини и насељу Гацко, током периода 1971-2001. године (Урбанистички завод Републике Српске, 2001)

Канализациони систем није успостављен на читавом урбаном простору. Употријебљене воде махом се диспонирају у индивидуалне септичке јаме, или се директно упуштају у корита повремених водотока и јаруга. Нема података о количини и физичко-хемијским карактеристикама ефлуената насеља и пољопривредних површина.

Проблем евакуације ефлуената привредних привредних предузећа се третира на сличан начин. Према Плану заштите животне средине у околини ТЕ Гацко (Енергопројект-Ентел ДД, 1997), санитарне отпадне воде и ефлуенти термоелектране директно се препумпају у ријеку Грачаницу.

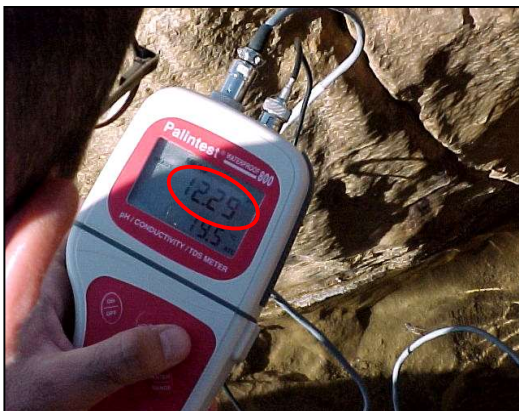
Највећу опасност за нарушавање квалитета вода у сливу Мушнице представља проблем депоновања пепела, који се јавио након пуштања у рад Термоелектране Гацко 1983. године. Иако је разматрање овога проблема текло упоредо са градњом термоелектране, стање на терену није усклађено са савременим стандардима заштите животне средине. Шљака и пепео термоелектране 10 година су одлагани на депонију у Дражљевоу, на око 6,5 km сјевероисточно од Гацка. У међувремену је утврђено да су дно и косине депоније постале водопропусне, због оштећења хидроизолационе фолије која их је облагала (Завод за водопривреду Сарајево, 1991). Иако су у међувремену предузете мјере за санацију депоније (Урбанистички завод Републике Српске, 2001), нема података о њиховој ефикасности.

Табела 1. Хемијска анализа пепела од угља из експлоатације (Електропривреда Републике Српске, 1999)

Компонента	Садржај (%)	Компонента	Садржај (%)
SiO ₂	8,48	SO ₃	8,63
Fe ₂ O ₃	3,40	P ₂ O ₅	0,19
Al ₂ O ₃	4,11	TiO ₂	0,25
CaO	72,85	Na ₂ O	0,05
MgO	1,85	K ₂ O	0,18

Пепео настао сагоријевањем угља из Гатачког басена представља хазардни материјал са доминантним садржајем CaO (табела 1). Понирањем атмосферских вода у тијело депоније „Дражљево“ ствара се филтрат загађен супстанцама из

пепела. Хемијском анализом од 06.10.2002. године утврђено је да његова рН вриједност достиже 12,29, а садржај растворених материја 1,44 g/l (слике 3 и 4).



Слика 3. Резултат мјерења рН вриједности филтрата депоније у Дражљеу



Слика 4. Талог излучен из филтрата

Други велики индустријски загађивач у сливу Требишњице представља Swisslion Индустрија алата Требиње. Према Вукадиновићевој (Vukadinović, 2003), из његових погона у Требишњицу отичу атмосферске воде, отпадне воде из одјела производње алата за одвијање, бушење и производњу посебних алата, као и санитарне отпадне воде (табела 2). Исти аутор наводи и проблем лошег одржавања система за сепарацију уља и воде и уља и метала, као и стихијско депоновање зауљене металне прашине и разних врста чврстог отпада у кругу фабрике.

Табела 2. Резултати физичко-хемијске анализе отпадних вода Swisslion Индустрија алата Требиње од 14.07.2011. године (ХЕТ, модификовано и допуњено)

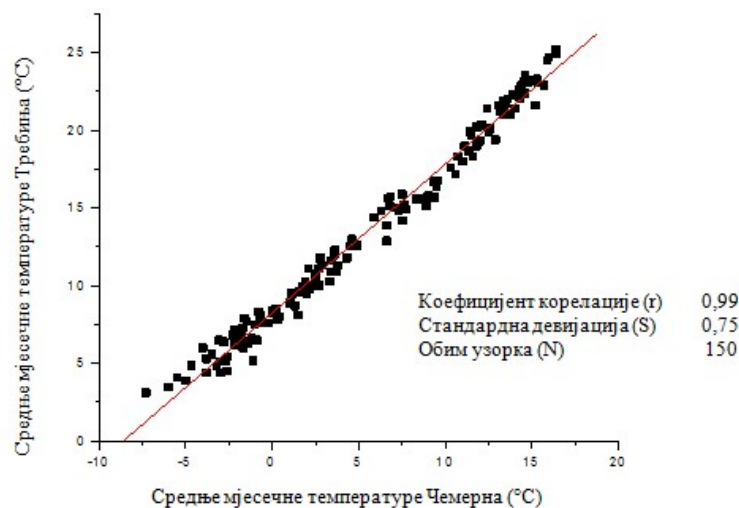
pH	Температура воде (°C)	Кондуктивност ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	УРМ	NH_4^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)
7,65	22,0	780	493	55,86	11
SO_4^{2-} (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	NO_2^- (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	BPK_5 (mg/l)	P (mg/l)
77,55	242,7	0,17	<2,22	156	<0,01

3.3. Клима

За потребе анализе климатских карактеристика слива Требишњице обрађено је више климатских елемената, и то: температура ваздуха, падавине, релативна влажност ваздуха и облачност. Периоди обраде наведених елемената углавном се међусобно разликују, зависно од расположивих података у хидрометеоролошким базама, и могућности њихове оцјене примјеном уобичајних статистичких метода. Температура ваздуха је обрађена за период 1961-2010. године, али су у обзир узети само подаци последње стандардне климатолошке нормале (1961-1990. године). Температуре су осматране на станицама у Гранчареву, Ластви, Љубомиру Требињу Тулима, Гацку и Чемерну, али су на већини евидентирани прекиди у раду.

Најдужи прекиди утврђени су на Тулима, 1961-1971. и 1977-2010. године, због чега је ова станица искључена из анализе температура ваздуха.

Оцјена недостајућих података за све станице извршена је уз помоћ резултата осматрања на станицама гдје нису евидентирани прекиди у раду. За период 1961-1977. године у ту сврху искоришћени су резултати осматрања метеоролошке станице на Чемерну. Коефицијент корелације средњих мјесечних температура ваздуха Чемерна и Требиња, Ластве, Гранчарева и Љубомира износи $r = 0,99$ (слика 5).



Слика 5. Однос средњих мјесечних температура ваздуха Чемерна и Требиња за период 1973-1988. године

Недостајући подаци средњих мјесечних температура ваздуха за период 1978-2010. године оцијењени су на основу резултата осматрања метеоролошке станице у Гранчареву. Погодност станице у Гранчареву за оцјену недостајућих података потврђена је високим коефицијентом корелације средњих мјесечних температура са станицама у Требињу ($r = 0,998$), Ластви ($r = 0,98$) и Љубомиру ($r = 0,995$).

Оцјена недостајућих података на метеоролошким станицама извршена је методом М. Милосављевића (1990), алгебарским додавањем разлика средњих мјесечних температура (Δt) потпуног низа и низа са искљученим подацима станице без прекида у мјерењу.

Падавине у сливу Требишњице обрађене су за период 1961-2010. године, на основу података са 21 станице из слива, и то: Горњи Грбеши, Гранчарево, Добромани-Жаково, Драчево, Ждријеловићи, Ластва, Љубомир, Мокро поље, Моско, Требиње, Тули, Убли-Богојевићи, Хум, Билећа, Плана, Фатница, Чемерно, Гацко, Меданићи, Автовац и Бахори.

За израду карте просторне расподјеле падавина, током периода посљедње стандардне климатолошке нормале, употријебљени су и резултати осматрања станица из сусједних сливова.

На свим поменутих станицама источне Херцеговине није било осматрања падавина до 1972. или 1973. године, изузимајући Гранчарево гдје најстарији подаци потичу из 1967. године. Изузетак су и Црквице доње са најкраћим периодом осматрања и првим подацима из 1988. године. Већина падавинских станица имала је континуирана осматрања до 1991. године и почетка ратних сукоба на простору Босне и Херцеговине. Тада је прекинуто прикупљање података, осим на падавинској станици у Гранчареву.

Послије рата у Босни и Херцеговини, режим осматрања падавина постепено је успостављен на половини од предратног броја станица.

Оцјена недостајућих података за наведене падавинске станице извршена је уз помоћ резултата осматрања у мјестима гдје нису евидентирани прекиди у раду. Избор најпогодније станице на основу које ће бити извршена оцјена обављен је методом регресије.

Недостајући подаци већине станица-Добромани-Жаково, Хум, Кијев До, Ластва, Љубомир, Мишљен, Мокро поље, Моско, Равно, Требимља, Убли-Богојевићи,

Ждријеловићи и Жабица доња оцијењени су за период 1961-1990. године на основу континуираних осматрања падавинске станице у Заградцима (општина Гацко). Оцјена података осталих 7 станица-Гранчарево, Драчево, Горњи Грбешци, Мириловићи, Требиње, Тули и Црквике доње извршена је на основу резултата осматрања падавинске станице на Степену (општина Гацко).

Недостајући подаци на падавинским станицама оцијењени су методом М. Милосављевића (1990), алгебарским додавањем количника мјесечних падавина потпуног низа и низа са искљученим подацима станице без прекида у мјерењу.

Истим методом оцијењени су подаци о броју дана са падавинама на метеоролошкој станици Гранчарево, и то за период 1961-1966. године, на основу континуираних резултата осматрања станице у Гацку.

Прекиди у раду метеоролошких станица, омогућили су обраду података о релативној влажности ваздуха и облачности само на метеоролошким станицама Гацку и Чемерну.

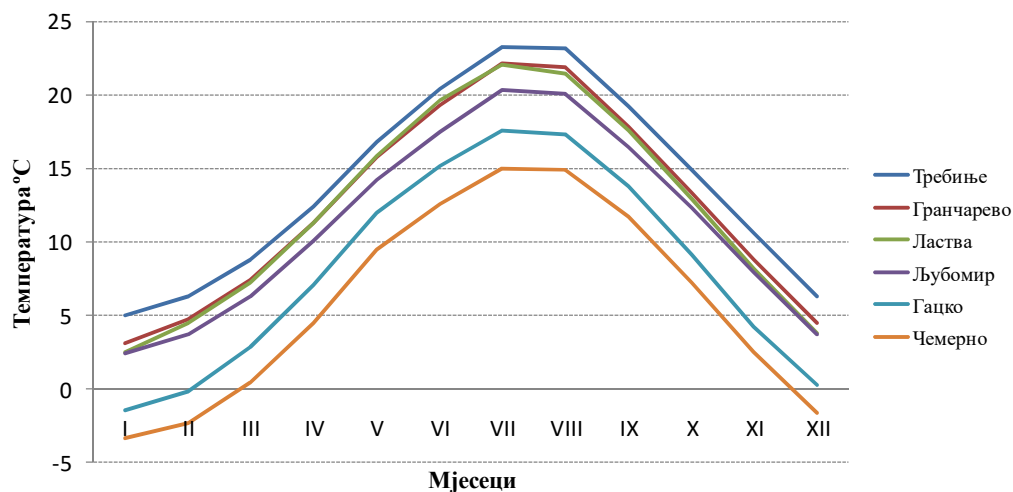
3.3.1. Температура ваздуха

Основне климатске карактеристике слива Требишњице одређене су атмосферском циркулацијом макро размјера, као и бројним локалним и регионалним факторима. Ово је простор сукобљавања субалпске климе, условљене планинским окружењем, и маритимних утицаја који продиру са југа. Посебан значај, нарочито за плувиометријски режим, има распоред поља високог и ниског атмосферског притиска изнад Европе и Атлантског океана.

Сразмјерно свом положају, поједина мјеста у сливу Требишњице имају неуједначену температуру ваздуха. Њена средња годишња вриједност за период 1961-1990. године у Требињу (276 m) износи $13,9^{\circ}\text{C}$, у Гранчареву (430 m) $12,5^{\circ}\text{C}$, Ластви (300 m) $12,2^{\circ}\text{C}$ у Љубомиру (538 m) $11,2^{\circ}\text{C}$, Гацку (940 m) $8,2^{\circ}\text{C}$ и Чемерну (1305 m) $5,9^{\circ}\text{C}$. Вертикални градијент средњих годишњих температура између Требиња и Љубомира је $0,97^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$.

Најхладнији мјесец је јануар, са средњим вриједностима током периода 1961-1990. године од $-3,3^{\circ}\text{C}$ на Чемерну до $5,0^{\circ}\text{C}$ у Требињу. Најтоплији је јул, са температурама између $15,0^{\circ}\text{C}$ на Чемерну и $23,2^{\circ}\text{C}$ у Требињу. Температуре

августа су незнатно ниже од јулских, што упућује на тенденцију закашњавања љета (слика 6).



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Требиње	5,0	6,3	8,8	12,4	16,8	20,4	23,2	23,1	19,2	14,9	10,6	6,3
Гранчарево	3,1	4,7	7,4	11,3	15,7	19,3	22,1	21,8	17,8	13,3	8,8	4,5
Ластва	2,5	4,5	7,2	11,3	15,8	19,6	22,0	21,4	17,5	12,9	8,2	3,8
Љубомир	2,4	3,7	6,3	10,1	14,2	17,5	20,3	20,0	16,4	12,3	7,9	3,7
Гацко	-1,4	-0,1	2,9	7,1	12,0	15,2	17,6	17,3	13,8	9,2	4,3	0,3
Чемерно	-3,3	-2,3	0,5	4,5	9,5	12,6	15,0	14,9	11,7	7,3	2,5	-1,6

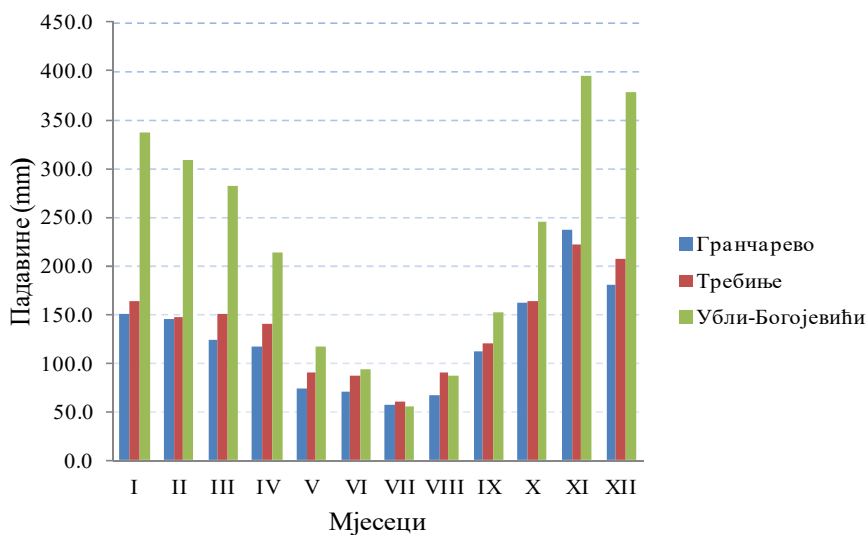
Слика 6. Годишњи ток средњих мјесечних температура ваздуха у сливу Требишњице за период 1961-1990.

Апсолутни минимум на свим станицама најчешће се јавља у јануару. Вриједност температуре ваздуха у Требињу износила је 30.11.1973, 01.12.1973. и 12.01.1985. године $-10,5^{\circ}\text{C}$, у Гранчареву 12.01.1985. године $-14,0^{\circ}\text{C}$, у Ластви истог дана $-16,0^{\circ}\text{C}$, на Љубомиру 01.12.1973. године $-18,0^{\circ}\text{C}$, на Чемерну 23.01.1963. године -22°C , а у Гацку 13.01.1985. године $-34,1^{\circ}\text{C}$. Вриједности апсолутних температурних минимума наведених мјеста последица су њиховог положаја и надморске висине. Апсолутни максимуми температура узроковани су загријавањем терена током љетних мјесеци и у Требињу достижу вриједност од $42,5^{\circ}\text{C}$ (24.08.2007. године), у Гранчареву $39,5^{\circ}\text{C}$ (13.07.1984. године), у Ластви $38,4^{\circ}\text{C}$ (06.07.1988. године), на Љубомиру $37,4^{\circ}\text{C}$ (13.07.1984. године), на Чемерну $30,8^{\circ}\text{C}$ и у Гацку $34,2^{\circ}\text{C}$.

3.3.2. Падавине

Количина падавина у појединим дијеловима слива Требишњице за период 1961-2010. године у просјеку износи од 1500 mm до 2700 mm, што се може сматрати позитивним обиљежјем. Оно што је негативно, представља њихов распоред током године, који је изразито сезонског карактера.

У периоду између октобра и марта овај простор се налази под утицајем серије циклона који се крећу дуж Јадрана путањом Vd, условљавајући нестабилне временске прилике. Тада се у сливу излучи више од 60 % годишњих падавина, што је главна одлика средоземног (маритимног) плувиометријског режима. Најинтензивнија циклонална активност је у новембру и децембру када се излучи мјесечни максимум падавина (слика 7). У овој дијелу године јављају се изразити дневни максимуми, од којих је највећи достигао вриједност од 270,4 mm на Хуму, 19.11.1985. године.



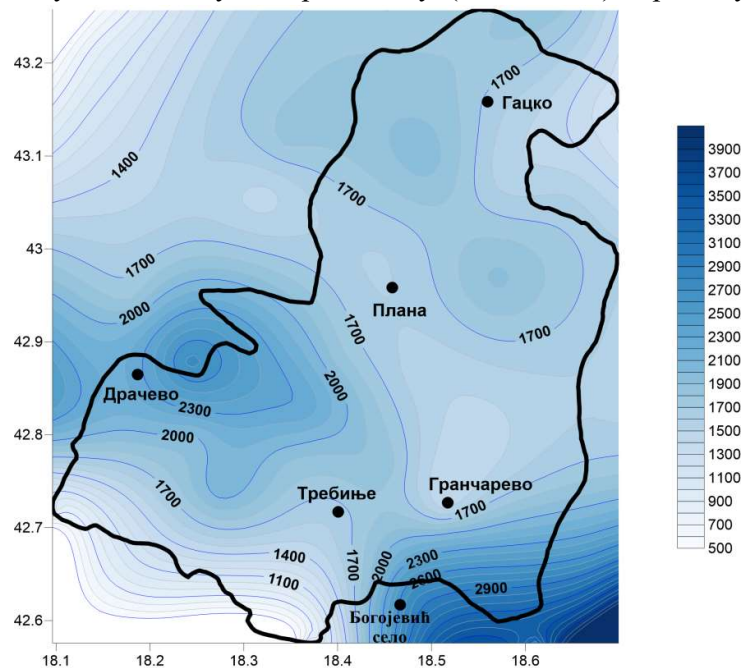
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Гранчарево	150	146	123	118	75	71	58	67	112	162	238	180
Требиње	163	147	149	140	91	88	61	91	121	163	222	207
Убли-Богојевићи	337	308	281	213	117	93	55	88	152	245	395	379

Слика 7. Годишњи ток средњих мјесечних количина падавина на одабраним станицама у сливу Требишњице за период 1961-1990. године

Сјевернији положај суптропског појаса ограничава продор циклона на проучавани простор између априла и септембра, условљавајући стабилизацију временских прилика и смањење количине падавина. Овај процес нарочито долази до изражаја у мјесецу јулу, који је регистрован као најсувљи. Дужег сушног периода ипак нема, што уз количину падавина која се излучи током године указује на висок степен измијењености средоземног климата.

Неравномјерна расподела падавина унутар слива у највећој мјери је последица модификаторских утицаја рељефа (Слика 8). Из тог разлога највеће вриједности овога климатског елемента забиљежене су на падинама планина које су изложене влажним ваздушним струјањима. Илустративни примјери су Драчево (2190,8 mm) и Добромани-Жаково (1979,7 mm) у подножју Бјелашнице, Ждријеловићи (2251,1 mm) у подножју Видуше и Убли-Богојевићи (2663,3 mm) на падинама Орјена. Мања надморска висина и неповољнији положај у односу на влажне вјетрове условили су мању количину падавина у Мокром пољу (1700,3 mm), Требињу (1642,9 mm) и

и Гранчареву (1499,0 mm). Удаљеност од мора резултира нешто мањом количином падавина у Гацку (1668,8 mm) и Чемерну (1936 mm), него што би се то могло очекивати с обзиром на надморску висину ових мјеста.

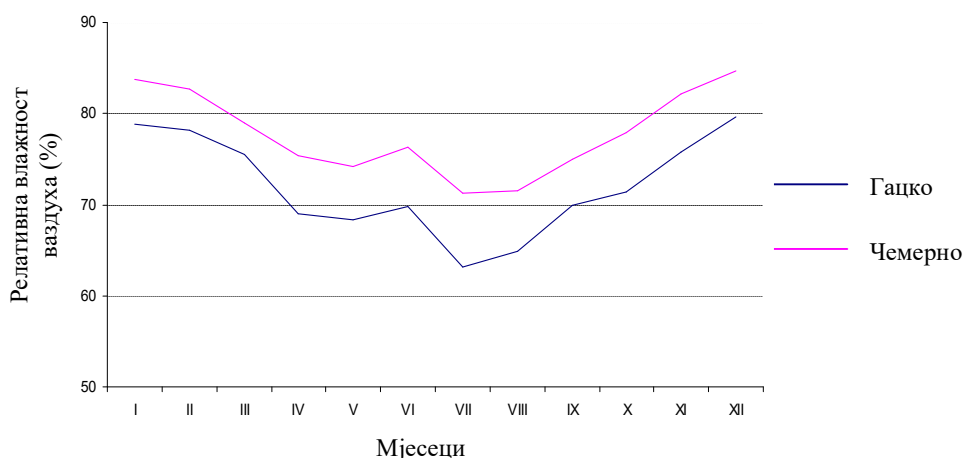


Слика 8. Распоред падавина у сливу Требишњице за период 1961-1990. године

3.3.3. Релативна влажност ваздуха и облачност

С обзиром на расположиве податке, средње мјесечне вриједности релативне влажности ваздуха и облачности, за период 1961-1990. године, било је могуће одредити само на станицама у Гацку и на Чемерну.

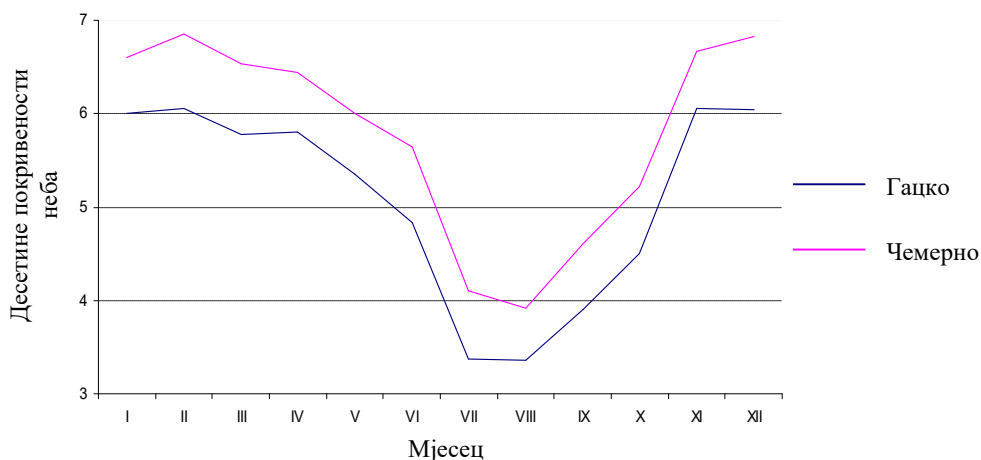
Релативна влажност ваздуха током наведеног периода има у Гацку вриједност од 72,1 %, а на Чемерну 77,8 %. Највећа је у децембру (Гацко 79,6 %, Чемерно 84,7 %) и постепено опада до јула када је њен износ најмањи (Гацко 63,1 %, Чемерно 71,2 %). Високе вриједности нарочито су изражене на хладнијем Чемерну, гдје у периоду од новембра до фебруара прелазе 80 %. Вриједности мање од 30 % могу се јавити у свим мјесецима, мада су чешће у топлијем дијелу године (слика 9).



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Гацко	78,8	78,2	75,5	69,1	68,3	69,9	63,1	64,9	69,9	71,4	75,8	79,6
Чемерно	83,8	82,7	79,0	75,3	74,1	76,3	71,2	71,5	75,0	77,9	82,2	84,7

Слика 9. Годишњи ток средњих мјесечних вриједности релативне влажности ваздуха у Гацку и на Чемерну за период 1961-1990. године

Облачност је климатски елемент чији годишњи ток одговара току релативне влажности ваздуха, а у супротном је односу са температуром. На проучаваном простору од јуна до октобра мања је од годишњег просјека, док је највећа у хладнијој половини године са максимумом у Гацку од 6,1/10 (новембар и фебруар) и на Чемерну 6,9/10 покривености неба (фебруар). Средња вриједност облачности износи у Гацку 5,1/10 покривености неба, док је на Чемерну већа и достиже 5,8/10 (слика 10).



	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Гацко	6,0	6,1	5,8	5,8	5,4	4,8	3,4	3,4	3,9	4,5	6,1	6,0
Чемерно	6,6	6,9	6,5	6,4	6,0	5,6	4,1	3,9	4,6	5,2	6,7	6,8

Слика 10. Годишњи ток средњих мјесечних вриједности облачности у Гацку и на Чемерно за период 1961 – 1990. године

3.4. Хидрографске и хидролошке карактеристике терена

Појава површинских токова у сливу Требишњице везана је за специфичне геолошке услове, првенствено контакт подземних вода са хидрогеолошким изолаторима доломитом и флишом, или за хидротехничке захвате.

Требишњица

Све до шездесетих година XX вијека, ријека Требишњица била је највећа понорница у Европи а можда и у свијету. Сложен систем међусобно повезаних ријечних токова, укупне дужине 326 km, пружао се од извора Добра вода на Чемерно до ушћа Дубровачке ријеке у Јадранско море и ушћа Крупе у Неретву. На том путу, највећа европска понорница текла је наизмјенично понорући и извирући, тако да је локално становништво, не увиђајући везу, сваком њеном изданку давао посебно име.

Дио тока од Дobre воде до језера Клиње носи назив Врба, а од овога мјеста до понора у Гатачком пољу, Мушница. Подземни ток Мушница пробија се кроз

масив планине Бабе и извире из Вилине пећине у Церничком пољу под називом Кључка ријека. Кључка ријека површински отиче током дужине од око 300 m и нестаје у понору на другој страни Церничког поља. Након подземног тока од око 14 km, вода се појављује на повременим врелима Обод и Баба Јама, у Фатничком пољу. Ова вода формира кратак површински ток који се највећим дијелом губи у понору Пасмици, на јужном ободу поља. Подземни ток отиче кроз високу крашку зараван и избија на врелима Требишњице, сада потопљеним акумулацијом Билећа.

Под врелима Требишњице подразумејева се изворишна зона коју чине Дејанова пећина (327 m н.в.), Никшићка врела (325 m н.в.) и нешто удаљеније повремено врело Чепелица (324 m н.в.). Од изворишне зоне дужина Требишњице износи око 90 km, од чега је, до почетка изградње вишенамјенског хидросистема, 62 km представљао периодични ток, активан само у влажнијем дијелу године (слика. 1). У свом горњем дијелу, водоток Требишњице није имао губитака подземним отицањем до еставеле у Горици, удаљеној око 540 m узводно од преградног профила „Горица“. Узрок томе је доминација вододржљивих седиментата, посебно тријаских доломита у језгру Ластванске антиклинале. Низводно од Горице, од Требиња до Дражин дола, дио тока се одваја од главног корита и формира Придворачки крак који се низводно поново спаја са главним током. И на главном току и Придворачком краку регистровано је више понорских и еставелских зона у којима се губе значајне количине воде.

Постојање бројних понора и еставела главни је фактор пресушивања корита Требишњице низводно од Дражин дола, у периоду од маја до октобра. Због тога је од Дражин дола егзистирао периодични ријечни ток, дужине око 60 km, који се завршавао у понору Пониква, код Хутова. Понор Пониква представља посљедњу тачку тока Требишњице.

Водни дефицит током сушног периода отежавао је живот људи и лимитирао развој пољопривреде која је посебно велике губитке трпила у Поповом пољу. Тако је становништво Поповог поља имало потешкоћа у обезбјеђивању воде за пиће, док за наводњавање није било никаквих услова. Према Милановићу (Милановић, 1979), ниво издани у Источној Херцеговини током сушног периода

обично се спушта на дубину од 60 до 100 m, а честе су и зоне са нивоом подземних вода и преко 200 m испод површине.

Сасвим другачију слику пружала је долина Требишњице у влажнијем дијелу године, од новембра до априла. Велике количине падавина за кратко вријеме повећавале су протицај ријеке, тако да се њен ток продужавао до крајњих понора у Поповом пољу. Према Милановићу (Милановић, 1979), протицај Требишњице прије изградње бране Гранчарево достигао је на профилу Горица вриједност од $940 \text{ m}^3/\text{s}$, док је у Доброманима у више наврата премашивао $1000 \text{ m}^3/\text{s}$. Исти аутор наводи да је највећи протицај Требишњица имала низводно од Равног, након што прими воде еставелске зоне Драчево-Струјићи. Ту је његова вриједност достигала $1400 \text{ m}^3/\text{s}$, што значајно превазилази капацитет свих понора Поповог поља.

Немогућност понора у Поповом пољу да прихвате атмосферске воде, као и оне које су дотицале коритом Требишњице или од бројних извора и еставела, доводило је до катастрофалних поплава. Ове поплаве су у природним условима, прије изградње „Хидросистема Требишњица“, у најнижем дијелу поља достигале висину до 40 m. Позивајући се на прорачуне Гролера, Цвијић (Цвијић, 1895) износи да је запремина акумулиране воде у Поповом пољу 1883. године износила 356,5 милиона m^3 . Цвијић наглашава да је њено отицање кроз поноре трајало 56 дана, односно у секунди 72 m^3 . Рачуна се да се при максимални поплавама у пољу акумулирала скоро три пута већа количина од наведене, тј. око једна милијарда m^3 .

Према Милановићу (Милановић, 1979), у периоду од 1923. до 1940. године Попово поље било је просјечно под водом 253 дана годишње, са максимално поплављеном површином од 7500 хектара. П. Милановић истиче да су најдуже поплаве забиљежене 1915. године – 303 дана и 1937. када је поље било под водом 271 дан. Најкраће плавлeње забиљежено је 1930. године и трајало је 204 дана.

Преурањени поводањ често је доводио до уништења љетине, а дуже задржавање воде у пољу онемогућавало је правовремену сјетву. Сличне тешкоће, мада не толико изражене, оптерећивале су и становништво Требињског поља, Шуме и Луга.

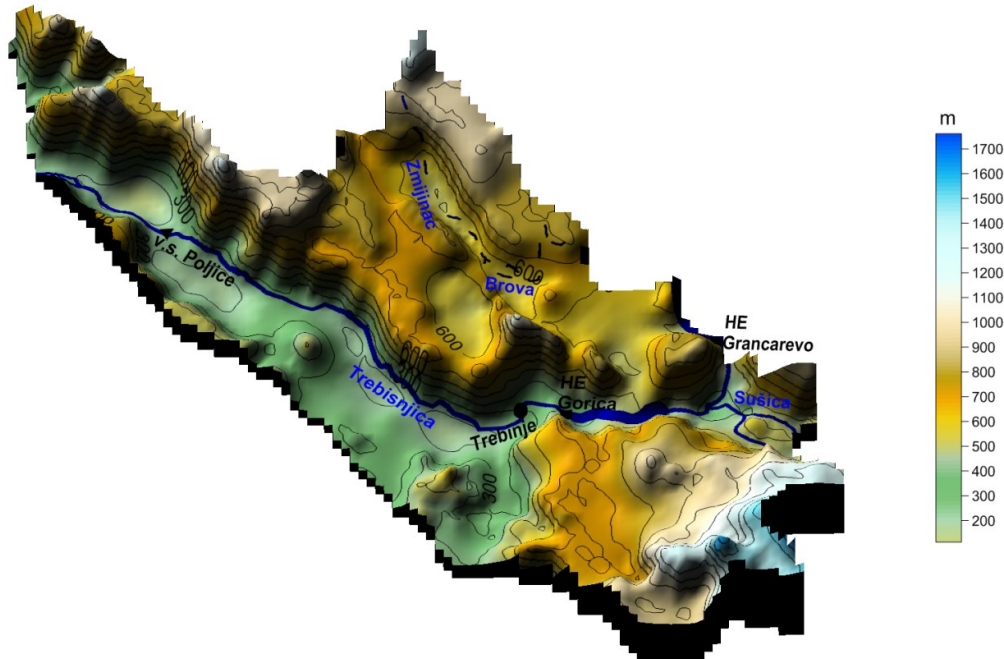
Неповољан природни режим вода Требишњице захтијевао је изградњу регионалног водoprивредног система којим би се подвргао контроли укупни

хидропотенцијал Источне Херцеговине. Као и у свим случајевима драстичног утицаја човјека на природу и овдје је било неопходно наћи равнотежу између потребе за развојем и очувања битних природних карактеристика региона. Те претпоставке биле су основа за формирање концепције „Хидросистема Требишњица“.

Истраживања и студије за овај типични крашки регион почела су 50-их и 60-их година XX вијека, и указала су да постоје могућности вишенамјенског коришћења вода, као најзначајнијег природног ресурса на овоме простору. Концепција коришћења вода за производњу хидроенергије, наводњавање обрадивих површина и снабдијевање становништва и индустрије на ширем простору слива Требишњице, усвојена је водопривредном основом 1958. године, а новелирана 1967. године. Суштина ове концепције састоји се у акумулирању дијела вода у периоду интензивних падавина због њиховог вишенамјенског коришћења током читаве године. У том циљу предвиђена је изградња 7 хидроелектрана са 5 акумулација, од чега на простору општине Требиње двије хидроелектране, које су већ завршене.

Прва од планираних хидроелектрана изграђена је 1968. године у Гранчареву, 17 km узводно од Требиња. Користи воде вјештачке акумулације Билећког језера, укупне запремине 1280 милиона m³ и 1100 милиона m³ корисне запремине, уз денивелацију од 52 m. Према Милановићу (Милановић, 2006), акумулација је формирана иза лучне бране Гранчарево, констуктивне висине 123 m и дужине у круни 439,3 m.

Друга хидроелектрана изграђена је у Горици, 3 km сјеверно од Требиња, 1981. године. Подигнута је уз гравитациону брану Горица, висине 33 m, која постоји још од 1965. године, са првобитном функцијом дневног изравнавања вода за ХЕ Дубровник. Према Милановићу (Милановић, 2006), види се да је иза бране формирана акумулација дужина 15 km, укупне запремине 15,6 милиона m³ и корисне запремине 9,3 милиона m³ (слике 1 и 11).



Слика 11. Уопштени приказ доњег дијела слива Требишњице

Наведене хидроелектране, мијењајући природни режим Требишњице, створиле су низ повољних ефеката за живот у њеној долини. Инсталисана снага ХЕ Гранчарево износи 180 MW, а просјечна годишња производња електричне енергије 571 GWh. ХЕ Горица има мањи енергетски значај, са 8 MW инсталисане снаге и 22 GWh годишње производње електричне енергије. Количина воде у акумулацијама омогућава одржавање просјечног годишњег природног протицаја Требишњице, који за период 1946-1985. године износи на профили Гранчарево $70,9 \text{ m}^3/\text{s}$, а на профили Горица $82,9 \text{ m}^3/\text{s}$ (Милићевић, Јарић, 1995). Осим наведеног, брана Горица омогућава дневно изравнавање вода које испушта узводна хидроелектрана Гранчарево, преузима велике воде Сушице, и скреће дио тока у тунел дужине 16 570 m који води до морске обале у Плату, гдје је лоцирано подземно постројење ХЕ Дубровник.

Низводно од хидроелектрана Гранчарево и Горица, већим дијелом бетонирано корито Требишњице омогућава њено отицање током читаве године кроз општину Требиње, наводњавање пољопривредног земљишта, рад ПХЕ Чапљина, као и задовољавање осталих потреба за водом. Према Микулецу (Микулец, 1964), изградња ових хидроелектрана, заједно са радовима планираним у будућности на систему Горњих хоризоната Требишњице, представља подухват који је најрентабилнији од свих који се граде или ће се градити на овим просторима.

Сушица

Сушица је водоток развијен на тријаским доломитима, са површином слива од око 485 km². Изворе из пећине у селу Вучија и након кратког тока прима веће притоке Заслапницу и Кунски поток. Мање притоке Сушице су Требољ, Миротињ, Јазина и периодични ток Шаник. Од најудаљенијег крака ријечног система Сушице, извора Заслапнице, до ушћа у компензациони базен „Горица“ код Јазине, дужина водотока износи око 12 km. Према Милановићу (Милановић, 2006), Сушица је бујични ток са великим варијацијама протицаја, од 0,2 m³/s до преко 150 m³/s (слика 2).

Брова и Змијинац

Брова и Змијинац су кратки, периодски токови са извориштима на ободу Љубомирског поља. Њихова појава условљена је контактом кречњака и доломита. Према Милановићу (Милановић, 2006), Бровом у Љубомирско поље дотиче око 0,12 m³/s, а укупни доток у поље се процјењује на 1,0 m³/s. Значајне варијације протицаја као и велике количине пролувијалног наноса сталоженог у пољу, упућују да Брова и Змијинац припадају категорији бујичарских токова (слика 11).

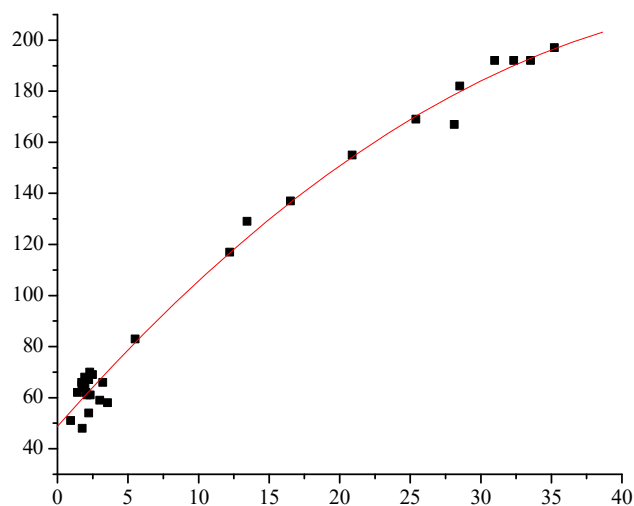
Мушница

Мушницу формирају токови који се јављају на сјевероисточном и источном дијелу Гатачког поља, на контакту површи Поникве и ободних планинских вијенаца. карактерише је комплексан водни режим, са два максимума и два минимума средњих мјесечних протицаја током године. Посљедица тога је флукуација протицаја у сливу која се на профилу Срђевићи у периоду 1961-1990. године одвијала око средње вриједности од 8,02 m³/s (Вањак, Nikolić, 2012).

Изучавање режима токова у сливу Требишњице захтијевало је формирање великог броја водомјерних станица. Упркос њиховом значају, евидентни су чести прекиди осматрања водостаја, или непоузданост података условљен промјенама ријечног профила. На појединим станицама вршена су осматрања протицаја, што је уз податке о водостају омогућило конструисање криве протицаја (табела 3, слика 12 и табела 4. слика 13).

Табела 3. Подаци за конструкцију криве протицаја Требишњице на в.с. Пољице (ХЕТ)

Број	Датум	Н (cm)	Q (m ³ /s)
1.	17.08.1999.	69	2,48
2.	18.08.1999.	68	1,93
3.	19.08.1999.	66	1,73
4.	10.09.1999.	64	1,95
5.	11.05.2000.	67	2,23
6.	22.05.2001.	51	0,95
7.	26.07.2001.	62	1,43
8.	24.08.2001.	65	1,75
9.	27.03.2003.	61	2,11
10.	04.04.2003.	62	2,03
11.	07.10.2003.	70	2,3
12.	27.08.2006.	117	12,21
13.	28.08.2006.	66	3,22
14.	24.09.2006.	192	30,99
15.	24.09.2006.	182	28,51
16.	25.09.2006.	169	25,41
17.	25.09.2006.	155	20,89
18.	26.09.2006.	137	16,52
19.	26.09.2006.	129	13,44
20.	27.12.2006.	83	5,51
21.	11.07.2007.	192	32,33
22.	03.04.2008.	61	2,33
23.	26.06.2008.	197	35,21
24.	03.10.2008.	192	33,52
25.	18.03.2009.	167	28,12
26.	13.05.2009.	48	1,76
27.	26.08.2009.	58	3,56
28.	24.08.2010.	59	3,01
29.	13.05.2011.	54	2,22

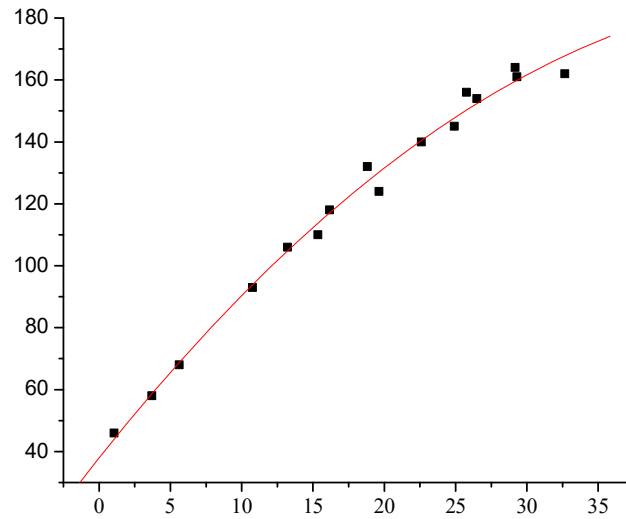


$$Q = -1,817 + 0,01043H + 8,8783E - 4H^2$$

Слика 12. Крива протицаја Требишњице на в.с. Пољице за период 1999-2011.године и дијапазон водостаја $H = 48 - 192 \text{ cm}$

Табела 4. Подаци за конструкцију криве протицаја Требишњице на в.с. Равно (ХЕТ)

Број	Датум	H (cm)	Q (m ³ /s)
1.	26.07.2001.	46	1,06
2.	25.08.2006.	156	25,77
3.	25.08.2006.	140	22,61
4.	26.08.2006.	124	19,63
5.	26.08.2006.	110	15,35
6.	27.08.2006.	93	10,77
7.	28.08.2006.	58	3,7
8.	24.09.2006.	164	29,18
9.	24.09.2006.	154	26,5
10.	25.09.2006.	145	24,91
11.	25.09.2006.	132	18,81
12.	26.09.2006.	118	16,17
13.	26.09.2006.	106	13,22
14.	06.11.2006.	162	32,66
15.	27.12.2006.	68	5,62
16.	11.07.2007.	161	29,31

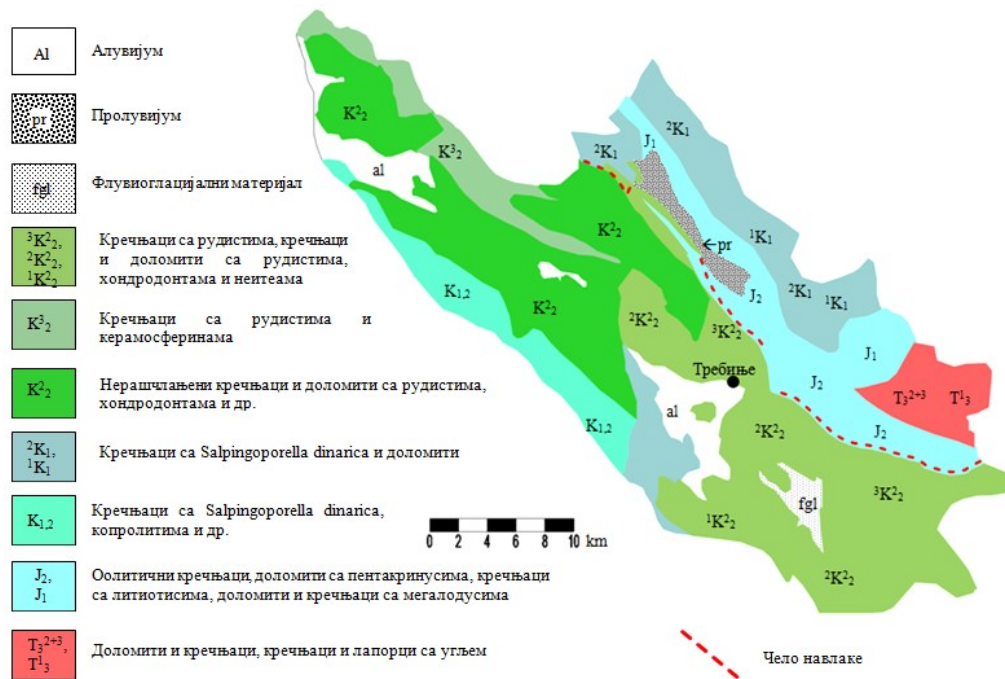


$$Q = -4,38209 + 0,09497H + 7,07211E - 4H^2$$

Слика 13. Крива протицаја Требишњице на в.с. Равно за период 2001-2007. године и дијапазон водостаја $H = 46 - 164$ cm

3.5. Геолошка грађа терена

Територија коју захвата слив Требишњице представља дио мезозојског и кенозојског комплекса који сачињава спољне Динариде, настао у миогеосинклиналном простору велике медитеранске геосинклинале (слике 14. и 15). Главна карактеристика овог дијела геосинклинале је мирна седиментација у плићим дијеловима неритске зоне, у којој је с времена на вријеме долазило до незнатних продубљивања (Нативић, 1970).



Слика 14. Прегледна геолошка карта доњег дијела слива Требишњице (Натевих, 1970, Марковић, 1975, модификовано)

3.5.1. Литостратиграфске јединице

Тријас (Т)

Најстарије стијене у сливу чине седименти горњег тријаса, заступљени на малом простору у околини Ластве, Гранчарева, Автовца, Самобора и западним падинама Капић планине. У оквиру горњег тријаса овдје је могуће издвојити карнијски и норички кат.

Карнијски кат (Т₃¹) је констатован на лијевој обали Јазине и представљен је малим изданцима танкоплочастих кречњака, доломита и рјеђе лапораца. Кречњаци су дијелом кристаласти, а дијелом лапоровити са претежно тракастом текстуром и садржајем СаСО₃ већим од 90 % уз мјестимичну појаву битумија. Доломит је сив, ситнокристаласт са максималним садржајем СаМg(СО₃)₂ од 93 %. Најмање заступљени литолошки члан ове серије су лапорци са угљем који су непримјетни на површини терена (Натевих, 1970).

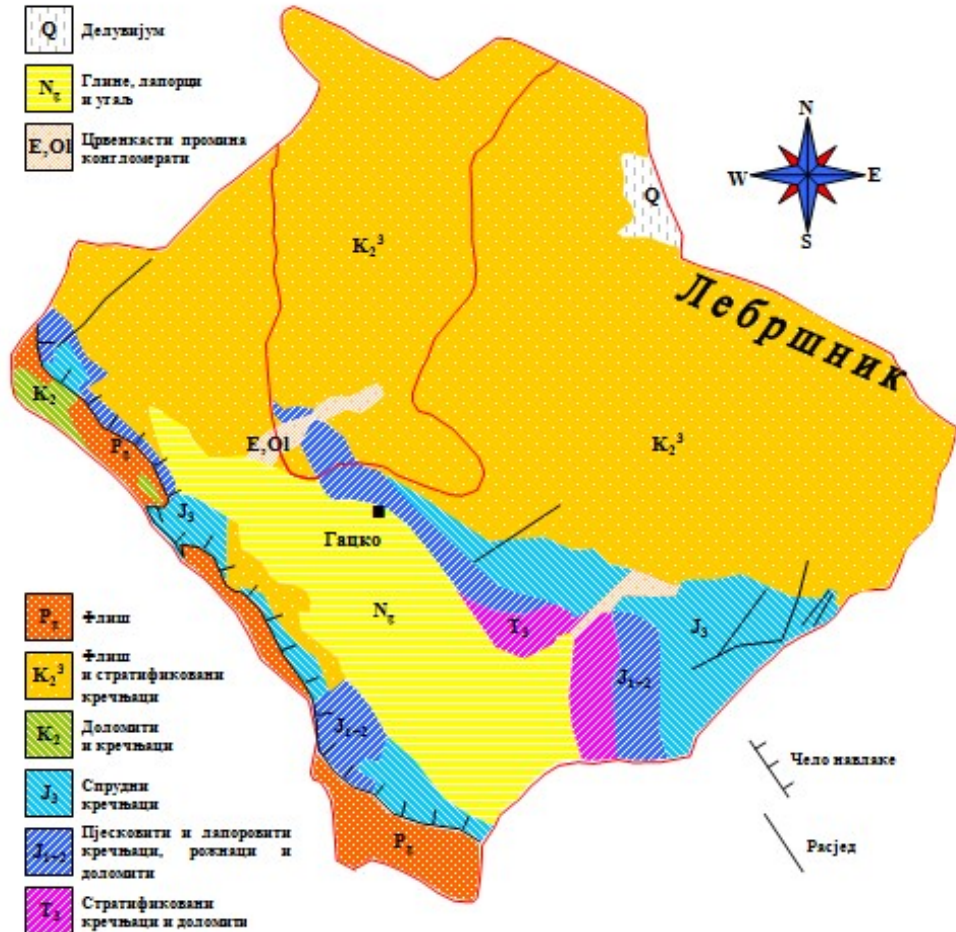
Норички и ретски кат (T^{2+3}_3) изграђују масивни, рјеђе банковити а врло ријетко слојевити доломити, констатовани у најдубље откривеним дијеловима антиклинале Ластва, смјештени конкордантно преко карнијских седимената. Ријетко се среће доломитични кречњак (Милановић, 2006).

На простору Гатачког поља, творевине горњег тријаса су представљене слабостратификованим сивим доломитима и банковитим бјеличастим и жућкастим псеудоолитичним кречњацима. Горњетријаски седименти заступљени су и на западу, у широј околини Градине. Развијени су у фазији масивних, рјеђе банковитих и слојевитих доломита. Мјестимично се јављају доломитични кречњаци, као и партије чистих кречњака (Мирковић, 1974).

Јура (J)

У грађи слива Требишњице седименти јурске старости имају значајно распрострањење. Откривене су на већем простору око Глумине (велика окука Требишњице-манастир Косијерево-Арсланагића мост), одакле се једним појасом простире ка сјеверозападу. Мања партија кречњака јуре издвојена је око Љубова и на простору Орјена.

Доња јура-лијас (J_1) представљена је доломитима и кречњацима претежно у рејону Гранчарева-Требишњице и Ораховца. Доломити се лако распадају, а структура им је фино кристаласта. Кречњаци су микрокристаласти са високим садржајем $CaCO_3$ (99 %), и свијетлосмеђе су боје (Нативић, 1970).



Слика 15. Прегледна геолошка карта слива Мушнице (Мирковић, 1974, Мојићевић, Лаушевић, 1965, модификовано)

Средња јура-догер (J₂) је издвојена у свим областима гдје је распрострањена доња јура. Представљена је кречњацима, најчешће грудвастим, псеудоолитичним, са великом количином СаСО₃. Горња јура-малм (J₃) издвојена у антиклинали Ластва на потезу Парешке стране (лијева обала Требишњице)-Дубочани-Будоши-било Видуше-Кртиње. У атару Орашја и у језгру антиклинале Љубово издвојена је мања партија кречњака који припадају завршним дијеловима јуре (Нативић, 1970).

У непосредној околини Гатачког поља, седименти горње јуре (J_3) имају највеће распрострањење. Откривени су на Степену, на источним и југоисточним падинама Бјелашнице, на јужном ободу Гатачког поља, у околини Гацка и на Капић планини. На овом простору горња јура је развијена у фацији зоогеноспрудних и стратификованих кречњака. Доломити се јављају врло ријетко у танким слојевима или сочивима (Мирковић, 1974).

Креда (К)

Творевине креде већином изграђују слив Требишњице. Јављају се у фацији кречњака и, сјеверније, у фацији флиша.

Доња креда (K_1) је откривена на већем простору од горње јуре. Представљена је кречњацима и доломитима различите слојевитости. У антиклинали Љубово откривена је на мањем простору између ријеке Требишњице, манастира Дужи и Орашја, као и у језгру секундарне антиклинале Леотар, непосредно код Требиња. Доња креда је утврђена и на простору Орјена, али ју је ту тешко одвојити од горње јуре.

Валендин-барем (1K_1) се на територији општине Требиње среће у области антиклинала Ластве и Љубова, гдје је представљен масивним, рјеђе банковитим доломитом. Апт-алб (2K_1) је представљен серијом танкопличастих и слојевитих кречњака са рјеђим прослојцима доломита, откривених у области антиклинала Ластве и Љубова. Апт-ценоман ($K_{1,2}$) је издвојен у оквиру антиклинале Громаче. Дијеловима те антиклинале припада и област од Хума и Пољица до Доњих Грмљана гдје је прекривена квартарним покривачем Поповог поља (Нативић, 1970).

У сјеверним дијеловима слива, седименти доње креде (K_1) заступљени су на крајње источним (Ковијоц) и крајње западним дијеловима (уски појас Луковица и Бјелшнице). Представљени су углавном кречњацима, који конкордантно леже преко слојева горње јуре (Мирковић, 1974).

Горња креда (K_2) и по површини коју покрива и по дебљини (више од 1500 m), заузима доминантно мјесто у односу на остале седиментне творевине. Јавља се у фацији кречњака и фацији флиша.

Ценоман (K^1_2) је издвојен у предјелу Дражин до-Љубово, по падинама Леотара и Облог брда (антиклинала Љубово). У широкој зони опасује кречњаке доње креде у антиклинали Ластва, почев од Требишњице на истоку, преко Рогошине до Видуше, Радимље и Меке Груде на западу. Представљен је у нижим дијеловима доломитима са рјеђим прослојцима кречњака, а у вишим дијеловима чистим слојевитим кречњацима (Натевих, 1970).

У рејону Коњско-Убли, ценоман је представљен плочастим кречњацима са прослојцима доломита (Марковић, 1975).

Турон (K^2_2), представљен кречњацима и доломитима, заузима доминантно мјесто међу свим творевинама заступљеним у јужном дијелу слива. Доњи турон ($^1K^2_2$) представљен је смеђим плочастим кречњацима у смјени са сивим до свијетлосмеђим доломитима, и то на простору малог Тисца и у рејону Стрелиште-Подгљивље. Средњи турон ($^2K^2_2$) је представљен кречњацима и доломитима у дијеловима Поповог поља (Требиња, Мокрог поља, Турмената и сјевероисточним дијеловима рејона Стравче-Пољица. Горњи турон ($^3K^2_2$) је састављен од дебелоуслојених, банковитих или масивних кречњака. Терени изграђени од ових кречњака представљају најјаче карстификоване области у овом дијелу спољних Динарида: гребен Леотара и Турјака до Свињске главице, Крушевице и Љубињског поља, затим гребени и падине планине Бјелашнице и предио Рапти-Страч. Сенон (K^3_2) је откривен у изолованим областима сјеверно од Пољица, у области Коњског и на Бјелашници у Руђин долу (Натевих, 1965).

У околини Билеће, седименти сенона се простиру у подножју Ситнице, између Плана и Фатничког поља и око Селишта. Представљени су чистим кречњацима, танко услојеним у нижим дијеловима, до слојева дебљине од 1 метра у вишим дијеловима (Мојићевић, Лаушевић, 1965).

У сјеверним дијеловима слива, седименти ценомана и турона (K_2^{1+2}) откривени су на јужним падинама Капић планине. Представљени су изломљеним и карстификованим бјеличастим микрокристаластим и детритичним кречњацима. Сенонске творевине (K_2^3) заузимају значајно мјесто у геолошкој грађи слива Мушнице. Представљају продужетак кластичних седимената зоне дурмиторског флиша Црне Горе. Заступљени су на простору Поникава, Лебршника и Живња у виду појаса широког 5-15 km и правца пружања сјеверозапад-југоисток.

Најраспрострањеније су банковите и слојевите кречњачке брече дебљине између 0,5 и 10 m. Преко њих леже пјесковити кречњаци и калкарени сиве, мркосиве и жућкасте боје. Утврђено је да пјесковити кречњаци постепено прелазе у плочасте сиве пјесковите лапорце, а ови у сивозелене плочасте лапорце. Уску зону између Грачанице и Липника изграђују базалне кречњачке брече и конгломерати. Лебршник, Кук, Живањ, Рјеглав и Вучево поље изграђују претежно карбонатни седименти. Идентификовани су крупнозрни кречњачки конгломерати и брече лапоровито–глиновитог везива, лапоровити кречњаци и лапорци са муглама и прослојцима рожнаца. Све одлике правог флиша показују само седименти заступљени на сјеверним и сјевероисточним падинама Лебршника и Живња. Ту су издвојени микроконгломерати, грауваке, алевролити и лапорци. (Мирковић, 1974).

Палеоген (Pg)

У оквиру палеогених творевина, у Требињу се могу издвојити само алвеолинско-нумулитски кречњаци у ободном дијелу према Љубињској општини (јужно од Бјелошевог дола и Мишљена). Представљени су органогено детритичним слојевима и банковитим кречњацима, понекад са појавама рожначких мугли. На дну крашких поља јављају се и седименти еоценог флиша (Нативић, 1970).

На ширем простору Билеће, јужно до Звијерине, палеоген је представљен смеђим, жућкастим, лапоровитим и микро-грудвастим кречњаком (Мојићевић, Лаушевић, 1965).

У сјеверном дијелу слива, палеогене творевине се јављају у виду зоне ширине 1–3 km, која се простире правцем сјеверозапад–југоисток. Откривене су на потезу од Крстца до Куле Фазлагиха, а мање изоловане партије заступљене су на Липнику, Грачаници и сјевероисточно од Надинића. Најстарије творевине су горњокредно-палеогене старости. Представљене су крупнозрним кречњачким бречама и конгломератима дебљине између 5 и 20 m. Палеоцен и еоцен су развијени у флишној и кречњачкој фацији. „Седименти еоценог флиша представљени су крупнозрним и ситнозрним пјешчарима, затим финим зеленим шкриљцима и конгломератима. Кречњачка фација еоцена представљена је танкослојевитим нумулитичним кречњацима“ (Петровић, 1959).

Промина конгломерати откривени су у атару Грачанице, Липника, Степена и Наданића. Изграђени су од заобљених и полузаобљених валутака микробреча, кречњака, рожнаца, лапораца и пјешчара (Мирковић, 1974).

Неоген (Ng)

Неогене творевине су развијене у Гатачком пољу, на површини од око 40 km². Представљене су језерским седиментима који леже преко наслага горњег тријаса, јуре, креде и палеогена. На површини су прекривене алувијалним наносима. Најнижи пакет седимената неогене серије Гатачког поља чине базални конгломерати. Слиједе шљункови и пијескови, који навише прелазе у глине, глиновите лапорце и тањи слој угља. Преко ових седимената лежи пакет глиновитих, пјесковитих и кречних лапора са слојем нечистог угља дебљине 5 – 17 m. Најбоље је испитан главни угљени слој. Утврђено је да га чине чисте угљене материје, просјечне дебљине 9-24 m (Марковић, 1974).

Квартар (Q)

Творевине квартара су веома развијене на југу слива Требишњице. Представљене су моренским материјалом, лимногласијалним седиментима, флувиогласијалним наносима, црвеницом, пролувијалним, алувијалним и делувиијалним наносима.

Морене су настале као продукт гласијације за вријеме плеистоцена. Састоје се од кречњачких блокова, шљункова и пијескова. Прекривају велики дио Коњског и достижу дебљину до 100 метара (Нативић, 1970).

Лимногласијални седименти испуњавају увалу код села Граба, Дубраве и Коњско и простор Горњег поља. Седименти су представљени ситнозрним и крупнозрним пијесковима и у мањој мјери шљунковима. Највећим дијелом су продукти ријечних наноса који су нанешени у зајезерене увале (Марковић, 1975).

Флувиогласијални нанос издвојен је у ували код Граба и Дубраве, гдје у виду велике плавине лежи преко језерских седимената са којима је дјелимично у седиментној вези. Цвијић (1924) сматра да је плавина формирана радом ријеке која је долазила са Орјена потичући од вирмских ледника.

Црвеница испуњава мање увале и вртаче. Дебљина јој је веома промјењљива

Алувијум се јавља у долини Требишњице и на широком простору Мокрог и Поповог поља, Фатничког поља и Билећког језера. У Требињском и Мокром пољу је заступљен крупнији материјал (шљунак, рјеђе пијесак) унутар којих се јавља неправилно преслојавање пјесковите глине.

Квартарне творевине су неравномјерно распрострањене у сливу Мушнице. Представљене су алувијалним и делувијалним наносом и моренским материјалом.

3.5.2. Тектонске карактеристике

За разлику од монотоног литолошког састава, слив Требишњице карактеришу сложени тектонски односи. Према Милановићу (2006), елементи склопа овог простора су подморски дисконтинуитет приближно паралелан са морском обалом, као и дисконтинуитети лонгитудиналног правца, који су јасно уочљиви на сателитским снимцима и потврђени геолошким картирањем. Најзначајнији међу њима су чело навлаке „Високог крша“, и тектонске линије Грахово-Љубомир-Столац до Неретве, узводно од ушћа Брегаве; Плана-Фатница-Дабарско поље, Буна и Пусто поље-Срђевићи-Градина-Залом-Бијења, које читав регион дијеле на више блокова динарског правца пружања.

Исти аутор истиче да тектонски мозаик слива Требишњице, али и шире приморске регије, граде структуре навлачења, краљуштања и локалног борања, и то све укомпоновано у јединице крупних форми које чине блокове велике дужине и динарског правца пружања.

Анализирајући дефинисане дисконтинуитете, Милановић издваја пет регионалних структурних блокова, и то:

1. блок пара-аутохтона,
2. структурни блок чела навлаке „Високог крша“,
3. ластвански структурни блок,
4. структуру Вележ-Мека Груда и
5. структуру Заломке.

У низу локалних антиклиналних форми унутар ових структурних блокова, као што су антиклинала Громаче, Доброг дола, Љубова, Бјеласице и Заломке, Милановић посебно издваја Ластванску антиклиналу, због њеног регионалног хидрогеолошког значаја. Он истиче да њу чине раскинута полегла бора која је

дјелимично навучена преко сусједне, југозападне тектонске јединице дуж Љубомирске дислокације. Наглашава да њено језгро граде тријаски доломити хектометарске дебљине.

Од трансверзалних расједа, Милановић истиче Зубачки и Сливнички, због њиховог регионалног значаја. Наводи да се ради о широкој расједној зони дужине више од 20 km, која се протеже западним ободом Орјена, од Молунта, преко Дубравке, Граба, ободом Зубаца, пресијеца Требишњицу узводно од Врела „Око“ и наставља према љубомирском пољу.

Сливнички расјед, који пресијеца Попово поље и корито Требишњице и настава се према Љубомиру, Милановић мање описује, али даје на значају бројним трансверзалним расједима правца пружања сјевер-југ.

3.6. Геоморфолошке карактеристике

Користећи се резултатима истраживања тектонике Југославије, Јовичић (Јовичић, 1959) је извршио геоморфолошку рејонизацију бивше СФРЈ. По тој рејонизацији слив Требишњице налази се у оквиру регије Западни планински ороген, односно њене ниже јединице под називом Крашка област.

Радећи на физичко-географској регионализацији Источне Херцеговине, Гњато и Јевтић (Гњато, Јевтић, 1989) дијеле ову територију на цјелине чији поједини дијелови припадају проучаваном сливу. То су Хумине, простор измијењених медитеранских обиљежја, висине до 400 m, Рудине, простор прелазних климатских и фитогеографских обиљежја, висине између 400 и 600 m и планински простор, висине преко 600 m

Хумине, Рудине и планински крај представљају простор холокарста, развијеног на терену којег у цјелини граде растворљиве карбонатне масе. Карактерише се богатством свих површинских и подземних крашких облика. Огољели стјеновити предјели и оскудна вегетација дају специфичан изглед овом крајолику. Од ових општих карактеристика рељефа донекле одступа простор зубачких Убала, гдје је крашки рељеф дјелимично измијењен утицајима плеистоцене глацијације. Макрооблици рељефа слива, представљени степенасто пореданим крашким пољима и планинским вијенцима, своја основна обиљежја добили су под утицајем

снажних тектонских покрета алпске орогенезе, током олиго-миоцена, као и егзогеним процесима током неогена, у доба топлије и влажније климе (слика 1).

3.6.1. Геоморфолошке карактеристике терена

Хумине

Према Гњату и Јевтићу (Гњато, Јевтић, 1989), Хуминама у сливу Требишњице припада простор југозападно и јужно од планинских врхова Бјелашнице и Леотара. Карактерише се рељефом висине до 400 m, али и знатно височијим огранцима Орјена гдје доминира утицај измијењено медитеранске климе, карактеристичне за Хумине уопште. Сем огранака Орјена, у састав Хумина улази и велика крашка депресија коју чини Попово поље са Шумом и Лугом и Требињско-Петрово поље, те горњи дио долине Требишњице са Сушицом.

Попово поље, у ужем смислу, пружа се сјеверозападно од линије Пољице-Туље (Натевих 1970). Представља најмаркантнији крашки површински облик рељефа у јужном дијелу слива и одликује се бројним хидролошким и морфолошким специфичностима карактеристичним за крашка поља. Попово поље је главни дио горе поменуте велике крашке депресије, са равним дном покривеним рецентним алувијалним наносом, чија дебљина варира од неколико центиметара у вишем до неколико метара у најнижем дијелу поља. Окружено је узвишењима који прелазе 900 m у југозападном, а досежу скоро 1400 m у сјевероисточном оквиру. Поље је динарског правца пружања (сјеверозапад-југоисток), и у овом дијелу му надморска висина не прелази 250 m. Прије регулације ријеке Требишњице, периодично је плављено. „На његовом северном ободу се налазе две скрашћене, напуштене речне долине: Котези и Струјићи, а на јужној Вала, која се протеже од Завале до Сланог“ (Натевих, 1970). Поље је по начину постанка полигенетско, односно, у његовом стварању учествовало је више фактора. Најприје је дошло до спуштања терена дуж расједа, затим је наступило ерозивно-корозивно дејство површинских вода што је резултирало стварањем крашке заравни, која је на крају засута алувијалним наносом Требишњице.

У ширем смислу, под Поповим пољем се подразумејева и простор Требињске шуме и Луга. То је горњи, југоисточни дио Поповог поља, типична крашка зараван, са стјеновитим и јако карстификованим дном обраслим шикаром ширине

5-8 km и надморском висином до 275 m. Луг се налази између Поповог поља у ужем смислу и Шуме. Карактерише га кречњачка подлога која је, услед периодичног плављења Требишњице, дјелимично покривена алувијумом. Шума је знатно стјеновитија, прекривена бројним вртачама и без алувијалног покривача. На простору Луг-Шума налази се једино узвишење у Поповом пољу, брдо Хум, висине 547 m.

Укупна дужина Поповог поља износи 43 km, а површина 185 km² (Марковић, 1975).

Требињско-Петрово поље представља такође дио велике крашке депресије, која се простире од Требиња ка сјеверозападу до Хутова. Обухвата простор Требињског, Петровог и Мокрог поља, као и терен испод насеља Подгљивље и Горица, укупне површине 11,6 km². Надморска висина Требињско-Петровог поља креће се између 268 и 275 m.

Источно од Требињско-Петровог поља почиње горњи дио долине ријеке Требишњице, данас великим дијелом потопљен водама акумулација Горица и Билећа. Према Михићу (Михић, 1976), то је типична ерозивна творевина настала усијецањем ријечног тока у крило и тјеме ластванске антиклинале, после његовог клисурастог пробоја кроз јурске кречњаке Косијерева.

Источно од велике окуке Требишњице код Глумине, наставља се долина Сушице, њене притоке. Ово је пространа ерозивна долина коју је изградила Сушица са својим притокама, а која се источније, у Нудолу, амфитеатрално затвара. Михић (Михић, 1976) наводи да је дуга око 12 km, широка између 1,5 и 2,5 km, и да се налази на надморској висини од 289 до 335 m. Долина Сушице и њених притока Јазине и Заслапнице, представља праву композитну долину, састављену из проширења у виду мањих котлина преграђених сутјескама. Долина је окружена атрактивним стрмим кањонским странама од 600 до 800 m релативне висине.

У оквиру Хумина источне Херцеговине, Гњато и Јевтић (Гњато, Јевтић, 1989) издвајају и сјеверозападни дио планине Орјен. То је једини дио ове планине гдје се може пратити динарска тектоника смјера сјеверозапад-југоисток.

Сјеверни дио Орјена рељефно се манифестује низом изолованих планинских главица, међусобно издвојених мањим заравњеним просторима прекривеним наносима помијешаним са растреситим тлом. Идући од југоистока према

сјеверозападу, крај поприма изглед релативно уравњена терена, благо нагнутог према јаругама притока Требишњице.

Источни дио Орјена у границама зове се Бијела гора, и карактерише се великим удјелом површина изнад 1000 m, које надвисују издвојени врхови. Шумовити предјели Бијеле горе на сјеверној страни завршавају стрмо и нагло у дубоким долинама притока Требишњице – Заслапнице, Нудолске ријеке и Кунског потока.

На Орјену се срећу сви карактеристични облици крашког рељефа, почев од веома изразитих шкрапа на стрминама орјенских висова, преко бројних долова, мањих поља до мноштва јама и понора. Плеистоцена глацијација је значајно модификовала овај крашки рељеф. Према Михићу (Михић, 1976), лед је сигурно покривао заравњене предјеле Бијеле горе, с којих су стршали издвојени висови, а снијевна граница је колебала између 1000 и 1400 m.

Рудине

Рудинама припада простор сјеверно од планинских вијенаца Бјелашнице и Леотара, надморске висине између 400 и 600 m, али и височији простори прелазних климатских и фитогеографских обиљежја, између Хумина и планинске области источне Херцеговине (Гњато, Јевтић, 1989). Најизразитије морфолошке црте ове регије представљају планински вијенци Бјелашнице, Леотара и Видуше, као и Љубомирско и Фатничко поље.

Бјелашница, која се налази у сјеверозападном дијелу општине Требиње, Видуша, сјеверно од Требиња и на тремеђи са општинама Љубиње и Билећа и Леотар, изнад самог града са његове сјеверне стране, представљају планине динарског правца пружања (сјеверозапад-југоисток), али међусобно различите морфологије. Док се Бјелашница и Видуша одликују стрмим јужним странама, заравњеним билима и благим сјеверним падинама, Леотар је знатно неприступачнији, са стрмим и сјеверним и јужним падинама и веома оштрим билом.

Љубомирско поље представља типичну суву карсну депресију формирану на јужним падинама планине Видуше, на надморској висини од 520-550 m. Протеже се у правцу сјеверозапад-југоисток у дужини од 12 km. Просјечна ширина поља је око 1,3 km, а површина око 8 km² (Натевих, 1970). Пољем периодично отичу

бујични токова Змијанца и Брове. Сјеверозападни дио поља (Ждријеловићи) периодично је плављен.

Фатничко поље је затворено карсно поље, површине $5,6 \text{ km}^2$, надморске висине од око 470 m. Налази се у западном дијелу слива Требишњице и представља најзначајније чвориште подземних токова овог простора. Поље је формирано дуж реверсног расједа динарског правца пружања уз свој сјевероисточни обод. Спада у категорију једног од најчешће плављених поља. Изворску зону му чине повремена врела на сјевероисточном ободу поља, и то Обод, Баба Јама и Прибабићи (Милановић, 2006).

Планински простор

Планинским простором, надморске висине од преко 600 m, доминира Гатачко поље са планинским ободом Лебршника, Живња и Бјелашнице.

Гатачко поље пружа се од сјеверозапада ка југоистоку, сагласно са правцем пружања стијенских слојева. Према Петровићу (Петровић, 1959), површина његове равни износи око 90 km^2 , а надморска висина варира између 820 и 980 m. Састоји се од неколико мањих депресија које у основи чине јединствену морфолошку цјелину. Највећи дио Великог поља и, одвојено од њега кречњачким узвишњем Великом гредом, Мало поље, припадају подсливу Мушнице.

Усљед доминантне распрострањености слабо водопрпусних сенонских творевина на сјевероисточном Гатачког поља, површински крашки облици су слабо развијени. Правих вртача има веома мало, чак и на заравњеним кречњачким тјеменима Живња и Лебршника, док су шкрапари заступљени само на југозападним падинама ових планина. На Пониквама, површи између Гатачког поља и поменутих планина, најчешће се јављају облици кластокраса, представљени затвореним депресијама са дном у флишним наслагама. Њихов настанак Петровић (Петровић, 1959) објашњава селективном ерозијом, при чему су атмосферске воде интензивно односиле флиш, за разлику од знатно отпорнијих кречњака. Снижавање пречага између депресија мјестимично је условило њихово спајање и формирање плићих увала.

Југозападни дио Гатачког поља, изграђен углавном од јурских и кредних кречњака, карактерише прави крашки рељеф. Најчешће се манифестује појавом

вртача, које су груписане на заравнима и благим падинама, или су поређане у сложене низове на дну старих долина. На странама вртача и главама слојева јављају се шкрапе, док су шкрапари распрострањени на ободним гребенима чинећи их тешко проходним. Крупнијих површинских крашких облика нема, јер је њихов настанак онемогућен немирном пластиком планинског рељефа. Мјестимичну појаву доломита прати слабије развијени корозивни процес, са плитким депресијама као доминантним морфолошким обиљежјем.

3.7. Хидрогеолошка својства

Сложена геолошка грађа и структурни склоп, као и значајне количине падавина, условили су стварање особених хидрогеолошких својстава слива Требишњице. Они се манифестују постојањем густе ријечне мреже у сјевероисточном дијелу подслива Мушнице и у подсливу Сушице, периодичним плављењем карстних поља и интензивном подземном циркулацијом воде.

3.7.1. Хидрогеолошка својства терена

Слив Требишњице изграђују стијенске масе различитих хидрогеолошких функција. Оне се могу сврстати у три велике групе: хидрогеолошки колектори, хидрогеолошки комплекси и хидрогеолошки изолатори.

Хидрогеолошки колектори представљају добро водопропусне стијене. Зависно од минералског састава и интензитета геолошких процеса којим су биле изложене, могу бити интергрануларне, пукотинске и кавернозне порозности (Енергоинвест, 1967).

Колекторе интергрануларне порозности чине ријечни седименти, конгломерати проминске серије, осулине каменитог типа и сл.

Колекторе комбинованог типа, кавернозне и пукотинске порозности, чине банковити и дебелослојевити кречњаци, рјеђе плочасти и листасти, као и мање зоне доломита, нарочито уколико леже преко дебљих маса флиша.

Колекторе комбинованог типа, пукотинске и кавернозне порозности, са преовлађујућим типом пукотинске порозности, обухватају мање услојени и мање чисти кречњаци и неке врсте доломита.

Колекторе пукотинског типа порозности представљају неке врсте доломита и конгломерати.

Под хидрогеолошким комплексима подразумијевају се серије седимената код којих се зависно од заступљених чланова у комплексу мијењају и хидрогеолошке функције. Овдје спадају серије седимената флиша и неке серије доломита и кречњака зависно од дубине залијегања и степена тектонске оштећености. Овој групи може се додати и расједна милонитска зона која може имати значајну хидрогеолошку улогу, зависно од дебљине и минералног састава пластичног везивног материјала (Енергоинвест, 1967).

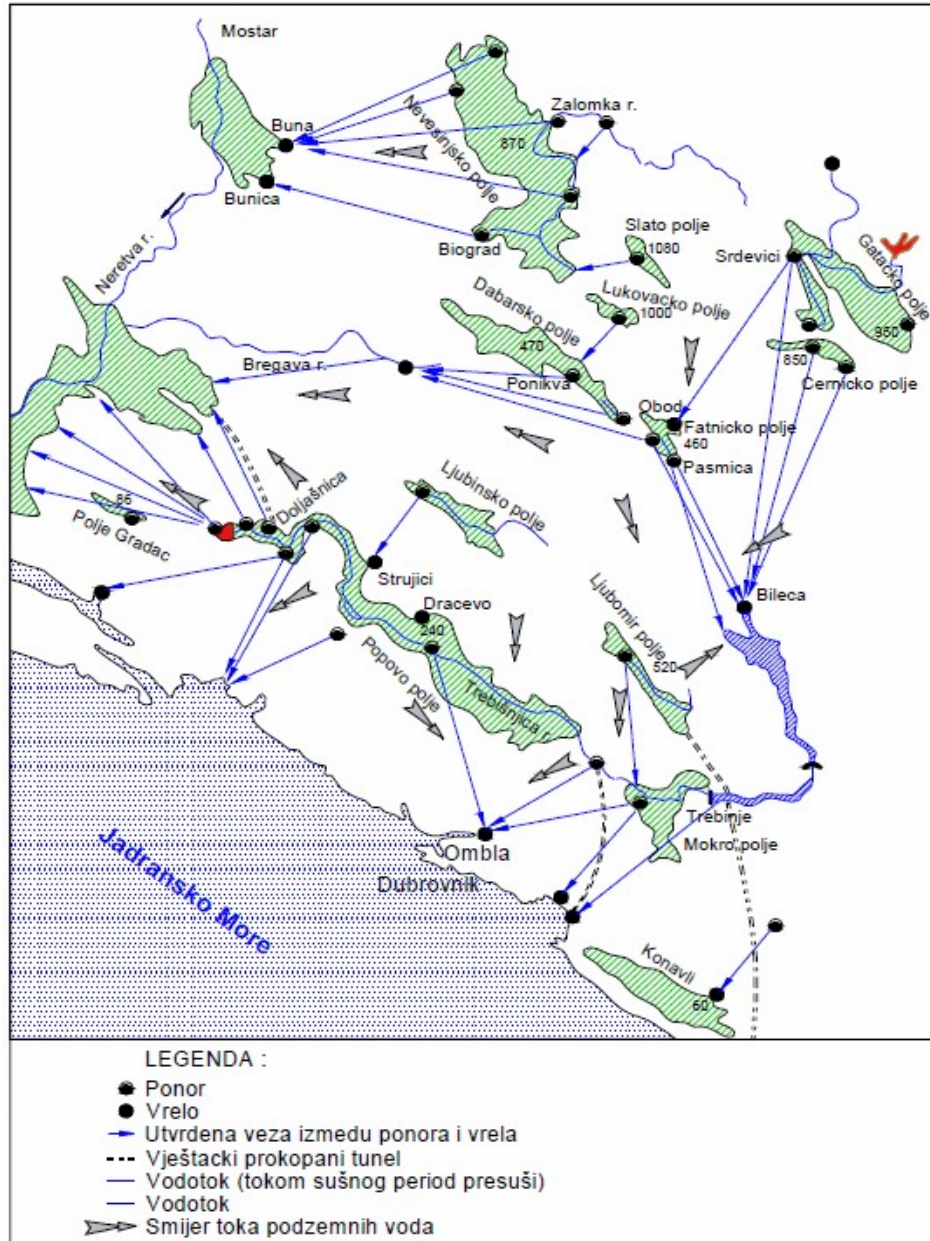
Хидрогеолошку функцију изолатора имају стијенске масе које у регионалном смислу врше задржавање или скретање токова подземних вода. Овдје спадају доломити који су интензивно подложни процесу грусификације, а значајно су заступљени и погодно залијежу у структури, и седименти флиша са већим садржајем глиновите компоненте.

Кретање подземних вода у сливу Требишњице условљено је пружањем динарских слојева правцем сјеверозапад-југоисток, или орјентацијом крупних тектонских поремећаја попречних на њих, а све под утицајем великог хидрауличког градијента пада. Према Микулецу и Торбарову (Микулец, Торбаров, 1963), на основу до сада сагледаних веза понора и врела, констатовано је да се вода у крашком подземљу креће углавном у концентрисаним токовима, нарочито при великим поводњима. На просторима великих изворишта или скрашћених зона, гдје постоји велика испреплетеност канала, подземне воде имају јединствен ниво. Наслаге флиша сталожене у пољима, условљавају појаву подземних вода на њиховим сјеверним ободима у виду извора и еставела, које после свог кратког тока по равни поља пониру, при контакту са кречњаком. Сем по ободима крашких поља, понори и извори се налазе и дуж ријечног корита Требишњице.

У оквиру проучавања подземних хидролошких веза између понора и извора у Источној Херцеговини и дубровачком приобаљу, утврђени су правци циркулације подземних вода у сливу Требишњице (Енергоинвест, 1967). Проучавања су извршена трасерском методом, при чему су најчешће коришћени На-флуоресцеин, радиоактивни изотопи и ликоподијум споре.

Подземне воде циркулишу добро разрађеним каналима са средњег и највишег хоризонта крашких поља. То потврђују хидролошке везе између Шабановог понора и Јаме у Гатачком пољу и Јасовице, Кључког понора и Шукловића у

Церничком пољу, са врелима Требишњице код Билеће. Подземна хидролошка веза са наведеним врелима потврђена је и код понора Фатничког поља: Пасмице, Обода и еставеле код Велике пећине. Према истом извору, понируће воде у Парезу јављају се у врелу Око, узводно од Гранчарева, а воде из Конац поља (Љубиње) у еставели Мегињи код Струјића (слика 16).



Слика 16. Прегледна карта карстних поља и њихових међусобних подземних веза Источне Херцеговине (Пројект а.д, 2012)

Отицање подземних вода из доњих дијелова слива врши се у два правца-према долини Неретве и Јадранском мору. Према долини Неретве одводњава се сјеверозападни дио Поповог поља, са понорима Пониквом, Црнуљом, Дољашницом, Лисцем и Калуђеровим Понором. Понори Провалија, Бандера и Веља Међа налазе се у зони подземне бифуркације, гдје један дио вода који у њима понире отиче у слив Неретве, а други дио према Јанској вруљи код Доли, у Јадранско море.

Према југоистоку, карактеристични су понори чије воде отичу према Јадранском мору. Понируће воде у Битомишљама код Чешљара појављују се у Јанској код Доли и у Загорју код Сланог. У Јанској извиру и воде које понире у Вратлу код Вале.

Понируће воде средњег дијела Поповог и Требињског поља отичу према изворишту Омбле. Хидролошка веза Омбле потврђена је са понором Млиница код Пољица у Поповом пољу, као и са понорима код Кочела, Придвораца, Гељевог моста и Градине. Изузетак су дио вода из Придвораца и Сливнице које отичу према Заврељу у Млинима.

Подземне воде Мокрог поља углавном се јављају у врелима југоисточно од Дубровника. То потврђује хидролошка веза понора Трње са врелом Робинзон и понора Трап са врелима Робинзон и Плат (слика 16).

Брзина циркулације подземних вода проучаваног простора варира у широким границама и првенствено зависи од нивоа издани. Према резултатима бојења вода на понору Придворци (Енергоинвест, 1967), таласу обиљеженом 29.07.1956. године било је потребно 6 дана да пређе растојање од 16,3 km и појави се на врелу Омбла код Дубровника. Исти тај пут талас обиљежен 28.03.1960. године прешао је за свега 3 дана. Спорије кретање подземних вода у току сушнијег периода последица је њихове разбијености и честог задржавања у сифонским акумулацијама.

4. ПРИКУПЉАЊЕ ПОДАТАКА

Основни циљ прикупљања геолошких, хидрогеолошких, хидрогеохемијских и података о квалитету вода је израда одговарајуће базе, која ће омогућити креирање модела уз подршку софтверских пакета AquaChem 2014.1 и PHREEQC-3.

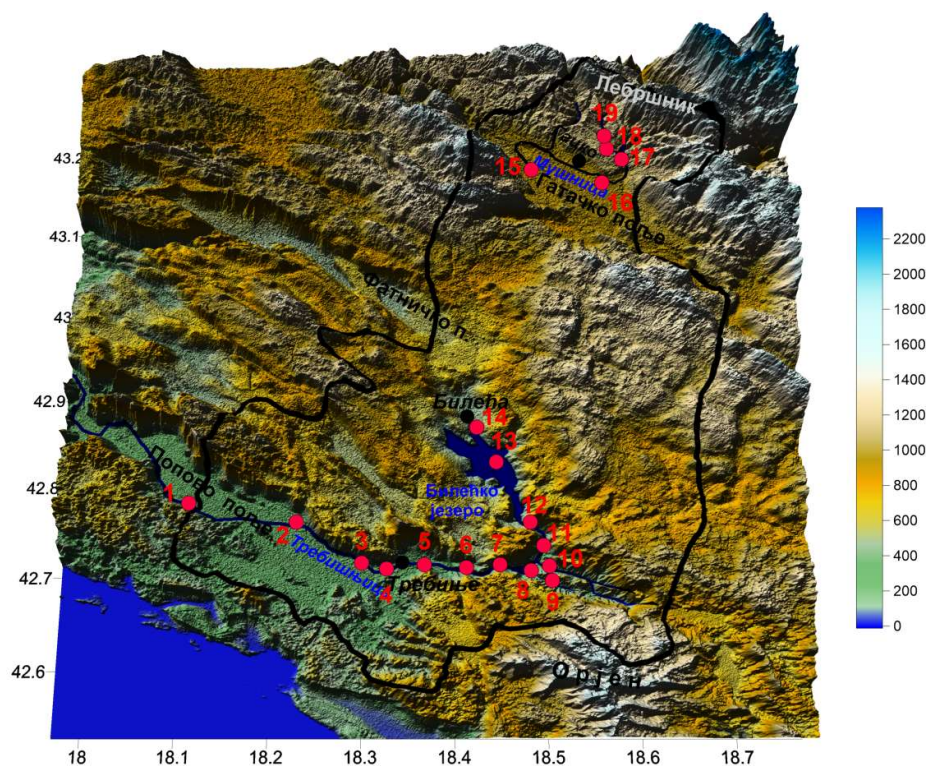
Подаци о литостатиграфским јединицама и тектонским карактеристикама проучаваног простора преузети су из Основне геолошке карте и тумача за лист Требиње (Натевић, 1970), Дубровник (Марковић, 1975), Гацко (Мирковић et. al, 1974) и Невесиње (Мојићевић, Лаушевић, 1965). Резултати примјене технике трасирања подземних вода у сливу Требишњице, обезбијеђени су из Водопривредне основе „Крашка поља Источне Херцеговине“ (1967), као и из радова Младеновића и Узуновића (1963), Микулеца и Торбарова (1963) и Милановића (1979, 2006).

Хидрометеоролошки подаци су обезбијеђени из одговарајућих база података ХЕТ-а, као и из метеоролошких годишњака.

Хидрогеохемијски и подаци о квалитету вода преузети су из Лабораторије за хемијско и микробиолошко испитивање воде ЗП Хидроелектране на Требишњици (ХЕТ), Института за воде д.о.о. Бијељина и Испитне лабораторије Sistem Qualita, S д.о.о. Пале. У обзир су узете и контроле тешких метала и лантаноида, које су за потребе Термоелектране Гацко обављене у Лабораторији Геоинститута у Београду, 1997. и 2002. године. За повремену контролу резултата физичко-хемијских анализа воде, као и прикупљање података на теже приступачним мјестима, коришћена је и теренска лабораторија Спелеолошког клуба „Зелена Брда“ из Требиња.

Прикупљени хидрогеохемијски и подаци о квалитету вода потичу са 50 различитих мјеста у сливу Требишњице, укључујући и различите дубине акумулације Билећа. Просторни распоред узимања узорка је неравномјеран, у зависности од распрострањења површинских и подземних водних тијела, као и предмета интересовања референтних лабораторија које су вршиле узорковања. За сва мјеста узорковања није било могуће одредити тачан положај, најчешће због

непотпуних и непрецизних геопросторних података. Најважнија мјеста узимања узорака за физичко-хемијске и бактериолошке анализе приказана су на слици 17.



1. Попово Поље	7. Акумулација Гораца	13. Акумулација Билећа-Орах
2. Старо Слано	8. Извор у Ластви	14. Акумулација Билећа-извор
3. Испод пречистача	9. Поток у Ластви	15. Мушница-Срђевићи
4. Бегов јаз	10. Ријека Сушица	16. Мушница-Автовац
5. Испод Индустије Алата	11. Испод Гранчарева	17. Језеро Клиње
6. Требишњица испод бране Гораца	12. Акумулација Билећа-брана	18. Језеро и 19. ријека Врба

Слика 17. Најважнија мјеста узимања узорака вода за физичко-хемијске и бактериолошке анализе у сливу Требишњице током периода 1975-2013. године

Од прикупљених 1648 узорака у сливу, базом података је обухваћено њих 1646. Временски распон њиховог узимања је велики, од 13.09.1975. до 15.11.2013. године, али је број узорковања по годинама неуједначен. У табели 5. дат је извод из базе података која је коришћена за хидрогеохемијска истраживања у сливу Требишњице, са прегледом мјеста, времена и обима узорковања.

Табела 5. Општи преглед мјеста, времена и обима узорковања за потребе хидрогеохемијских истраживања у сливу Требишњице

Број	Ознака мјеста узорковања	Мјесто узорковања	Број узорака	Датум првог узорковања	Датум последњег узорковања
1	VJ-b10	Акумулација Билећа, брана, 10 m дубине	53	3/23/2000	9/23/2013
2	VJ-b20	Акумулација Билећа, брана, 20 m дубине	57	3/23/2000	9/23/2013
3	VJ-bp	Акумулација Билећа, брана, површина	61	3/23/2000	9/23/2013
4	Vj-br	Акумулација Билећа, брана, дно	24	6/15/2010	9/5/2012
5	VJ-i10	Акумулација Билећа, извор, 10 m дубине	38	3/23/2000	6/25/2013
6	VJ-i20	Акумулација Билећа, извор, 20 m дубине	42	3/23/2000	6/25/2013
7	Vj-iz	Акумулација Билећа, извор, дно	23	6/14/2010	9/6/2012
8	VJ-izp	Акумулација Билећа, извор, површина	38	3/23/2000	6/25/2013
9	Vj-O10	Акумулација Билећа, Орах, 10 m дубине	39	3/23/2000	6/25/2013
10	Vj-O20	Акумулација Билећа, Орах, 20 m дубине	42	3/23/2000	6/25/2013
11	Vj-Op	Акумулација Билећа, Орах, површина	43	3/23/2000	6/25/2013
12	VJ-PB	Брана Гранчарево-бушотина	2	1/30/2009	11/12/2012
13	Vj-pr	Акумулација Билећа, пречистач, дно	27	6/23/2009	9/6/2012
14	FP-lz	Фатничко пољесма у Пађенима	9	3/2/2002	10/5/2011
15	GJ-b10	Акумулација Горица, брана, 10 m дубине	76	4/3/2002	10/21/2013
16	GJ-bp	Акумулација Горица, брана, 10 m дубине	84	4/3/2002	10/21/2013
17	GJ-Gp	Низводно од бране Гранчарево, уређај за пречишћавање	5	6/1/2010	11/12/2012
18	GJ-iG	Акумулација Горица, низводно од бране Гранчарево	53	3/23/2000	10/21/2013
19	GJ-lzL	Извор у Ластви	41	2/10/2004	10/21/2013
20	GJ-lzL2	Ластва-Средановића извор	3	3/23/2005	7/15/2013
21	GJ-lzL3	Извор у Вучијој	2	4/25/2005	10/23/2012
22	GJ-lzL4	Извор у Вучијој 2	1	9/23/2013	9/23/2013
23	GJ-lzL5	Извор у Нудолу	1	4/15/2013	4/15/2013

Табела 5. Општи преглед мјеста, времена и обима узорковања за потребе хидрогеохемијских истраживања у сливу Требишњице (наставак)

Број	Ознака мјеста узорковања	Мјесто узорковања	Број узорака	Датум првог узорковања	Датум последњег узорковања
24	GJ-lzVO	Врело Око	19	5/18/2011	3/2/2012
25	GJ-Lp	Поток у Ластви	6	11/25/2002	11/19/2003
26	GJ-PB	Акумулација Горица-Тунел за Плат	3	6/10/2003	6/10/2003
27	GJ-Su	Ријека Сушица-Ушће	41	2/9/2004	10/21/2013
28	Mus-Avt	Ријека Мушница-Автовац	44	11/23/1987	10/15/2013
29	Mus-lzGP	Вилина пећина-изовр	25	8/21/2002	11/14/2013
30	Mus-jKI	Језеро Клиње	16	9/13/1975	11/15/2013
31	Mus-jVr	Језеро Врба	45	9/9/1987	7/5/2012
32	Mus-PBGP	Слив Мушнице, бушотина РВ-581	27	10/11/1978	7/5/2012
33	Mus-rGr	Ријека Грачаница	45	9/13/1975	11/14/2013
34	Mus-rVr	Ријека Врба	27	6/17/1987	10/25/2004
35	Mus-Srd	Мушница-Срђевићи	48	4/2/1984	7/4/2012
36	Mus-TEG	ТЕ Гацко-водосабирник	9	5/13/1997	7/6/2012
37	RT-Bj	Требишњица-Бегов јаз	59	4/3/2002	5/28/2013
38	RT-DD	Требишњица-Дражин до	13	5/23/2011	10/14/2013
39	RT-IA	Ријека Требишњица-Индустрија алата	62	4/3/2002	5/28/2013
40	RT-ib	Ријека Требишњица-код Студенца	161	4/3/2002	10/14/2013
41	RT-ik	Ријека Требишњица-испод пречистача	53	4/3/2002	5/28/2013
42	RT-lzLjp	Ријека Требишњица-извор Књегиња	10	8/14/2006	4/23/2013
43	RT-lzS	Ријека Требишњица-извор студенац	43	5/14/2002	5/28/2013
44	RT-lzTp	Ријека Требишњица-извор Тучевац	4	5/25/2004	7/8/2011
45	RT-Jz	Ријека Требишњица-Јазина	3	7/18/2007	7/15/2013
46	RT-OM	Извор Омбле	14	12/18/2001	11/26/2002
47	RT-PBV	Ријека Требишњица-Врбно	2	7/15/2013	7/29/2013
48	RT-PP	Ријека Требишњица-Попово Пољице	49	4/3/2002	5/28/2013
49	RT-ri	Рибњак Миротињ	6	9/29/2008	11/12/2012
50	RT-SS	Ријека Требишњица-Старо Слано	48	4/3/2002	5/28/2013

Физичко-хемијским анализама вода обухваћено је укупно 56 параметра, не рачунајући оне чије су вриједности разматране, али нису биле компактибилни са обрасцем базе података, попут ВРК₅, утрошка КmNO₄, мириса, укуса, боје и сл. У табели 6. дат је преглед параметара који су коришћени за геохемијска проучавања у сливу Требишњице, са бројем одређивања њиховог садржаја, као и максималним и минималним вриједностима.

Табела 6. Општи преглед анализираних параметара и њихових максималних и минималних вриједности у сливу Требишњице

Број	Ознака параметра	Мјерна јединица	Минимална вриједност	Максимална вриједност
1	Temp	°C	0,8	27
2	pH_field		6,74	12,91
3	Eh	mV	148	179
4	K	mg/l	0,4	84,96
5	Na	mg/l	0	240,1
6	Ca	mg/l	26,29	119,88
7	Mg	mg/l	0	59,75
8	Fe_diss	mg/l	0	0,72
9	Cl	mg/l	0,1	100
10	HCO3	mg/l	47,9	699
11	Si	mg/l	1,3	77,97
12	Sample_Depth	m	0	90
13	Cond	uS/cm	140	1219
14	TDS	mg/l	88	786
15	Sr	mg/l	0,18	0,29
16	NH4	mg/l	0	55,86
17	Ba	mg/l	0,06	0,06
18	Zn_diss	ug/l	0,1	223000
19	Cu_diss	ug/l	0	<500
20	Ni_diss	ug/l	0,01	<20
21	SO4	mg/l	0	226,38
22	NO3	mg/l	0	144,68
23	CO3	mg/l	2	5
24	Al_diss	ug/l	0	18
25	As_diss	ug/l	0,11	10
26	Cd_diss	ug/l	0,02	2
27	Cr_diss	ug/l	0	0,02577
28	Pb_diss	ug/l	0,08	<50
29	Hg_diss	ug/l	0,1	0,4
30	si_Gypsum		-3,1859	-1,9399

Табела 6. Општи преглед анализираних параметара и њихових максималних и минималних вриједности у сливу Требишњице (наставак)

Број	Ознака параметра	Мјерна јединица	Минимална вриједност	Максимална вриједност
31	si_Calcite		-0,2223	1,1117
32	si_Dolomite		-1,2562	1,672
33	la_Ca+2	mmol/kg	-3,1188	-2,8626
34	la_Mg+2	mmol/kg	-4,2438	-2,9158
35	DO	mg/l	2,36	27,5
36	TOC	mg/l	0,5	117
37	TSS	mg/l	0	226
38	Alkalinity		0,0021999	0,0075041
39	Ionic Strength		0,0026721	0,0120292
40	Percent Error		-99,5786	8,1186
41	la_Al+3	mmol/kg	-11,805	-11,805
42	la_Cl-	mmol/kg	-4,6273	-3,8074
43	la_SO4-2	mmol/kg	-4,9092	-3,5064
44	la_Na+	mmol/kg	-4,8596	-3,068
45	la_Fe+2	mmol/kg	-8,9156	-5,5921
46	si_Aragonite		-0,3745	0,9627
47	si_Siderite		-2,8798	-0,4302
48	si_Anhydrite		-3,4373	-2,1903
49	si_Halite		-10,5056	-8,6026
50	si_Goethite		5,8511	7,9036
51	si_Hematite		13,6559	17,7574
52	NO2	mg/l	0	2,87
53	Mn_tot	mg/L	0	2,12
54	CN_diss	ug/l	0,00036	0,00036
55	Phosphate	mg/L	0,001	<10
56	CO2	mg/L	0	19,5

5. МЕТОДЕ

5.1. Провјера поузданости хидрохемијских података

Прије подвргавања мултиваријантним статистичким техникама и употреби у инверзном геохемијском моделовању, провјерена је поузданост улазних података-резултата физичко-хемијских анализа воде. Према Хаунслоу (Hounslow, 1995), провјера поузданости заснива се на правилу да раствор мора да буде електро неутралан, односно да сума катјона изражена у meq/l мора да буде једнака суми анјона у meq/l.

$$\text{Електро неутралност (\%)} = \frac{\sum \text{катјона} - \sum \text{анјона}}{\sum \text{катјона} + \sum \text{анјона}} * 100$$

Наведени аутор сматра хемијске анализе вода квалитетним, уколико је разлика у електричном билансу мања од 5 %. Уколико биланс прелази ову вриједност, он претпоставља да поступак није ваљано обављен, или анализом нису обухваћене неке материје из узорка, или је вода врло кисела. Од 1648 узорака воде, који су узети у сливу Требишњице у периоду од 1975. до 2013. године, 101 је искључен из свих разматрања, док је само њих 929 (56,37 %) оцијењено прихватљивим за подвргавање мултиваријантним техникама и геохемијским моделима. Над осталим узорцима нису спроведене комплетне анализе, или је утврђен значајан дисбаланс суме катјона и анјона. Примјер су воде из канала 2 (биланс 8,4 %), из бушотине РВ-10 (биланс 51,5 %), из бушотине РВ-57 (биланс 44,7 %) и из Грачанице (16,4 %), сви узети 13.05.1997. у Гатачком пољу.

5.2. Мултиваријантна статистичка анализа

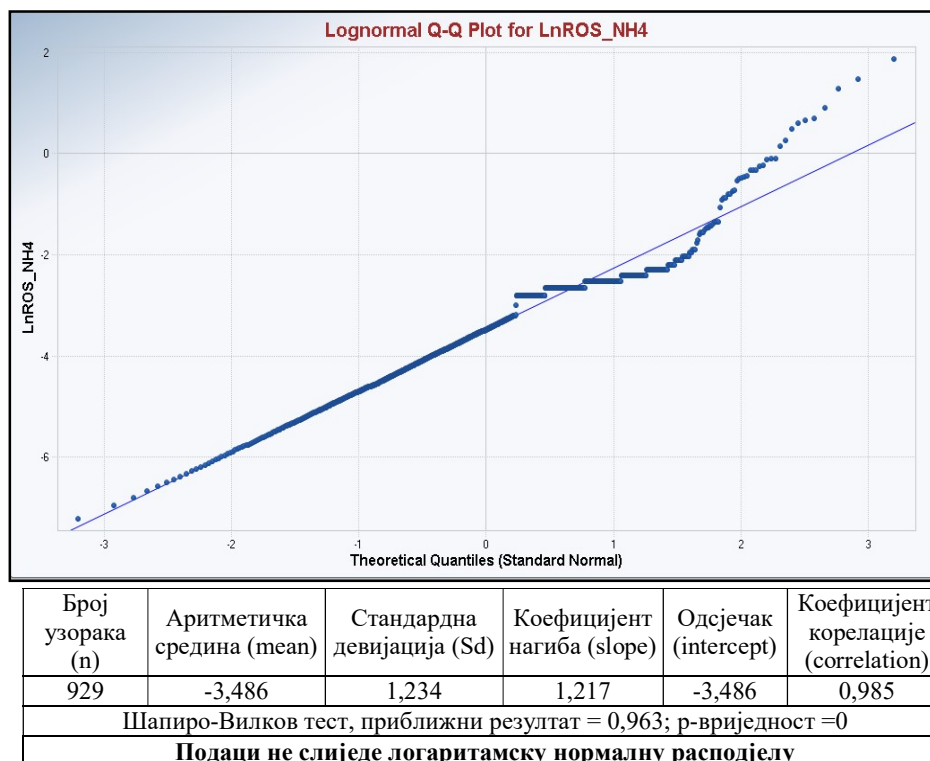
Мултиваријантне статистичке технике су веома корисне у хидрогеохемијским истраживањима, јер омогућавају организовање и поједностављивање великих скупова података (Стојковић, 2013). Њихова примјена је посебно значајна у истраживању статистичких веза између растворених материја у води и параметара животне средине, као што је литолошки састав. Статистичка повезаност не подразумијева обавезно постојање узрочно-последичних веза, али омогућава представљање података у мањем формату, што је први корак у њиховој потпуној анализи и помаже у стварању хипотеза за интерпретацију хидрогеохемијских процеса (Güler et al. 2002).

Од 1648 узорака воде, узетих у сливу Требишњице у периоду од 1975. до 2013. године, мултиваријантном статистичком анализом обухваћено је 929 узорака, са 10 параметара хемијског састава: рН вриједност, специфична електрична проводљивост (кондуктивност), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ и фосфати. Вриједност рН, специфична електрична проводљивост и примарне макрокомпоненте логичан су избор с обзиром да одређују основни хемијски састав вода, док су јони амонијума и фосфати одабрани као индикатори загађења. Јонима амонијума и фосфатима дата је предност у одређивању степена антропогених утицаја на квалитет вода у односу на нитрите и нитрате, због већег броја утврђених вриједности у узорцима, и то: NH_4^+ -1515, фосфата-1486, NO_2^- -1471 и NO_3^- -1459. Осим наведеног, на избор је утицао и мањи број цензорисаних (непотпуних) вриједности (censored values), односно вриједности „мањих од“ (less than), којих код NH_4^+ има 727 (48%), код фосфата 777 (52%), код NO_3^- 801 (55%) и код NO_2^- 1180 (80%).

Цензорисани подаци нису прихватљиви за већину мултиваријантних статистичких техника и морају се трансформисати. Трансформација се најчешће врши замјеном вриједности доње границе детекције $3/4$ пута нижим износом, или њеним множењем фактором 0,55. Уколико је удио цензорисаних вриједности у укупним подацима већи од 10%, једноставна замјена не даје задовољавајуће резултате и неопходно је примјенити статистички сложеније методе (Güler et al. 2002, Rissmann, 2012).

Један од таквих метода, који се често примјењује за трансформацију цензорисаних података је ROS (regression on order statistics), развијен од стране Хелсела и Кона (Helsel, Cohn, 1988). То је ефикасан полупараметарски метод који израчунава линеарну регресију за оригиналне или логаритмоване податке, у односу на њихове вриједности нанесене на нормални дијаграм вјероватноће. Једначина регресије се прилагођава детектованим вриједностима на дијаграму вјероватноће, док се оцјена цензорисаних података врши на основу модела нормалне расподеле. ROS метод је могуће користити код сваког узорка који садржи до 80% цензорисаних података, а његова примјена је олакшана употребом одговарајућих софтвера (Lee, Helsel, 2005). Због бесплатног приступа, у широкој употреби је статистички софтвер ProUCL 5.0, чији је развој финансирала Америчка агенција за заштиту животне средине (US Environmental Protection Agency). Овај софтвер је погодан за рад са базама које садрже цензорисане и нецензорисане податке, а путем одговарајућих тестова, омогућава оцјену њихове прилагођености нормалној, логаритамској нормалној и гама расподеле.

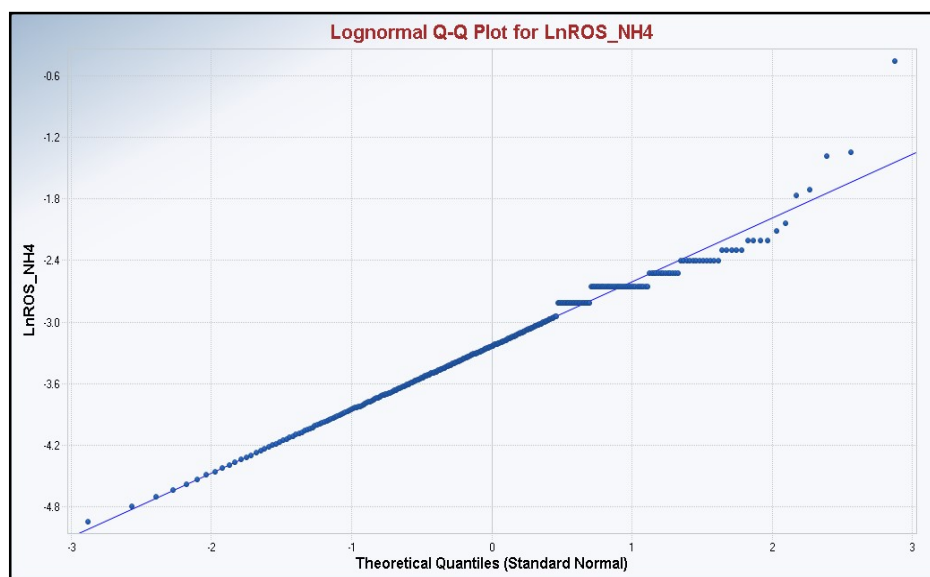
С обзиром на доказану ефикасност и једноставност примјене, ROS метод је искоришћен за трансформацију цензорисаних података јона амонијума и фосфата у водама слива Требишњице. Метод није дао задовољавајуће резултате на узорку обима од 929 података, јер није потврђена њихова прилагођеност нормалној, логаритамској нормалној или гама расподеле, чак ни након уклањања нетипичних тачака (outliers) (слика 18). Због тога је узорак подијељен на мање цјелине, у складу са припадносту података појединим дијеловима слива Требишњице, издвојеним на основу специфичних физичко-географских и геолошких карактеристика.



Слика 18. Прилагођеност логаритамској нормалној расподелу оригиналних и трансформисаних цензорисаних података јона амонијума у сливу Требишњице

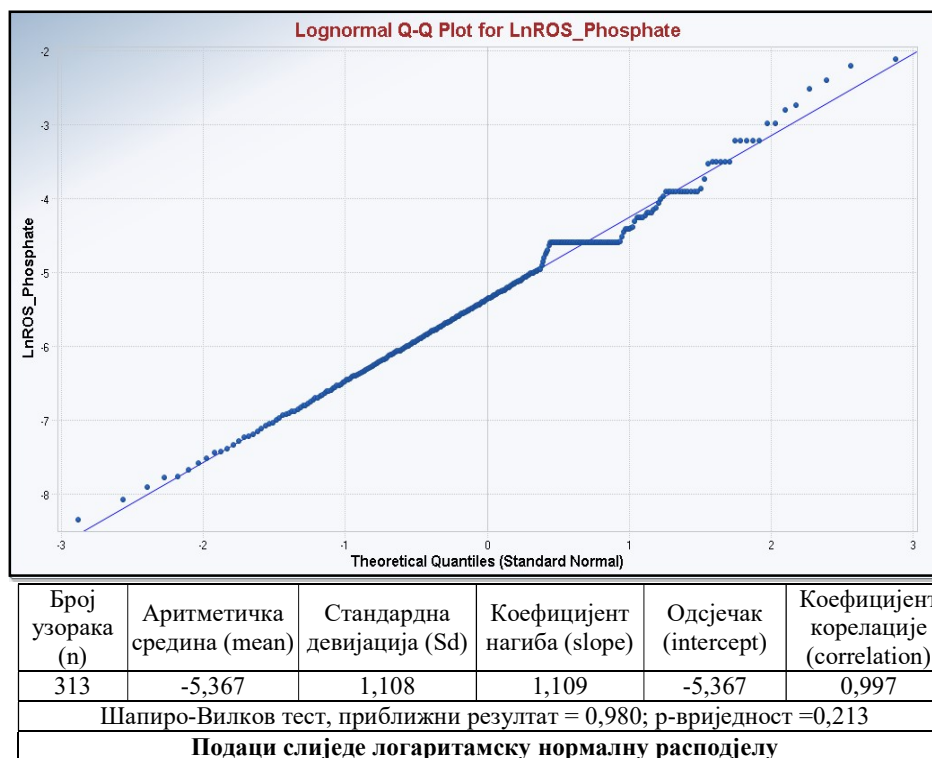
Код оба наведена параметра, утврђена је логаритамска нормална расподела података у подсливу Мушнице са Фатничким пољем, на акумулацијама Билећа и Горица и подсливу Сушице са изворима сјеверозападнoг дијела Ластванске антиклинале. Низводно, за јоне амонијума, наведени тип расподеле података утврђен је појединачно на свакоме од мјерних мјеста: на Требишњици испод бране Горица и извору Студенац, испод Индустрије алата, на Беговом јазу, испод градског пречистача отпадних вода, у Старом Сланом, Поповом Пољицу и на извору Омбле.

За фосфате, податке са мјеста узимања узорка у најнижем дијелу слива Требишњице било је могуће објединити у двије базе, од којих је једна обухватила Требишњицу испод бране Горица са извором Студенац, испод Индустије алата, на Беговом јазу и извору Омбле, док је друга укључила Требишњицу испод градског пречистача отпадних вода, у Старом Сланом и Поповом Пољицу (слике 19 и 20).



Број узорака (n)	Аритметичка средина (mean)	Стандардна девијација (Sd)	Коефицијент нагиба (slope)	Одсјечак (intercept)	Коефицијент корелације (correlation)
313	-3,235	0,625	0,622	-3,235	0,992
Шапиро-Вилков тест, приближни резултат = 0,985; р-вриједност =0,617					
Подаци слиједи логаритамску нормалну расподелу					

Слика 19. Прилагођеност логаритамској нормалној расподели оригиналних и трансформисаних цензорисаних података јона амонијума на акумулацији Билећа



Слика 20. Прилагођеност логаритамској нормалној расподелу оригиналних и трансформисаних цензорисаних података фосфата на акумулацији Билећа

С обзиром на врсту расподеле података јона амонијума и фосфата на мјестима узимања узорка у сливу Требишњице, за трансформацију цензорисаних вриједности употребљен је логаритамски нормални модел ROS методе. Након трансформације, подаци за оба параметра су обједињени у јединствену базу са осталих 8 параметара, која је тиме постала прихватљива за мултиваријантне статистичке технике.

Свођење броја узорка вода у сливу Требишњице са 1648 на 929 узроковано је чињеницом што остали узорци, њих 719, не садрже неке од одабрних параметара хемијског састава. Због тога су оцијењени као неподесни за утврђивање хидрогеохемијских карактеристика вода у сливу Требишњице. Према Табахник и Фидел (Tabachnick, Fidell, 2007), даља редукција података не би била пожељна, с обзиром да обим узорка који прелази 900 чланова спада у категорију оптималних, посебно за факторску анализу. Распоживи параметри искључених узорка биће

разматрани у одјелјцима **6.1. Опште хидрогеохемијске карактеристике проучаваних вода** и **6.6. Оцјена квалитета вода**.

Мултиваријантном статистичком анализом првобитно нису обухваћене укупне растворене материје, јер овај параметар има посебан однос са специфичном електричном проводљивости, што може довести до нежељених понављања података (редудантности) у кластер анализи (Güler et al. 2002). Касније, у току спровођења факторске анализе, укупне растворене материје ипак су укључене у базу података, с обзиром да су показале пресудан утицај на пораст Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља (КМО), од чије вриједности зависи могућност примјене наведене статистичке технике. Садржај хемијских елемената у води и укупних растворених материја изражен је у mg/l, а специфичне електричне проводљивости у μScm^{-1} .

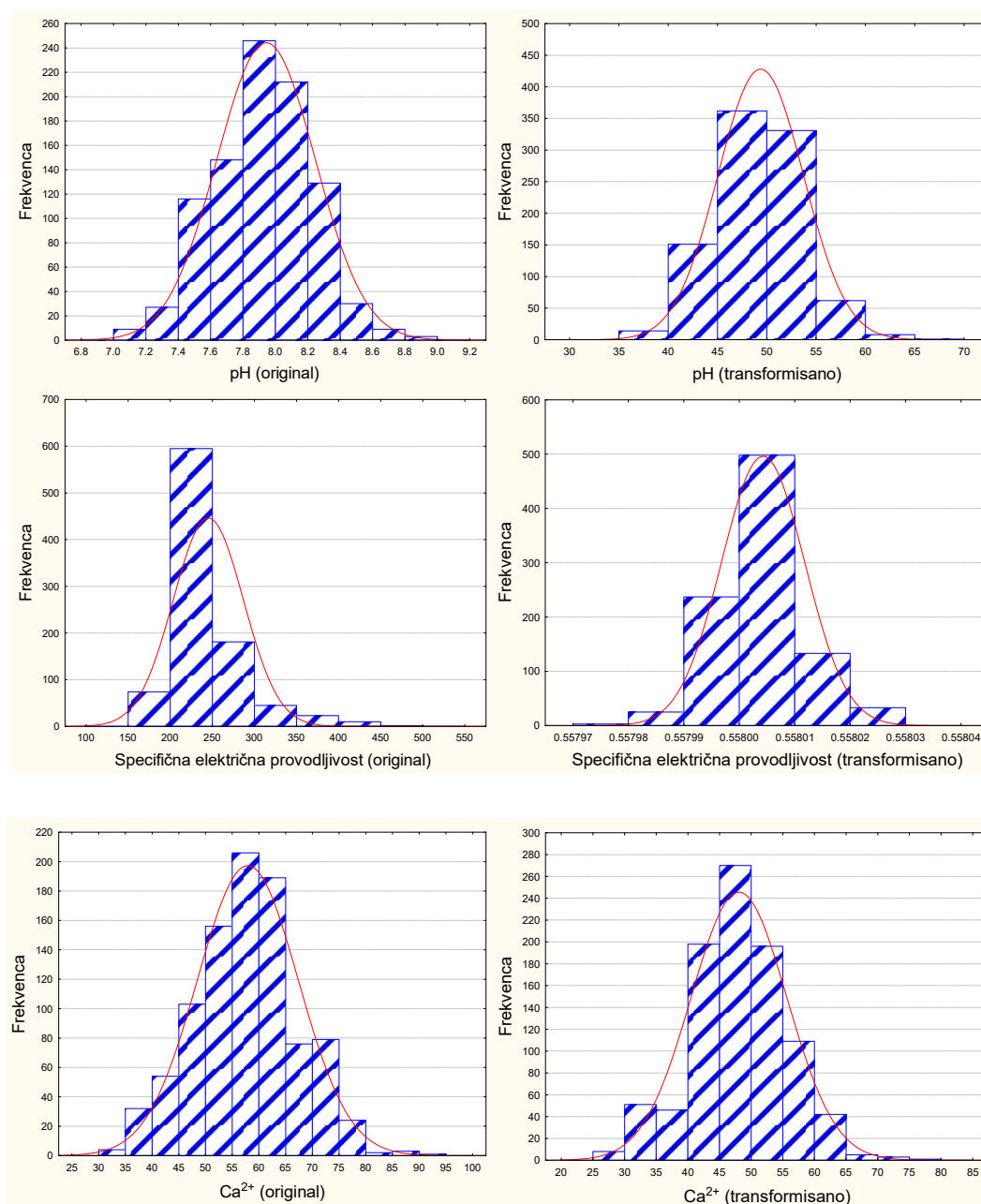
Одабрани скуп података хемијског састава вода подвргнут је описној статистичкој анализи, при чему је одређено више показатеља: аритметичка и геометријска средина, медијана, минимална и максимална вриједност, опсег, коефицијент асиметрије и спљоштеност (куртосис). На основу вриједности ових статистичких показатеља, могуће је закључити да се садржаји одабраних параметара углавном не покорвају нормалном закону расподеле. Коефицијенти асиметрије и спљоштеност само код рН и Ca^{2+} нису значајно већи од нуле, а код ових параметара, за разлику од осталих, није уочена ни већа разлика између аритметичке средине, геометријске средине и медијане (табела 7). Прецизнији резултат добијен је примјеном Колмогоров-Смирнов теста, којим није потврђена претпоставка о нормалности расподеле параметара хемијског састава ($p < 0,05$), због чега се мора одбацити. Ово је чест проблем код узорака великог обима (Field 2009), и могуће га је ријешити трансформацијом промјењљивих.

Табела 7. Резултати описне статистичке анализе параметара хемијског састава вода у сливу Требишњице

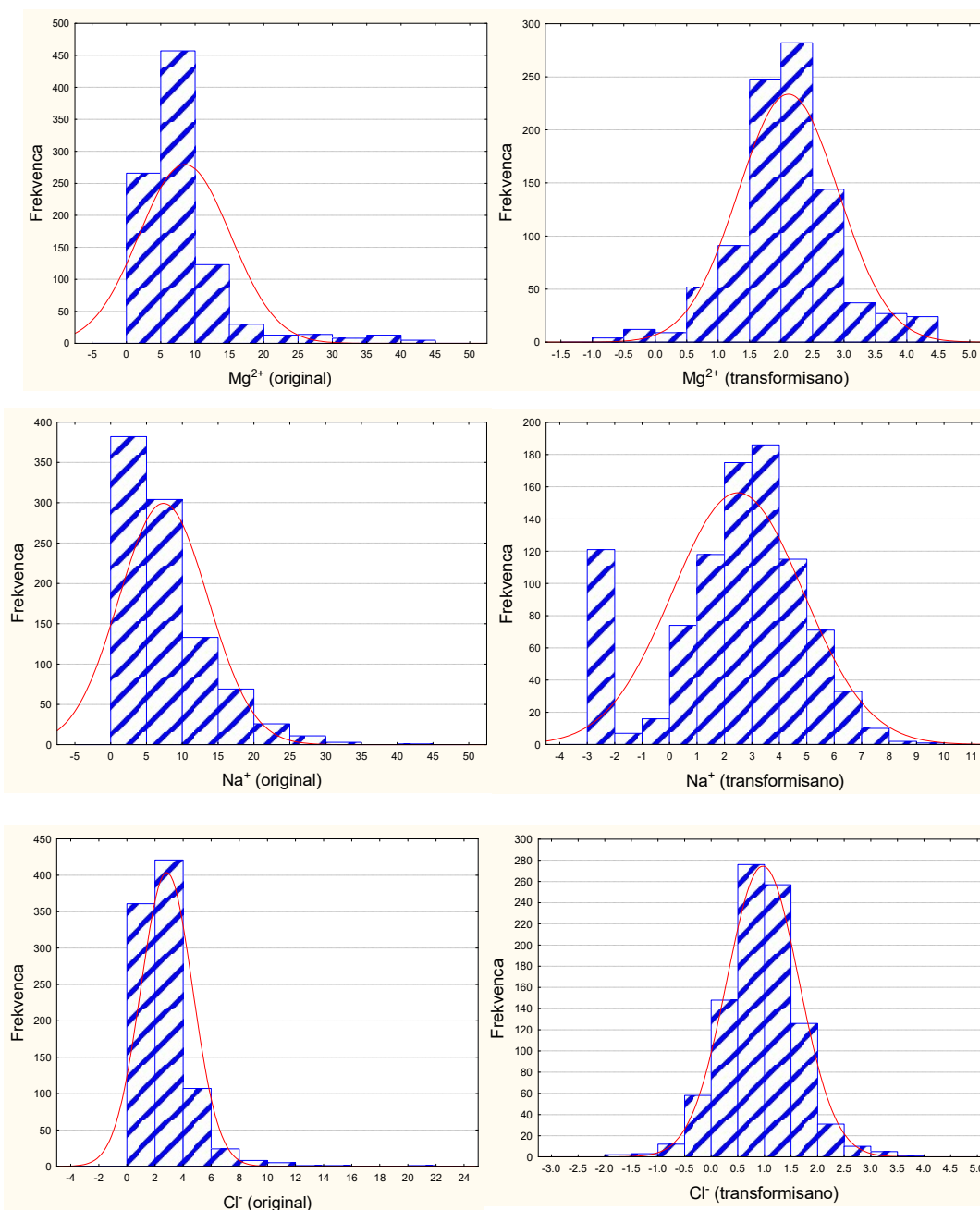
Параметри	Ар.ср	Гео.ср.	Мед.	Мин.	Макс.	Опс.	Коеф. ас.	Курт.
pH	7,94	7,93	7,94	7,04	9	1,96	-0,03	-0,04
Конд.	244,39	241,37	239	166	478	312	1,93	5,11
Ca ²⁺	57,74	56,96	57,54	32	92,71	60,71	0,09	0,14
Mg ²⁺	8,43	6,73	6,76	0,38	42,88	42,5	2,69	8,74
Na ⁺	7,3	2,72	6,28	0,01	41,18	41,17	1,21	1,97
СГ	2,8	2,36	2,5	0,1	21,4	21,3	3,03	17,82
HCO ₃ ⁻	199,66	196,13	196,1	85,4	392,2	306,8	1,78	5,36
SO ₄ ²⁻	24	21,55	21,14	1,6	102,54	100,94	1,89	6,5
NH ₄ ⁺	0,09	0,04	0,05	0,0004	6,44	6,44	12,74	200,89
Фосф.	0,02	0,01	0,01	0,000003	0,9	0,9	8,20	89,39

Ар. ср. (аритметичка средина), Гео. ср. (геометријска средина), Мед. (медијана), Мин. (минимум), Макс. (максимум), Опс. (опсег), Коеф. ас. (коэффициент асиметрије), Курт. (куртосис)

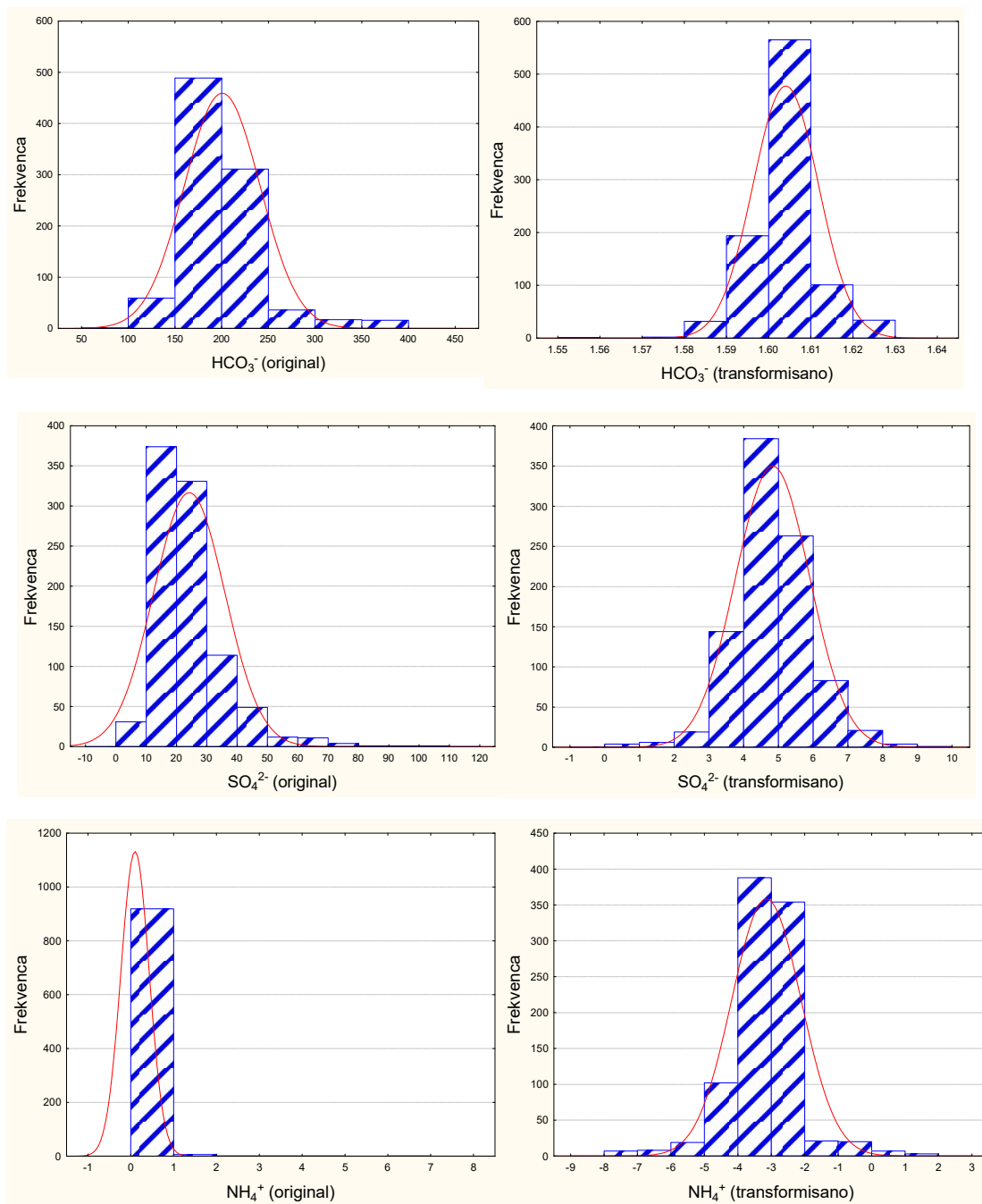
Одступање од нормалне расподеле потврђују и хистограми анализираних параметара, који су позитивно асиметрични, односно показују мали број високих вриједности (слика 21). И у овоме случају изузетак представљају рН вриједност и Ca²⁺, чији облик хистограма упућује на нормалну расподелу података. У циљу рјешавања проблема одступања података од нормалне расподеле, примијењена је Бокс-Кокс трансформација (Вох, Сох, 1964; Sakia, 1992, Стојковић, 2013). Ради се о скупу трансформација које оптимално нормализују сваку од задатих промјенљивих, елиминишући тако потребу насумичног испробавања различитих трансформација, у циљу избора најбоље опције (Osborne, 2010). Након примјене Бокс-Кокс трансформације, утврђено је да се подаци анализираних параметара боље прилагођавају нормалној расподјели, изузимајући рН вриједност и Ca²⁺, гдје су забиљежени бољи резултати прије интервенције одговарајућим математичким функцијама. Бокс-Кокс трансформација изведена је уз подршку софтвера Statistica 8 (StatSoft, 2007).



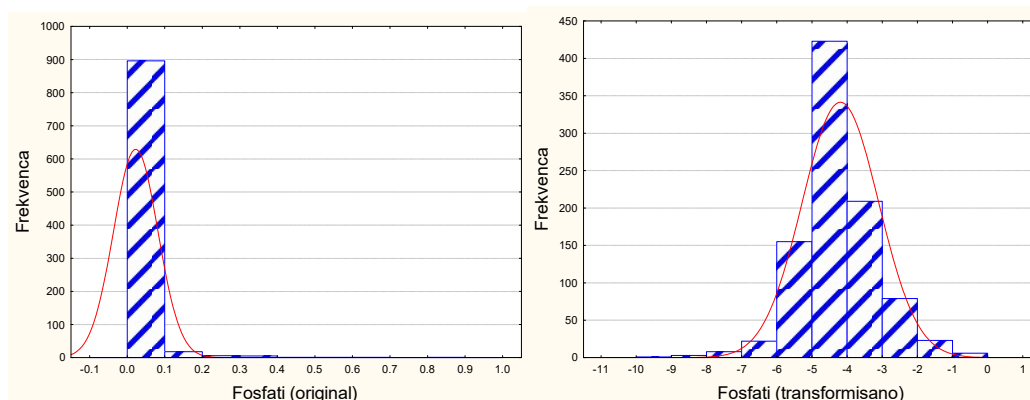
Слика 21. Хистограми анализираних параметара хемијског састава вода слива Требишњице прије (оригинал) и после (трансформисано) Бокс-Кокс трансформације



Слика 21. Хистограми анализираних параметара хемијског састава вода слива Требишњице прије (оригинал) и послије (трансформисано) Бокс-Кокс трансформације (наставка)



Слика 21. Хистограми анализираних параметара хемијског састава вода слива Требишњице прије (оригинал) и после (трансформисано) Бокс-Кокс трансформације (наставка)



Слика 21. Хистограми анализираних параметара хемијског састава вода слива Требишњице прије (оригинал) и послије (трансформисано) Бокс-Кокс трансформације (наставак)

На крају је свих 10 промјењљивих стандардизовано, тако што су израчунате њихове стандардне вриједности (z -вриједности), према сљедећој једначини (Güler et al. 2002):

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

гдје је:

z_i = стандардна вриједност узорка i ;

x_i = вриједност узорка i ;

\bar{x} = аритметичка средина;

s = стандардна девијација.

Стандардизација преводи податке у опсег између -3 и +3 стандардне девијације, са нулом као средњом вриједношћу аритметичке средине. Стандардизацијом се постиже да све варијабле имају једнаку тежину у статистичкој анализи, чиме се

превазилази проблем различитих мјерних јединица и различитих редова величине података (Güler et al. 2002, Cloutier et al. 2008, Стојковић, 2013, Thyne et al. 2004.). Осим за слив Требишњице, трансформација и стандардизација података хемијског састава вода посебно је урађена за њене најзначајније подсливове-Мушницу и Сушицу. Број узорака воде који обухватају свих 10 параметара у подсливу Мушнице износи 96, и узети су у периоду од 1997. до 2004. године, док број узорака у подсливу Сушице износи 51, узетих у периоду 2002-2013. године. Као и у сливу Требишњице, резултати описне статистичке анализе указивали су на боље прилагођавање Бокс-Кокс трансформисаних података хемијског састава вода наведених подсливова нормалној расподјели, изузимајући рН вриједност и Ca^{2+} , гдје није очекиван позитиван ефекат интервенције математичким функцијама. (табеле 8 и 9).

Табела 8. Резултати описне статистичке анализе параметара хемијског састава вода у подсливу Мушнице

Параметри	Ар.ср	Гео.ср.	Мед.	Мин.	Макс.	Опс.	Коеф. ас.	Курт.
рН	8,16	8,15	8,21	7,2	8,9	1,7	-0,76	1,77
рН transf.	52,48	52,33	53,08	39,27	63,99	24,72	-0,56	1,45
Ca^{2+}	56,55	55,65	56,77	32	78,4	46,4	-0,15	0,1
Ca^{2+} transf.	46,95	46,25	47,17	26,98	64,39	37,41	-0,18	0,12

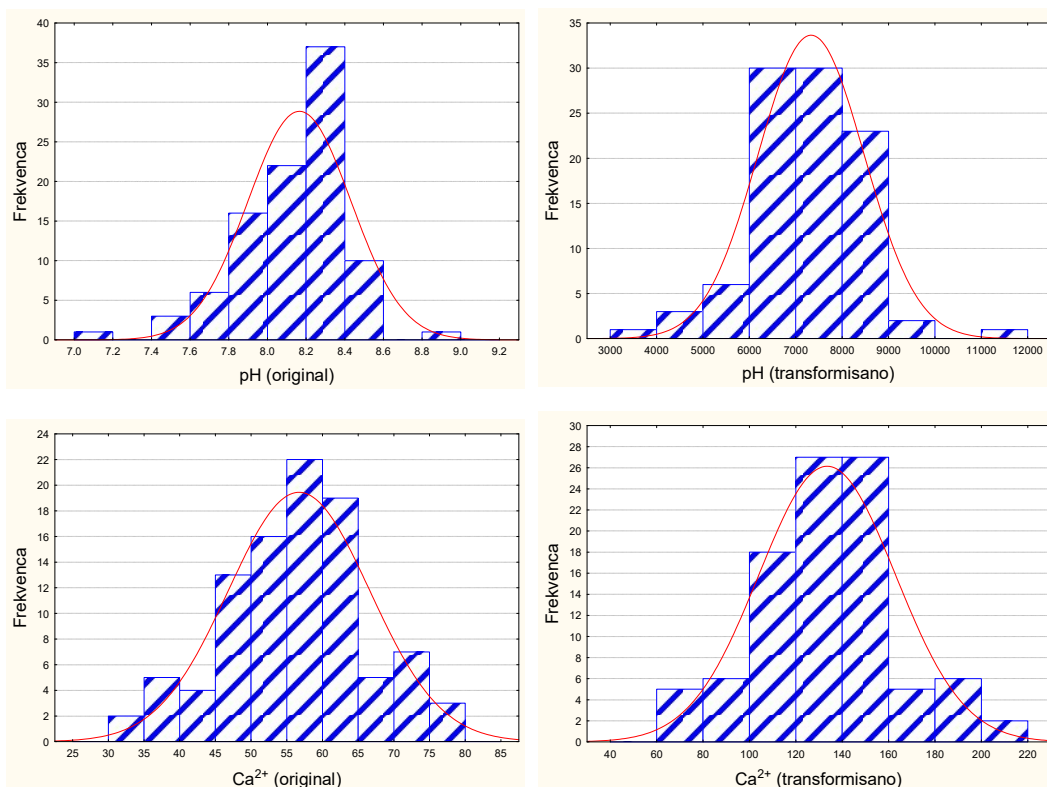
Ар. ср. (аритметичка средина), Гео. ср. (геометријска средина), Мед. (медијана), Мин. (минимум), Макс. (максимум), Опс. (опсег), Коеф. ас. (кофицијент асиметрије), Курт. (куртосис)

Табела 9. Резултати описне статистичке анализе параметара хемијског састава вода у подсливу Сушице

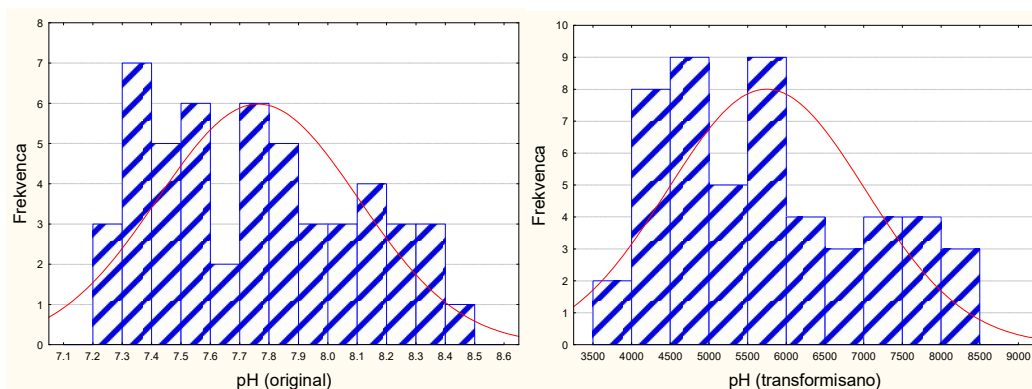
Параметри	Ар.ср	Гео.ср.	Мед.	Мин.	Макс.	Опс.	Коеф. ас.	Курт.
рН	7,76	7,75	7,74	7,23	8,41	1,18	0,25	-1,11
рН transf.	5731	5598	5555	3951	8414	4463	0,47	-0,91
Ca^{2+}	62,19	61,7	61,37	39,96	78,32	38,36	-0,25	0,45
Ca^{2+} transf.	213180	178953	174102	203776	589371	568993	1,1	1,13

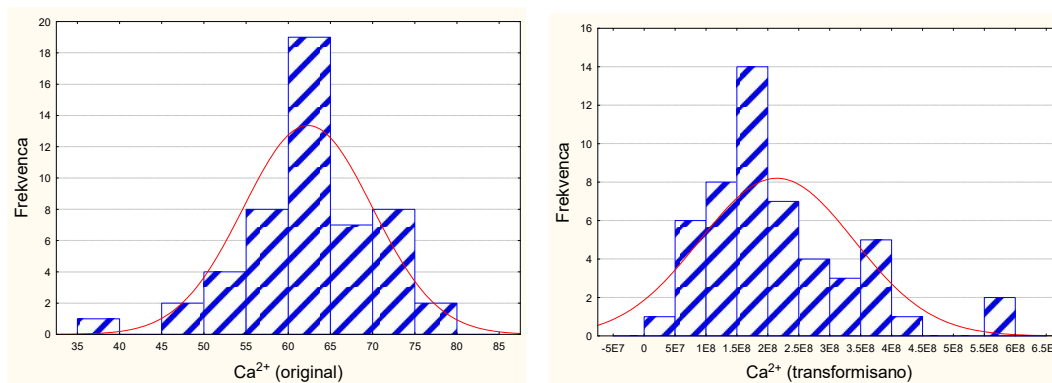
Ар. ср. (аритметичка средина), Гео. ср. (геометријска средина), Мед. (медијана), Мин. (минимум), Макс. (максимум), Опс. (опсег), Коеф. ас. (кофицијент асиметрије), Курт. (куртосис)

Анализа хистограма упућивала је на другачији закључак код података узетих у подсливу Мушнице, гдје су рН вриједност и Ca^{2+} показивали бољу прилагођеност нормалној расподјели након трансформације. Из тог разлога, стандардизација података у подсливу Мушнице извршена је након примјене Бокс-Кокс трансформације, док у подсливу Сушице није вршена интервенција над подацима рН вриједности и Ca^{2+} (слике 22 и 23).



Слика 22. Хистограми учесталости података рН вриједности и Ca²⁺ у водама подслива Мушнице прије (оригинал) и после (трансформисано) Бокс-Кокс трансформације





Слика 23. Хистограми учесталости података рН вриједности и Ca^{2+} у водама подслива Сушице прије (оригинал) и после (трансформисано) Бокс-Кокс трансформације

5.2.1. Хијерархијска кластер анализа

Статистичке технике, као што је хијерархијска кластер анализа, представљају моћно средство у хидрогеохемијским истраживањима. Користе се за оцјену узорак квалитета вода, као и за њихово груписање у различите популације (хидрогеохемијске групе-кластере), значајне у геолошком контексту, али и са аспекта статистичке анализе. Груписање узорака врши се на основу већег броја параметара, при чему се узорци издвајају у посебне групе на основу међусобне сличности. Хијерархијска кластер анализа оцијењена је ефикаснијом од кластеризације техникама К-средњих вриједности (K-means clustering) и неизразити К-средњих вриједности (fuzzy K-means clustering), јер омогућава полуобјективно графичко груписање, које не захтијева предодређивање броја група (Güler et al. 2002, Thune et al. 2004).

Класификација узорака на основу међусобне сличности назива се Q-тип кластер анализа, док се разврставање параметара назива R-тип кластер анализа (Стојковић, 2013).

Избор метода који се користе за процјену сличности/различитости између узорака и повезивање сличних узорака у групе, у великој мјери утиче на исход хијерархијске кластер анализе. За потребе хидрогеохемијских истраживања у сливу Требишњице разматрана је комбинација еуклидског растојања (Euclidean distance), као мјере сличности/различитости, и Вордове методе (Ward's method),

која је у функцији повезивања међусобно сличних узорака (Q-тип кластер анализе). Према Гилеру и др. (Güler et al. 2002), ова опција даје најизразитије групе, гдје сваки члан једне групе више личи њеним осталим члановима, од било којег другог који не припада поменутој групи. Упркос томе, као мјера сличности употребљено је квадратно еуклидско растојање (Squared Euclidean distance), које препоручује произвођач софтвера коришћеног за хијерархијску кластер анализу, уколико је истовремено одабран Вордов метод повезивања узорака (SPSS Statistics Version 20, IBM, 2011). У току спровођења хијерархијске кластер анализе, трансформација и стандардизација података показала се неопходном, јер параметри са високим или ниским вриједностима варијансе утичу на израчунавање еуклидске дистанце (Abreha, 2014).

Хијерархијско груписање узорака вода у сливу Требишњице, као и подсливовима Мушнице и Сушице, изведено је по агломеративном обрасцу, који полази од појединачних узорака као група, који се постепено спајају у једну групу. Као резултат тога поступка настаје дендограм, односно дијаграм хијерархијског груписања података, познат по једноставној интерпретацији и могућностима извођења бројних закључака. Број група и подгрупа узорака вода утврђен је визуелним прегледом дендограма, уз дефинисање границе груписања (phenon line). При томе је, у циљу смањења субјективности резултата, граница груписања дефинисана тако да разлике у хидрохемијских особинама издвојених група буду што израженије.

Као и код Q-типа кластер анализе, и за R-тип су коришћени трансформисани и стандардизовани подаци, уз квадратно еуклидско растојање као мјеру сличности/различитости, и Вордове методе повезивања међусобно сличних узорака.

5.2.2. Факторска анализа

Факторска анализа је статистичка техника која се примјењује на скуп промјењљивих, у циљу утврђивања које промјењљиве из скупа формирају кохерентне, релативно независне подскупове. Промјењљиве које су међусобно корелисне, али у великој мјери независне од осталих подскупова, комбинују се у

факторе. Сматра се да фактори одражавају основне процесе који су креирали корелације између промјењљивих (Tabachnick, Fidell, 2007).

Термин факторска анализа обухвата више различитих, мада сродних техника. По начину спровођења, оне се дијеле на анализу главних компоненти (principal components analysis, PCA) и анализу заједничких фактора (common factor analysis, CFA). Обје технике доводе до мањег броја линеарних комбинација првобитних промјењљивих, на начин који објашњава главнину варијансе у структури корелација (Pallant, 2011).

Иако наведене технике често дају сличне резултате, за потребе хидрогеохемијских истраживања у сливу Требишњице употребљена је анализа главних компоненти. Према Стивенсу (Stevens, 2002), PCA је математички једноставнија, и њеном примјеном се избегавају неки од могућих проблема са неодређеношћу фактора, који се приписују CFA. Осим тога, анализа главних компоненти је боља за уобичајени емпиријски преглед скупа података (Tabachnick, Fidell, 2007).

Спровођењу факторске анализе претходила је оцјена прикладности расположивих података за примјену ове технике. Овај поступак подразумијева преглед корелационе матрице и откривање значајнијих коефицијената корелације између промјењљивих, узимајући у обзир величину узорка. За тестирање оправданости примјене факторске анализе коришћени су Бартлетов тест сферичности (Bartlett's test of sphericity) и Кајзер-Мејер-Олкинов показатељ адекватности узорка (Kaiser–Meyer–Olkin measure of sampling adequacy, КМО), који су изведени уз подршку софтвера SPSS Statistics Version 20 (IBM, 2011).

Софтвер SPSS Statistics Version 20 употребљен је и за реализацију једног од најважнијих циљева примјене факторске анализе – издвајања (екстракције) фактора. Према Палантовој (Pallant, 2011), овај поступак обухвата испуњавање два супростављена захтјева – проналажење једноставног рјешења са најмањим бројем фактора и објашњавање што већег дијела варијансе оригиналног скупа података. У ту сврху коришћени су Кајзеров критеријум (Kaiser's criterion), Кателов дијаграм превоја (Cattell's scree plot) и Хорнова паралелна анализа (Horn's parallel analysis). За спровођење паралелне анализе употребљен је додатни софтвер, Monte Carlo PCA for Parallel Analysis, који служи за генерисање скупова случајних података, неопходних у поступку издвајања фактора.

У циљу интерпретације издвојених фактора, обављена је њихова ротација. Тиме је структура факторских тежина (factor loadings), тј. коефицијената корелације између промјењљивих и фактора тако представљена да се лакше тумачи, јер се ротирањем мијења перспектива посматрања података (Pallant, 2011). По правилу, предност је дата директној облимин косој ротацији (direct oblimin oblique rotation), која дозвољава корелисане факторе, али је њих теже протумачити, описати и представити. С обзиром да се показало да фактори издвојени у сливу Требишњице и подсливовима Мушнице и Сушице нису међусобно корелисани (табеле 41, 47 и 53), примијењена је варимакс ортогонална ротација (varimax orthogonal rotation). Ова ротациона техника је одабрана јер се најчешће користи у истраживањима, а њена рјешења се лакше тумаче и представљају (Tabachnick, Fidell, 2007).

Пожељан резултат ротације фактора подразумева постојање једноставне структуре (Thurstone, 1947). То значи да свака промјењљива даје велику тежину само једноме фактору, а сваком фактору више промјењљивих даје велике факторске тежине (Pallant, 2011). С обзиром да то на проучаваном простору није случај, прихваћена су и сложенија рјешења, јер омогућавају задовољавајућу интерпретацију хидрогеохемијских процеса. У оваквим околностима, ово је уобичајен начин поступања (Liu et al, 2014, Ogala et al, 2009, Папић, Стојковић, 2012, Rubio et al, 2000, Стојковић, 2013, Cloutier et al, 2008).

5.3. Утицај матичне стијене на хемијски састав воде

Техника извођења закључка о врсти матичне стијене (source-rock deduction), базирана је на поједностављеном масеном билансу јона (mass balance), са циљем стицања увида у могуће поријекло вода које су предмет проучавања. Ова техника се спроводи у више корака, који обухватају анализу рН вриједности воде, претварања садржаја хемијских елемената из mg/l у meq/l, поређење садржаја натријума и хлорида, поређење садржаја калцијума и сулфата и сл. (Hounslow, 1995). Извођење закључка о врсти матичне стијене, уз резултате хемијских анализа вода, може послужити за одабир минералних фаза (mineral phases), које се користе за израду инверзног геохемијског модела. У табели 10. дато је скраћено образложење технике извођења закључка о врсти матичне стијене.

Табела 10. Скраћено образложење извођења закључка о врсти матичне стијене (Hounslow, 1995)

Параметар	Вриједност	Закључак
SiO_2 (mmol/l)	>0,5	вулканско стакло или могући утицај хидротермалих вода
$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SiO}_2}$	>10 >5 и <10 <5	распадање карбоната неодређено распадање силиката
$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-}$	<1 >1 и <2 >2	катјонска измјена распадање албита феромангански минерали
$\frac{\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-}{\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}}$	>0,2 и <0,8 <0,2 и >0,8	могуће распадање плагиокласа потенцијално распадање плагиокласа
$\frac{\text{Na}^+}{\text{Na}^+ + \text{Cl}^-}$	>0,5 =0 <0,5 УРМ >500 <0,5 УРМ <500 >50 <0,5 УРМ <50	поријекло натријума осим из халита-албит, јонска измјена растворени халит реверсно омекшавање, морска вода аналитичка грешка кишница
$\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}$	$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SiO}_2} > 10$ =0,5 <0,5 >0,5 $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SiO}_2} < 10$ >0,5 <0,5	распадање карбоната распадање доломита распадање кречњака и доломита растварање доломита, таложење калцита или морска вода распадање силиката феромангански минерали распадање гранита
$\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}}$	=0,5 <0,5 рН <5,5 <0,5 неутрално >0,5	растварање гипса оксидација пирита замјена калцијума-јонска измјена или таложење калцијума поријекло калцијума осим из гипса-карбонати или силикати
$\frac{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-}}$	>0,8 и <1,2	дедоломитизација
УРМ	>500 <500	распадање карбоната, слани раствор или морска вода распадање силиката
$\frac{\text{Cl}^-}{\text{сума анјона}}$	>0,8 УРМ >500 >0,8 УРМ <100 <0,8	морска вода, слани раствор или евапорити кишница распадање стијена
$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{сума анјона}}$	>0,8 <0,8 високи сулфати <0,8 ниски сулфати	распадање силиката или карбоната растварање гипса морска вода или слани раствор
Ланжелијеов индекс	позитиван 0 негативан	презасићен у односу на калцит засићен у односу на калцит незасићен у односу на калцит

Техника извођења закључка о врсти матичне стијене спроведена је над узорцима који су узети на главном току Требишњице, као и подсливовима Мушнице и Сушице. Избор узорака извршен је на основу података о правцу површинског отицања, резултатима примјене методе трасирања вода и припадности одговарајућим групама и подгрупама издвојеним хијерархијском кластер анализом. У обзир су узети само узорци који укључују све макроеlemente, са блиским временом узорковања и вриједностима параметара који су слични медијанама подгрупа којој припадају. При томе је предност дата новијим узорцима, како би се узеле у обзир све промјене у сливу које утичу на физичко-хемијске и бактериолошке карактеристике вода. Техника извођења закључка о врсти матичне стијене у сливу Требишњице и припадајућим подсливовима, спроведена је уз подршку софтвера AquaChem 2014.1 (Schlumberger Water Services, 2013).

На основу наведених критеријума, у сливу Требишњице је одабран узорак воде са врела Омбле, узет 26.11.2002. године, као једине из које су доступни подаци физичко-хемијских и бактериолошких анализа воде са овога мјеста. Сви расположиви узорци вода Омбле припадају групи II, заједно са узорцима површинских токова и извора Ластванске антиклинале. Истовремено са узимањем узорка на Омбли, извршено је узорковање вода на Требишњици, са којом је утврђена подземна хидролошка веза (Енергоинвест, 1967). Тачно мјесто узимања узорка је Горица, 2 km узводно од понора Градина, којим воде Требишњице отичу према врелу Омбле. Наведени узорак припада подгрупи 1 групе I.

У подсливу Сушице, одабран је узорак из доњег дијела главног тока, који припада подгрупи 2 групе I, карактеристичној по водама ниже минерализације. Техника извођења закључка о врсти матичне стијене примијењена је и над узорком воде са извора у Ластви, сврстаним у подгрупу 4 групе II, на основу већих вриједности анализираних параметара. Осим наведеног, у обзир су узети и узорци са акумулације у Горици и билећке акумулације испод бране Гранчарево, који припадају подгрупи 1 групе I слива Требишњице. Сва наведена узорковања вода обављена су истовремено, 24.02.2009. године, у циљу израде инверзног геохемијског модела утицаја вода отоке акумулације Билећа, ријеке Сушице и извора у Ластви на физичко-хемијске карактеристике вода акумулације Горица.

У подсливу Мушнице, одабран је узорак воде из његовог доњег дијела, са Мушнице код Срђевића, узет 06.11.2003. године. Овај узорак из влажнијег дијела године, има за циљ да извођење закључка о врсти матичне стијене учини објективнијим, умањујући присуство загађујућих материја. Према Бањку (Бањак, 2007), повећање протицаја Мушнице позитивно утиче на квалитет њених вода, оптерећених антропогеним утицајима у доњем току.

Техника извођења закључка о врсти матичне стијене примијењена је и на извор Требишњице, потопљен водама акумулације Билећа, према којем подземно отичу воде Мушнице. Узорак воде са дубине од 10 m изнад потопљеног извора узет је 18.11.2003. године, а сврстан је у подгрупу 1 групе I вода слива Требишњице.

5.4. Хидрогеохемијско моделовање

Математички модел је копија неког објекта или система из реалног свијета. Представља покушај разумијевања процеса (концептуални модел) и његовог превођења на језик математике. Састоји се од три велике компоненте: специфичних података који описују систем од интереса (нпр. који су процеси важни), једначина које се рјешавају у моделу и излаз модела (model output) (National Research Council, 1990).

Све наведене компоненте су важне и за геохемијски (хидрогеохемијски) модел, уз једну додатну компоненту: равнотежу (equilibrium) и кинетички образац за хемијске реакције између хемијских елемената који су предмет проучавања (Zhu, Anderson, 2002). Основа модела је систем равнотеже, као један облик хемијске равнотеже, који се састоји од воде и опционо од једног или више минерала. Температура и састав система познати су на почетку израде модела, што омогућава израчунавање равнотежног стања. Притисак такође утиче на равнотежно стање, али у мањој мјери, осим ако није присутна гасна фаза (gas phase) (Bethke, 2008).

Геохемијски модели могу се класификовати зависно од нивоа њихове сложености. Специјација-растворљивост модели (speciation-solubility models) не садрже просторне или временске податке, и понекад се називају нула-димензија модели. Пут реакције модели (reaction path models) симулирају узастопне кораке реакције система као одговор на масу или енергију флукса. Неки временски подаци су укључени у смислу напретка реакције, али модели не садрже просторне податке.

Удружене реактивне моделе транспорта маса (coupled reactive mass transport models) карактеришу и временски и просторни подаци о хемијским реакцијама, посједују сложеност која је пожељна у заштити животне средине, али су компликовани за употребу (Zhu, Anderson, 2002).

Континуиран напредак у развоју модела остварен је од 60-их година XX вијека, развојем софтвера за интерпретацију геохемијских процеса. Упоредо са развојем модела јонских асоцијација (ion association models), геохемичари су почели квантитативно тумачити хемијску еволуцију у системима подземних вода. Развој нумеричких кодова који имају могућност квантитативног оцјењивања хемијске еволуције настављен је у два правца, као инверзно („inverse“) и „унапријед“ („forward“) геохемијско моделовање (Glynn, Plummer, 2005).

Инверзно геохемијско моделовање се користи у случајевима када је већ познат хемизам вода и састав чврсте фазе, а неопходно је сазнати које су се реакције догодиле између хидраулички повезаних мјеста узорковања. Постоје двије врсте инверзног геохемијског модела: еволуција хемизма подземне воде између два мјеста узорковања и мијешање узорака (Šrácsek, Zeman, 2004).

Насупрот томе, унапријед геохемијско моделовање користи се за симулацију исхода хипотетичких реакција, засновних на дефинисању почетних услова и претпостављеног сета реакција, уз употребу свеобухватне термодинамичке базе података (Glynn, Plummer, 2005).

За проучавање геохемијских реакција које контролишу хемијски састав вода у сливу Требишњице, примијењено је инверзно моделовање. Избор овог типа моделовања заснован је на чињеници да на проучаваном простору нису вршене квантитативне интерпретације хемијске еволуције вода, упркос постојању одговарајућих података. Инверзно геохемијско моделовање треба да претходи моделовању унапријед, с обзиром да је неопходно прво идентификовати постојеће хидрогеохемијске реакције у сливу, и тек онда приступити њиховом симулирању. У раду су примијењене обје врсте инверзног моделовања, оно које има за циљ утврђивање еволуције вода, као и моделовање мијешања узорака.

5.4.1. AquaChem 2014.1

AquaChem је софтверски пакет специјално развијен за графичке и нумеричке анализе и моделовање података квалитета воде. Одликује се прилагодљивом базом података физичких и хемијских параметара, и нуди велики избор алата за анализу, прорачуне и графичко представљање. Софтверски пакет омогућава конверзију јединица, прорачун биланса наелектрисања (charge balances), поређење и мијешање узорака, израду статистичких извјештаја, анализу трендова и сл. AquaChem обухвата и прилагодљиву базу стандарда квалитета воде, са системом за упозоравање на узорке чији садржаји прелази граничне вриједности. Наведене аналитичке могућности, софтверски пакет допуњава великим избором дијаграма, који се уобичајено користе за представљање хемијских особина података квалитета воде. Поред тога, AquaChem садржи и интегрисан линк са програмом за геохемијско моделовање PHREEQC (Schlumberger Water Services, 2013).

Примјена софтверског пакета AquaChem 2014.1, подразумијева претходно прилагођавање начина изражавања, вриједности и врсте анализираних параметара његовим захтјевима. Тако је на основу количника релативне молекулске масе CaO и релативне атомске масе Ca^{2+} , садржај CaO у mg/l прерачунат у садржај Ca^{2+} . Аналогним поступком прерачунате су вриједности MgO у Mg^{2+} и N у NH_4^+ , NO_2^- и NO_3^- .

У извјештајима Лабораторије за хемијска и микробиолошка испитивања воде ХЕТ-а, Лабораторије Геоинститута у Београду, Института за воде д.о.о. Бијелина и Испитне лабораторије Sistem Qualita,S д.о.о. Пале, нису наведени подаци о хидрокарбонатима. Због тога је садржај овог макроелемента одређен рачунски, множењем вриједности алкалитета израженог у meq/l са релативном масом јона HCO_3^- (61,008).

У наведеним лабораторијама, изузев Геоинститута у Београду, није одређиван натријум. Садржај Na^+ израчунат је примјеном софтвера AquaChem, укључивањем опције „Find Missing Major Ion“, којом се добија вриједност недостајућег макроелемента на основу биланса анјона и катјона у узорку, изражених у meq/l.

Мјерење специфичне електричне проводљивости (кондуктивности) вршено је према референтној температури од 18°C . С обзиром да AquaChem захтијева

изражавање кондуктивности на температури од 20° С, било је неопходно извршити корекцију. Корекција измјерене кондуктивности (К) на мјереној температури (Т) извршена је на основу обрасца:

$$K_r = K - 0,02(T - T_r)K$$

гдје је К коригована, односно стандардизована кондуктивност на референтној температури T_r .

Након прилагођавања наведених параметара стандардима софтвера AquaChem, креирана је база података. Тиме су стечени услови за генерисање више типова извјештаја (Reports), од којих су за хидрогеохемијска истраживања у сливу Требишњице посебан значај имали: преглед базе података, стандарди квалитета воде, закључак о врсти матичне стијене, корелациона матрица и преглед узорка.

Преглед базе података (Database Summary) даје сумарне податке о броју мјеста узимања узорака, броју активних узорака, анализираних параметара, броју узорака по мјесту њиховог узимања укључујући датум првог и последњег узорковања, преглед свих анализираних параметара у узорцима, укључујући јединице, минималну и максималну вриједност и сл.

Стандарди квалитета воде (Water Quality Standards) дају листу параметара који прелазе најмање један од нивоа толеранције одабраног узорка. Извјештај уобичајено садржи стандарде Свјетске здравствене организације (World Health Organization-WHO) и Агенције за заштиту животне средине САД-а (U.S. Environmental Protection Agency-US EPA), али је могуће креирање и других стандарда.

Закључак о врсти матичне стијене (Rock Source Deduction) даје процјену о врстама минерала са којим вода долази у додир.

Корелациона матрица (Correlation Matrix) омогућава утврђивање линеарне зависности између појединих хидрогеохемијских параметара.

Преглед узорка (Sample Summary) даје увид у појединачне узорке, укључујући макроелементе, хидрохемијске фације, израчунату тврдоћу, јонски биланс, однос јона и сл.

Велики значај за анализу и интерпретацију хидрогеохемијских података имају дијаграми. Иако AquaChem омогућава израду више различитих типова дијаграма, циљем истраживања предвиђена је употреба њих 4: Пајперовог, расутог, дијаграма временских серија и Вилкоксовог дијаграма.

Пајперов дијаграм (Piper Plot) приказује главне катјоне (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) и анјоне (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) изражене у meq %. На тај начин илуструје припадност вода у сливу одређеном типу.

Расути дијаграм (Scatter Plot) користи се за утврђивање и приказивање линеарне зависности између појединих хидрогеохемијских параметара.

Дијаграм временских серија (Time Series Plot) служи за представљање промјене вриједности појединих параметара у функцији времена.

Вилкоксов дијаграм (Wilcox Plot) се користи за оцјену употребљивости вода за наводњавање. То је поједностављени расути дијаграм са вриједностима релативне активности адсорпције натријума (Sodium Adsorption Ratio-SAR) на Y оси, и опасности од заслањивања (Salinity Hazard) на X оси.

5.4.2. PHREEQC-3

PHREEQC-3 је рачунарски програм написан у C и C⁺⁺ програмским језицима, посебно дизајниран да обавља разноврсне хидрогеохемијске прорачуне. Намијењен је за симулацију хемијских реакција и процеса транспорта у природним или загађеним водама, у лабораторијским експериментима или индустријским поступцима. Програм је заснован на хемијској равнотежи водених раствора који су у интеракцији са минералима, гасовима, чврстим растворима, измјењивачима и процесом површинске сорпције. Назив програма представља акроним од PH-REdox-Equilibrium (pH-редокс-равнотежа), мада су његове могућности веће и обухватају модел кинетичке реакције и једнодимензионални транспорт (one-dimensional transport). PHREEQC-3 примјењује више типова модела, са сљедећим могућностима:

1. специјација и израчунавање индекса засићености (saturation index-SI);
2. реакција „у чаши“ (batch-reaction) и прорачун једнодимензионалног транспорта са повратном и неповратном реакцијом, који укључује водени, минерални, гасни и чврсти раствор, површинску комплексацију (surface-complexation), јонску измјењивачку равнотежу (ion-exchange equilibria), пренос молова реактаната,

кинетички контролисане реакције, мијешање раствора и промјене притиска и температуре;

3. инверзно моделовање (Parkhurst, Appelo, 2013).

Од свих наведених могућности програма PHREEQC-3, посебан значај за хидрогеохемијска проучавања представља утврђивање индекса засићености, као оцјене стања динамичке равнотеже између слободних јона раствора и чврсте супстанце. Израчунавање индекса засићености представља увод у израду инверзних геохемијских модела, који су идентификовани као један од посебних циљева истраживања у сливу Требишњице.

5.4.3. Инверзно моделовање

Инверзно моделовање се користи за одређивање геохемијских реакција које контролишу хемијски састав подземних вода и промјене у хемијском саставу вода дуж пута отицања (flow path). Поступак се заснива на прорачуну броја молекула минерала и гасова који се морају растворити или излучити да би се објаснила разлика у саставу између почетне и крајње воде (initial and final water end members) (Parkhurst, Appelo, 2013). При томе се инверзним моделовањем не прогнозира будући састав природних или загађених вода, већ се објашњава њихова хемијска и изотопска еволуција (Glynn, Plummer, 2005).

Основна идеја за примјену инверзног моделовања је реконструкција геохемијске еволуције подземних вода на основу њиховог хемијског састава. На примјер, уколико је познат хемијски састав изворске воде, с једне стране, и кишнице, с друге, биће могуће реконструисати кроз које геолошке формације кишница мора да прође након инфилтрације, да би промијенила свој хемијски састав, као резултат реакције са минералним и гасним фазама (растварање, таложење, дегазација), на начин који објашњава састав изворске воде (Merkel, Planer-Friedrich, 2005)

Чест мотив за израду геохемијских модела је немогућност хидрогеолога да открију путеве отицања подземних вода, примјеном искључиво хидрауличких показатеља (Zhu, Anderson, 2002). Насупрот томе, у сливу Требишњице путеви отицања подземних вода углавном су познати, захваљујући примјени трасерских метода, посебно 50-их и 60-их година XX вијека. Из тога разлога, геохемијска

моделовања на овоме простору имају за циљ утврђивање хемијске еволуције вода, без ризика да ће за почетну и крајњу воду бити изабране оне које се не налазе на истом путу отицања.

5.5. Оцјена квалитета воде

5.5.1. Употреба у домаћинству

Квалитет вода у сливу Требишњице оцјењен је на основу Уредбе о класификацији вода и категоризацији водотока (Влада Републике Српске, 2001). Овај поступак је спроведен у складу са чланом 14. Уредбе, са посебним нагласком на дијелове слива са највећим одступањима од I класе, која је прописана за Требишњицу. У члану 26. Уредбе о класификацији вода и категоризацији водотока, наведено је да првој класи одговарају „подземне и површинске воде које се у свом природном стању или после дезинфекције могу користити за пиће или у прехранбеној индустрији, као и површинске воде за раст и развој племенитих врста риба (пастрмка)“.

5.5.2. Погодност за наводњавање

Погодност вода за наводњавање зависи од њеног хемијског састава и садржаја растворених материја. Утврђује се према различитим критеријумима, али су највише у употреби класификације US Salinity Laboratory Staff (Allison et al, 1954), које се заснивају на вриједности специфичне електричне проводљивости и релативне активности адсорпције натријума.

Класификација заснована на специфичној електричној проводљивости има за циљ подјелу вода у зависности од вриједности њиховог салинитета. Према овоме критеријуму, вода се дијеле у четири групе, представљене у табели 11.

Табела 11. Оцјена погодности вода за наводњавање заснована на вриједности специфичне електричне проводљивости (Allison et al, 1954)

Групе	Ознака групе	Напомена
<250 μmho	Вода ниског салинитета (C_1)	Погодна за наводњавање свих биљних врста на свим земљиштима.
250-750 μmho	Вода средњег салинитета (C_2)	Погодна за наводњавање биљака средње толерантних према соли, на земљиштима средњег интензитета испирања.
750-2250 μmho	Вода високог салинитета (C_3)	Потребан избор биљака високе толерантности према солима, гајених на земљиштима високе дренаже.
>2250 μmho	Вода врло високог салинитета (C_4)	Није погодна за наводњавање у уобичајеним условима.

Релативна активност адсорпције натријума (Sodium adsorption ratio-SAR) је показатељ износа у којем натријум из воде за наводњавање замјењује калцијум и магнезијум у земљишту, нарушавајући тиме његову структуру (Hounslow, 1995). Може се одредити на основу обрасца (Allison et al, 1954):

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{2}}}$$

гдје је садржај јона изражен у meq/l .

Као и код класификације засноване на специфичној електричној проводљивости, и у овом случају воде је могуће подијелити у четири групе (табела 12).

Табела 12. Оцјена погодности вода за наводњавање заснована на вриједности специфичне електричне проводљивости (Allison et al, 1954)

Ознака групе	Напомена
Вода са ниским садржајем натријума (S ₁)	Може се користити за наводњавање већине биљака.
Вода са средњим садржајем натријума (S ₂)	Захтијева земљишта добре дренажности и ниског капацитета адсорпције.
Вода са високим садржајем натријума (S ₃)	Над земљиштима је потребно предузети специјалне мјере у циљу спрјечавања дејства замјењивог натријума
Вода са врло високим садржајем натријума (S ₄)	Углавном се не може користити за наводњавање.

Софтверски пакет AquaChem 2014.1 омогућава израчунавање опасности од магнезијума (Magnesium Hazard-MH). Магнезијум се сматра штетним за развој биљака, нарочито при ниским садржајем калцијума. Уколико је вриједност $MH > 50$ meq/l, вода је неупотребљива за наводњавање свих врста култура. Опасност од магнезијума је могуће израчунати према сљедећем обрасцу (Schlumberger Water Services, 2013):

$$MH = \frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+} + Mg^{2+}} * 100$$

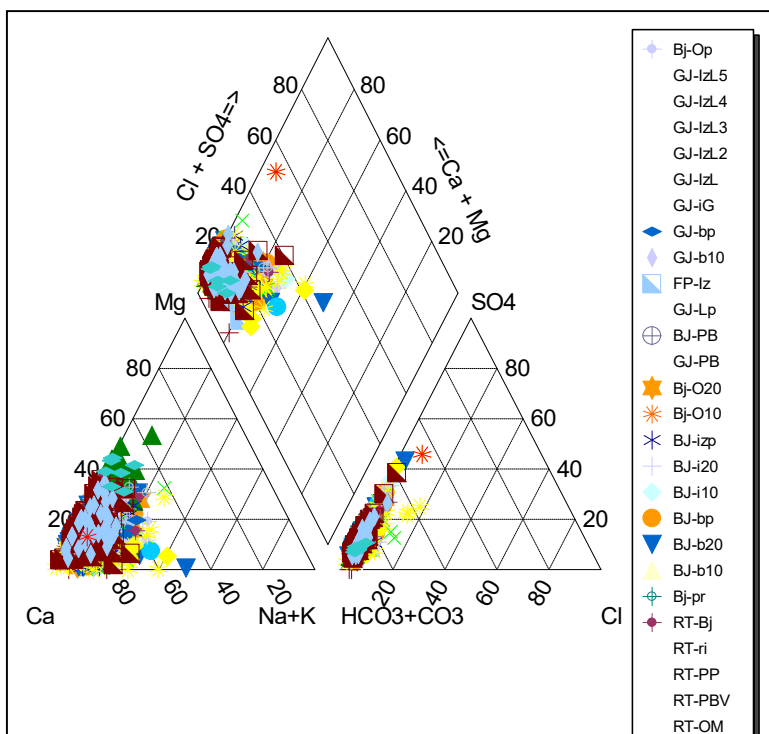
гдје је садржај јона изражен у meq/l.

6. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

6.1. Опште хидрогеохемијске карактеристике проучаваних вода

Хемијски састав вода у сливу Требишњице последица је њихове интеракције са околином. Површински токови и водне акумулације формирају се у горњим дијеловима Земљине коре и карактерише их интензивна водозамјена, атмосферски утицаји, веза са издани и дјеловање живог свијета, посебно човјека. Хемизам подземних вода више је условљен литолошким саставом, дубином залијегања издани, брзином циркулације и мијешањем са површинским водама.

Као резултат дјеловања ових фактора јавља се више типова површинских вода у сливу, са преовлађујућим Са-НСО₃. Од 1427 узорака са утврђеним вриједностима макроелемената, овај тип воде заступљен је код њих 857, односно у 60,1 % узорака. Тип воде Са-Mg-НСО₃ други је по значају, карактеристичан за 365 узорака (25,58 %). Овај тип воде доминантан је у сливу Сушице и изворима сјеверозападног дијела Ластванске антиклинале, због доминантне заступљености тријаских доломита. Доломити су фактор повремене појаве овога типе воде на акумулацијама Билећа и Горица, али и у осталим дијеловима слива, нарочито у сушнијем дијелу године, када је повећано учешће подземних вода у површинском отицају. У сушнијем дијелу године могућа је појава типа воде Са-НСО₃-SO₄ (52 узорка, 3,6 %) и Са-Na-НСО₃-SO₄ (30 узорака, 2,1 %), углавном на акумулацијама Билећа и Горица и у доњем току Мушнице (слика 24).



Слика 24. Пајперов дијаграм садржаја макроелемената у површинским водама слива Требишњице за период 1975-2013. године

Температура вода на проучаваном простору у највећој мјери зависи од интензитета инсолације и дубине залијегања издани. Креће се од 0,8°C, колико је измјерено 11.05.1988. године на на ријечи Врби, и вриједности од 27°C, утврђене 14.07.1998. и 21.06.2012. године на Мушници у Автовцу (табела 13).

Воде слива Требишњице одликује повишена рН вриједност, што је условљено преовладавањем базних компоненти у стијенама које га израђују. Најнижа рН у износу од 6,74 утврђена је 05. 07. 2012. године у узорку из бушотине РВ764, која се налази на простору Рудника и Термоелектране Гацко, и вјероватна је посљедица антропогених утицаја. Ниска вриједност наведеног параметра од 7,04 констатована је и на извору Омбле, 26.11.2002. године, и показатељ је повећаног садржаја слободног CO₂. Висока рН, која превазилази уобичајене вриједности за ријеке и језера, достиже 9,1, а утврђена је на Мушници у Автовцу 15.06.1999.

године. Изражен алкалитет уочен је и на површини акумулације Билећа изнад бране Гранчарево, 29. 09. 2008. године, када је рН износила 8,87. Највећа рН вриједност у сливу, као несумњива посљедица загађења, утврђена је на водосабирнику Термоелектране у Гацку, гдје достиже износ од 12,91.

Tabela 13. Максималне, минималне и средње вриједности¹ физичко-хемијских параметара у водама слива Требишњице за период 1975-2013. године (ХЕТ, модификовано и допуњено)

Параметар	Минимум	Максимум	Аритметичка средина
Температура воде (°C)	0,8	27	12,72
рН	7,04	9,1	7,94
Растворени кисеоник (mg/l)	5,19	27,5	11,26
CO ₂ (mg/l)	<0,01	19,5	1,84
Ca ²⁺ (mg/l)	26,3	92,7	58,1
Mg ²⁺ (mg/l)	<0,01	48,5	8,61
Na ⁺ (mg/l)	<0,01	52,3	7,77
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	103,1	457,6	201,8
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	<0,01	102,5	23,9
Cl ⁻ (mg/l)	0,1	27,8	2,9
Кондуктивност (µS cm ⁻¹)	140	785	247,5
Остатак испарења (mg/l)	89	513	190,2
NH ₄ ⁺ (mg/l)	<0,0	6,44	0,0895
NO ₂ ⁻ (mg/l)	<0,02	0,72	0,01744
NO ₃ ⁻ (mg/l)	<0,02	22,15	2,23
P (mg/l)	<0,0030	0,9	0,02193
Fe (mg/l)	<0,01	0,7	0,036
Mn (mg/l)	<0,01	<0,01	<0,01

¹Вриједности аритметичких средина односе се само на детектоване вриједности

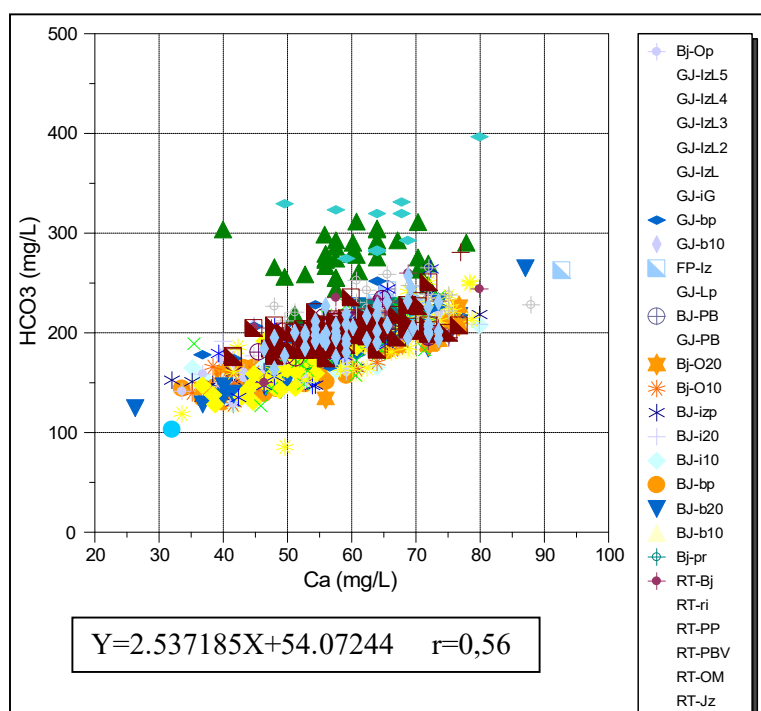
Садржај кисеоника на проучаваном простору варира у распону од 5,19 до 27,5 mg/l. Нижа вриједност утврђена је на потоку у Ластви, 19. 11 2003. године, а максимална на Мушници у Автовцу, 21. 06. 2012. године.

Процент zasiћености вода кисеоником креће се од 46,6 %, колико је утврђено на дну језера Врба, и вриједности од 217,29 %, достигнуте 26. 07. 2004. године, на 8 m дубине код извора Требишњице на акумулацији Билећа. Високи проценти zasiћености воде кисеоником најчешће се јављају на Требишњици низводно од градског пречистача отпадних вода.

Промјена ВРК₅ нема изражен сезонски карактер, мада је уочено да се високе вриједности најчешће јављају у топлијем дијелу године, када је најинтензивније разлагање органских материја. Иако ВРК₅ ријетко прелази 3 mg/L, апсолутни максимум од 6,17 mg/l достигао је 15.06.1999. године на Мушници у Автовцу. Најнижа вриједност ВРК₅ на свим осматраним мјестима не прелази 0,60 mg/l.

Повишена рН вриједност указује на низак садржај угљендиоксида у води. Најнижи садржај, испод границе детектибилности, повремено је утврђиван у свим дијеловима слива Требишњице. Највећа вриједност угљендиоксида од 19,5 mg/l утврђена је на језеру Врба, 25.05. 1990. године.

Доминантан катјон у површинским водама проучаваног слива представља калцијум. Његов садржај варира између 26,3 mg/l колико је утврђено на Мушници у Автовцу 15.06.1999. године, и вриједности са извора у Пађенима-Фатничко поље, који достиже 92,7 mg/l. Највећи дио јона Ca^{2+} настаје процесом растварања кречњака, који се интензивно одвија под утицајем угљене киселине (слика 25).



Слика 25. Однос садржаја јона калцијума и хидрокарбоната у водама слива Требишњице за период 1975-2013. године

Магнезијум углавном настаје растварањем доломита, и у односу на калцијум карактерише се скромнијим присуством у води. Садржај Mg^{2+} креће се између износа нижег од границе детектибилности, утврђеног 14.07.1998. године на Мушници у Срђевићима, и вриједности од 48,52 mg/l, коју је на Сушици достигао 15.07.2013. године.

Садржај натријума у просјеку је већи од садржаја магнезијума. Иако је и овај параметар повремено испод границе детектибилности, највећа вриједност у сливу коју је достигао на Мушници у Автовцу износи $52,32 \text{ mg/dm}^3$. Формирање јона Na^+ могуће је дјелимично објаснити растварањем халита, и евентуално седимената са концентracијом лако растворљиве соли Na_2SO_4 .

Хидрокарбонати представљају најважнију макрокомпоненту хемијског састава вода у сливу Требишњице. Њихов садржај варира између $103,1 \text{ mg/l}$, колико је утврђено 21.08.2002. године на извору у Вилиној пећини (Церничко поље), и вриједности од $457,6 \text{ mg/l}$, која је на Сушици достигнута 15.07.2013. године. Преовладавање HCO_3^- јона над Ca^{2+} резултат је растварања кречњака и доломита, а у мањој мјери и дисосовања угљене киселине (слика 25). Екстремне вриједности хидрокарбоната, мање од 70 и веће од 600 mg/l , јављају се у бушотинама у близини Рудника и Термоелектране Гацко, као посљедица загађења индустријским отпадним водама.

Сулфатни јони су знатно мање заступљени од јона хидрокарбоната. Њихов најнижи садржај, испод границе детектибилности, утврђен је 11.10.1978. и 08.11.1979. године у узорку из бушотине РВ581 у Наданићима (Гацко), док је највиши достигнут 25.01.2011. године на Требишњици испод бране Горица, и износи $102,54 \text{ mg/l}$. Јони SO_4^{2-} потичу од једињења CaSO_4 и MgSO_4 , мада су веома високе вриједности, од преко 200 mg/l , утврђене у водосабирнику Рудника и Термоелектране Гацко, несумњива посљедица антропогених утицаја.

Хлориди су слабо заступљени у водама проучаваног слива. Њихов најнижи садржај од $0,1 \text{ mg/l}$ утврђен је на Требишњици испод пречистача отпадних вода, 16.09.2003. године. Највиша вриједност Cl^- достигнута је 07.09.1999. године на Мушници у Срђевићима, и износи $27,8 \text{ mg/l}$. Поријекло хлорида углавном је везано за растварање минерала халита.

Према класификацији О. А. Аљекина (Дукић,1982), воде слива Требишњице карактерише мала и средња минерализација. Количина сувог остатка креће се између 89 mg/l , колико је утврђено 23.10.2012. године на 10 метара дубине у акумулацији Билећа, код бране Гранчарево, и вриједности од 513 mg/l , која је достигнута на потоку у Ластви 19.11.2003. године. Израженија минерализација

површинских вода чешће се јавља у доњем дијелу слива Требишњице и подслива Мушнице, гдје је услед малог нагиба терена отицање успорено.

Подземне воде, нарочито оне са већом дубином залијегања, минерализованије су од површинских, што је првенствено последица квалитативно другачијих хидродинамичких услова у којима се формирају. Према Јокановићу (1974), минерализација вода из повлате главног угљеног слоја у Гатачком пољу креће се од 196 mg/l до 644 mg/l, из главног угљеног слоја од 253 mg/l до 452 mg/l, док се минерализација вода подине главног угљеног слоја креће од 245 mg/l до максимално утврђене вриједности која достиже 870 mg/l.

Према класификацији Клута (Димитријевић, 1988), у сливу су заступљене меке, умјерено тврде и доста тврде воде. Најнижа општа тврдоћа од 89,76 mg/l CaCO₃ регистрована је на извору Вилина Пећина у Церничком пољу, 21.08.2002. године, док је највиша достигнута 15.07.2013. године на ријеци Сушици, и износи 392,65 mg/l CaCO₃.

У доњем дијелу токова Требишњице и Мушнице, површинске воде повремено садрже веће количине азотних једињења. Доминирају индикатори свјежег фекалног загађења-јони амонијума и нитрити, који углавном потичу из индустријских и отпадних вода насеља. Највећи садржаји NH₄⁺, који се крећу у распону од 10-15 mg/l, утврђени су у узорцима вода из бушотина у близини Рудника и Термоелектране Гацко, као и у отпадним водама Индустрије алата, које се излијевају у Требишњицу. Максимална вриједност NO₂⁻ од 0,72 mg/l достигнута је на Требишњици испод Индустрија алата у Требињу, 24.05.2004. године. Присуство нитратног јона у водама слива ријетка је појава, што указује на одсуство сталног извора загађења. Највећи садржаји NO₃⁻ превазилазе вриједност од 4,5 mg/l, и најчешће се срећу испод пречистача отпадних вода у Требињу, док су присутни са далеко већим износима у водосабирнику отпадних вода у Руднику и Термоелектрани Гацко.

Као крајњи продукт минерализације органских материја у водама проучаваног слива формирају се фосфати. Њихов садржај најчешће је испода границе детектибилности, што указује да је продукција фосфата током године мања од њихове потрошње у асимилационим процесима од стране фитопланктона, макрофитске вегетације и бактерија. Највећа вриједност фосфата утврђена је

03.11.1998. године на на Грачаници у Гатачком пољу и износи 0,9 mg/l. Доњи ток Требишњице најчешће садржи повећане концентрације фосфата, што је последица загађујућих утицаја градског пречистача, насеља и пољопривредних површина.

Детаљне физичко-хемијске анализе спроведене на Мушници у Срђевићима (13. 05. 1997. и 27. 11. 2002. године) и језеру Клиње (13.05.1997. године), указују на присуство бројних микроелемената у водама слива. Њихово поријекло у вези је са распадањем матичних седимената, али су максималне вриједности могућа последица антропогених утицаја.

Највећи садржај од 0,28 mg/l достигао је на језеру Клиње стронцијум, који добро мигрира у хидрокарбонатним водама. Слједи цинк са вриједношћу од 0,068 mg/l, која је утврђена 13.05.1997. године на Мушници у Срђевићима. Мркоња (2003) истиче да су велике количине Zn детектоване у бушотинама на простору Гатачког поља и сматра да потичу од поцинчаних цијеви уграђених у пијезометре. Садржај бакра у свим узорцима има вриједност од 0,005 mg/l, колико достиже и апсолутни максимум олова утврђен на Мушници у Срђевићима (27.11.2002. године) и хрома на језеру Клиње. Арсен карактерише знатно скромније присуство, са највећим износом од 0,0007 mg/l на Мушници у Срђевићима (27. 11.2002. године), што је последица слабије заступљености овога хемијског елемента у стијенама.

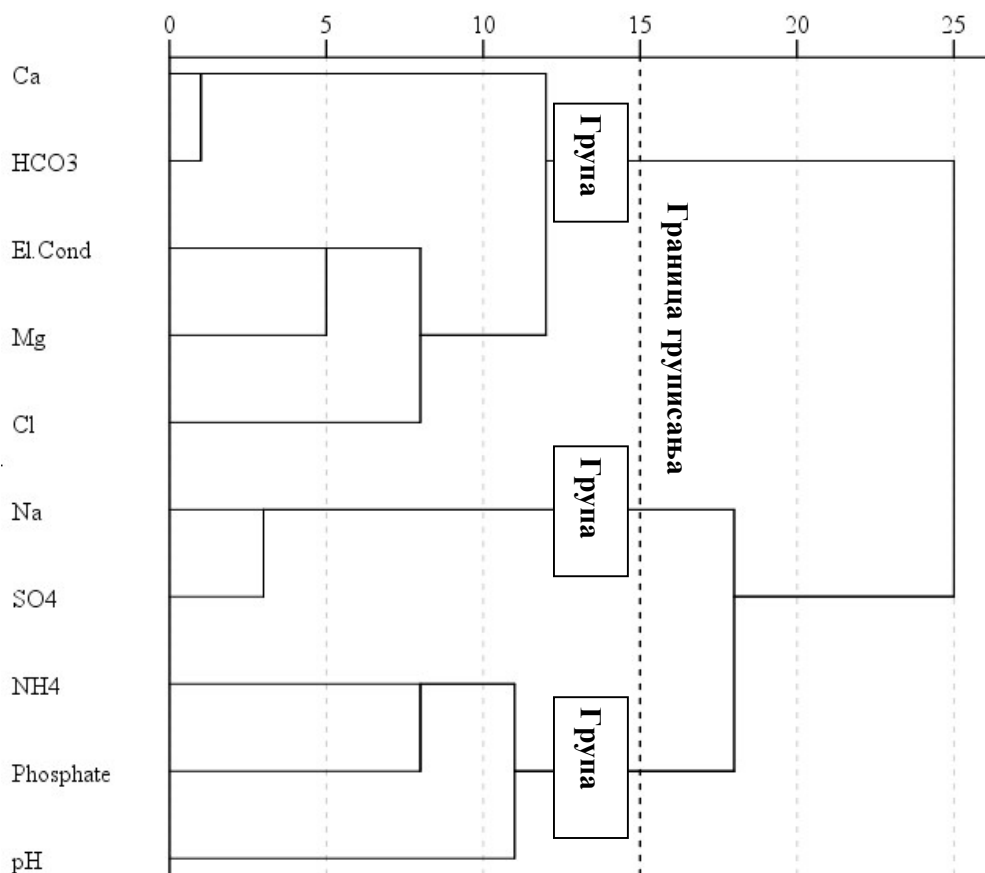
Наведеним анализама нису детектовани кобалт, никл, молибден, ванадијум, титан, селен, стронцијум, цирконијум, галијум, ниобијум и уран.

6.2. Хијерархијска кластер анализа

6.2.1. Слив Требишњице

6.2.1.1. R-тип кластер анализе

На основу базе података од 929 узорака и 10 параметара хемијског састава вода из слива Требишњице, најприје је урађен R-тип кластер анализе. На дендограму (слика 26) су приказани издвојени кластери, односно групе промјењљивих које су међусобно корелисане.



Слика 26. Дендограм 10 параметара хемијског састава вода слива Требишњице добијен R-типом кластер анализом

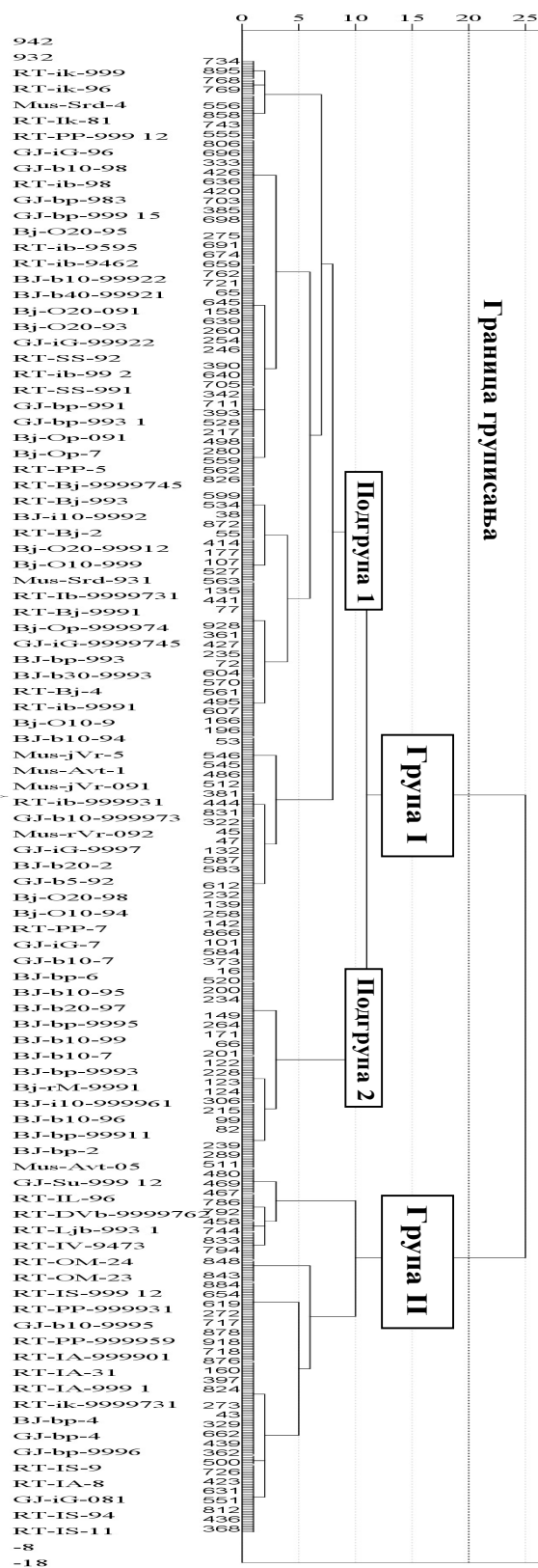
На датом дендограму, граница груписања је повучена на еуклидском растојању 15, чиме су издвојене три групе. Прву групу чине Ca^{2+} , HCO_3^- , специфична електрична проводљивост, Mg^{2+} и Cl^- , при чему су Ca^{2+} и HCO_3^- повезани на веома малом растојању, што указује на високу вриједност коефицијента корелације између ових параметара ($r=0,659$). У оквиру друге подгрупе налазе се специфична електрична проводљивост и Mg^{2+} ($r=0,361$), који су на нешто већој удаљености повезани са Cl^- , што одражава њихов нижи коефицијент корелације ($r=0,241$ и $r=0,242$; табела 41). На основу наведеног, очигледно је да прва група обухвата производ реакције растварања калцита, затим доломита и у мањој мјери халита, као и с тим процесом повезан пораст специфичне електричне проводљивости.

Другу групу чине Na^+ и SO_4^{2-} , повезани на мањем растојању, са коефицијентом корелације $r=0,496$ (табела 41). Према Бањку (2007), присуство ових параметара упућује на њихово поријекло из седимената који садрже лако растворљиве соли Na_2SO_4 . Овакав закључак ипак треба узети са резервом, с обзиром да је вриједност натријума добијена прорачуном на основу биланса катјона и анјона, без примјене аналитичких метода.

Трећа група се састоји од NH_4^+ и фосфата ($r=0,222$), који су на већој удаљености повезани са рН вриједности, што упућује на малу сличност између ових параметара, односно на занемарљив коефицијент корелације ($r=0,062$ и $r=0,072$). Ова група обухвата хидрохемијске показатеље квалитета вода, односно, у оквиру ње су груписани производи утицаја загађивача.

6.2.1.2. Q-тип кластер анализе

У поступку хијерархијске кластер анализе, граница груписања код узорака вода слива Требишњице повучена је на еуклидском растојању 20, што је узроковало подјелу дендограма на двије главне групе, означене римским бројевима I и II, и двије подгрупе, означене арапским бројевима 1 и 2 (слика 27).



Слика 27. Дендограм 929 узорака вода из слива Требишњице, добијен Q-типом кластер анализе

У циљу утврђивања статистичке значајности разлике између издвојених група, употребљена је једнофакторска анализа варијансе (one-way ANOVA). У оквиру овога поступка, примијењен је Левенеов тест (Levene's test) за трансформисане податке, којим је потврђена нулта хипотеза- H_0 о хомогености варијансе ($p > 0,05$) издвојених група за Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , HCO_3^- и NH_4^+ (табела 14). То значи да је просјечно одступање од средње вриједности наведених параметара код обје групе приближно једнако. Насупрот томе, нулта хипотеза о хомогености варијансе за рН, Ca^{2+} , специфичну електричну проводљивост, SO_4^{2-} и фосфате није потврђена ($p \leq 0,05$). Према Филду (Field, 2009), највјероватнији разлог нехомогености варијансе је велика разлика у величини издвојених група, што се могло одразити на поједине параметре обухваћене анализом, с обзиром да група I садржи 858 узорака, а група II свега 71 (табела 22).

Табела 14. Резултати Левенеовог теста хомогености варијансе издвојених група у сливу Требишњице

Параметри	Левенеова статистика	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
рН	7,266	1	927	0,007
Ca^{2+}	8,157	1	927	0,004
Кондуктивност	4,136	1	927	0,042
Mg^{2+}	1,139	1	927	0,286
Na^+	1,241	1	927	0,266
Cl^-	1,193	1	927	0,275
HCO_3^-	0,199	1	927	0,656
SO_4^{2-}	43,947	1	927	0,000
NH_4^+	0,355	1	927	0,552
Фосфати	129,002	1	927	0,000

Нехомогеност варијансе наведених параметара потврђена је примјеном алтернативног Велчовог (Welch, 1951) и Браун-Форсајтовог (Brown, Forsythe, 1974) теста (табела 15). Ови тестови, отпорни на кршење претпоставке о хомогености варијансе, по правилу се користе када Левенеовим тестом није потврђена нулта хипотеза (Field, 2009, Lomax, Hahs-Vaughn, 2012, Mayers, 2013, Schmalenberger et al. 2015).

Табела 15. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених група у сливу Требишњице

Параметри Тестови		Статистика ^а	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
pH	Велч	45,606	1	78,180	0,000
	Браун- Форсајт	45,606	1	78,180	0,000
Ca²⁺	Велч	45,538	1	91,925	0,000
	Браун- Форсајт	45,538	1	91,925	0,000
Кондуктивност	Велч	565,348	1	89,142	0,000
	Браун- Форсајт	565,348	1	89,142	0,000
Mg²⁺	Велч	343,074	1	80,611	0,000
	Браун- Форсајт	343,074	1	80,611	0,000
Na⁺	Велч	0,002	1	80,426	0,965
	Браун- Форсајт	0,002	1	80,426	0,965
СГ	Велч	91,385	1	81,027	0,000
	Браун- Форсајт	91,385	1	81,027	0,000
HCO₃⁻	Велч	516,666	1	83,375	0,000
	Браун- Форсајт	516,666	1	83,375	0,000
SO₄²⁻	Велч	4,322	1	74,015	0,041
	Браун- Форсајт	4,322	1	74,015	0,041
NH₄⁺	Велч	0,501	1	92,002	0,481
	Браун- Форсајт	0,501	1	92,002	0,481
Фосфати	Велч	8,814	1	72,830	0,004
	Браун- Форсајт	8,814	1	72,830	0,004

а. Асимптотска F дистрибуција

У табели 16. дати су сумарни резултати анализе варијансе. На основу тих резултата, могуће је утврдити да постоји статистички значајна разлика између средњих вриједности зависно промјењљивих у издвојеним групама, изузев код Na^+ и NH_4^+ .

Табела 16. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених група у сливу Требишњице

		Збир квадрата	Степени слободе (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
pH	Између група	58,654	1	58,654	62,544	0,000
	Унутар група	869,346	927	0,938		
	Укупно	928,000	928			
Ca²⁺	Између група	27,292	1	27,292	28,088	0,000
	Унутар група	900,708	927	0,972		
	Укупно	928,000	928			
Кондуктивност	Између група	273,844	1	273,844	388,062	0,000
	Унутар група	654,156	927	0,706		
	Укупно	928,000	928			
Mg²⁺	Између група	269,793	1	269,793	379,969	0,000
	Унутар група	658,207	927	0,710		
	Укупно	928,000	928			
Na⁺	Између група	0,002	1	0,002	0,002	0,963
	Унутар група	927,998	927	1,001		
	Укупно	928,000	928			
Cl⁻	Између група	88,786	1	88,786	98,073	0,000
	Унутар група	839,214	927	0,905		
	Укупно	928,000	928			
HCO₃⁻	Између група	313,721	1	313,721	473,433	0,000
	Унутар група	614,279	927	0,663		
	Укупно	928,000	928			
SO₄²⁻	Између група	10,368	1	10,368	10,474	0,001
	Унутар група	917,632	927	0,990		
	Укупно	928,000	928			
NH₄⁺	Између група	0,309	1	0,309	0,308	0,579
	Унутар група	927,691	927	1,001		
	Укупно	928,000	928			
Фосфати	Између група	26,966	1	26,966	27,743	0,000
	Унутар група	901,034	927	0,972		
	Укупно	928,000	928			

Осим параметарских, нетрансформисани подаци хемијског састава вода су подвргнути и непараметарским тестовима. При томе није било могуће примијенити Крускал-Волисов тест, као алтернативу једнофакторској анализи варијансе (Kruskal, Wallis, 1952), већ њему по природи сличан Ман-Витнијев U тест (Mann-Whitney U test), који се употребљава за испитивање разлика између двије независне групе на непрекидној скали (Pallant, 2011). Резултати Ман-Витнијевог U теста такође показују значајну разлику између издвојених група анализираних параметара, изузимајући Na^+ , SO_4^{2-} и NH_4^+ (табела 17).

Tabela 17. Резултати Ман-Витнијевог U теста издвојених група у сливу Требишњице

Параметри	Ман-Витнијев U тест	Вилкоксонов критеријум	Z вриједност	Ниво значајности (двосмјерни)
pH	15494,000	18050,000	-6,888	0,000
Ca^{2+}	17973,000	386484,000	-5,750	0,000
Кондуктиност	2110,000	370621,000	-13,086	0,000
Mg^{2+}	3620,500	372131,500	-12,355	0,000
Na^+	29718,500	398229,500	-0,341	0,733
Cl	11726,500	380237,500	-8,625	0,000
HCO_3^-	1176,500	369687,500	-13,477	0,000
SO_4^{2-}	29043,000	31599,000	-0,652	0,515
NH_4^+	29277,500	31833,500	-0,544	0,586
Фосфати	25029,000	27585,000	-2,502	0,012

Истим поступком разматрана је статистичка значајност разлике између издвојених подгрупа, при чему је Левеневим тестом само за Cl потврђена нулта хипотеза- H_0 о хомогености варијансе (табела 18). Резултати тестирања углавном су потврђени Велчовим и Браун-Форсајтовим тестом, с тим што је у овоме случају хомогеност варијансе уочена код pH вриједности (табела 19). Из табеле 20, гдје су дати сумарни резултати анализе варијансе, види се да је pH вриједност једини параметар код којег нема статистички значајне разлике између средњих вриједности у издвојеним подгрупама.

Примјена непараметарског Ман-Витнијевог U теста за нетрансформисане податке, такође је показала значајну разлику између издвојених подгрупа анализираних параметара, изузимајући већ помињану pH вриједност (табела 21).

Табела 18. Резултати Левенеовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у сливу Требишњице

Параметри	Левенеова статистика	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
pH	14,053	1	856	0,000
Ca ²⁺	6,875	1	856	0,009
Кондуктивност	4,759	1	856	0,029
Mg ²⁺	73,463	1	856	0,000
Na ⁺	19,700	1	856	0,000
Cl	1,243	1	856	0,265
HCO ₃ ⁻	47,880	1	856	0,000
SO ₄ ²⁻	54,166	1	856	0,000
NH ₄ ⁺	17,953	1	856	0,000
Фосфати	26,253	1	856	0,000

Табела 19. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у сливу Требишњице

Параметри	Тестови	Статистика ^a	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
pH	Велч	1,440	1	782,958	0,230
	Браун-Форсајт	1,440	1	782,958	0,230
Ca ²⁺	Велч	421,201	1	799,876	0,000
	Браун-Форсајт	421,201	1	799,876	0,000
Кондуктивност	Велч	54,314	1	804,489	0,000
	Браун-Форсајт	54,314	1	804,489	0,000
Mg ²⁺	Велч	51,686	1	660,599	0,000
	Браун-Форсајт	51,686	1	660,599	0,000
Na ⁺	Велч	40,980	1	759,421	0,000
	Браун-Форсајт	40,980	1	759,421	0,000
Cl	Велч	82,121	1	834,197	0,000
	Браун-Форсајт	82,121	1	834,197	0,000
HCO ₃ ⁻	Велч	198,934	1	850,604	0,000
	Браун-Форсајт	198,934	1	850,604	0,000

Табела 19. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у сливу Требишњице (наставак)

Параметри	Тестови	Статистика ^а	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
SO ₄ ²⁻	Велч	127,770	1	702,041	0,000
	Браун-Форсајт	127,770	1	702,041	0,000
NH ₄ ⁺	Велч	6,796	1	672,382	0,009
	Браун-Форсајт	6,796	1	672,382	0,009
Фосфати	Велч	41,162	1	734,578	0,000
	Браун-Форсајт	41,162	1	734,578	0,000

Табела 20. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених подгрупа у сливу Требишњице

		Збир квадрата	Степени слободе (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
pH	Између група	1,335	1	1,335	1,473	0,225
	Унутар група	775,786	856	0,906		
	Укупно	777,121	857			
Ca ²⁺	Између група	287,334	1	287,334	428,669	0,000
	Унутар група	573,771	856	0,670		
	Укупно	861,105	857			
Кондуктивност	Између група	37,657	1	37,657	55,196	0,000
	Унутар група	583,989	856	0,682		
	Укупно	621,645	857			
Mg ²⁺	Између група	36,064	1	36,064	54,484	0,000
	Унутар група	566,613	856	0,662		
	Укупно	602,677	857			
Na ⁺	Између група	39,850	1	39,850	42,185	0,000
	Унутар група	808,622	856	0,945		
	Укупно	848,472	857			
СГ	Између група	67,774	1	67,774	82,523	0,000
	Унутар група	703,013	856	0,821		
	Укупно	770,787	857			

Табела 20. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених подгрупа у сливу Требишњице (наставак)

		Збир квадрата	Степени слободе (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
HCO₃⁻	Између група	105,788	1	105,788	194,183	0,000
	Унутар група	466,336	856	,545		
	Укупно	572,124	857			
SO₄²⁻	Између група	99,877	1	99,877	133,393	,000
	Унутар група	640,923	856	0,749		
	Укупно	740,799	857			
NH₄⁺	Између група	7,342	1	7,342	7,144	0,008
	Унутар група	879,689	856	1,028		
	Укупно	887,031	857			
Фосфати	Између група	31,966	1	31,966	42,639	0,000
	Унутар група	641,730	856	0,750		
	Укупно	673,696	857			

Табела 21. Резултати Ман-Витнијевог U теста издвојених подгрупа у сливу Требишњице

Параметри	Ман-Витнијев U тест	Вилкоксонев критеријум	Z вриједност	Ниво значајности (двосмјерни)
pH	87977,000	191717,000	-1,023	0,306
Кондуктиност	64006,000	167746,000	-7,667	0,000
Ca²⁺	28388,500	132128,500	-17,481	0,000
Mg²⁺	70515,000	151921,000	-5,845	0,000
Na⁺	64976,000	168716,000	-7,379	0,000
Cl	61792,000	165532,000	-8,254	0,000
HCO₃⁻	44222,000	147962,000	-13,101	0,000
SO₄²⁻	54902,000	158642,000	-10,153	0,000
NH₄⁺	84322,000	188062,000	-2,034	0,042
Фосфати	73645,000	177385,000	-4,985	0,000

У циљу утврђивања хидрохемијских карактеристика издвојених група и подгрупа, у табели 22. дате су медијане анализираних промјењљивих, употребљених у Q-типу кластер анализе. У овоме случају, медијани је дата предност у односу на аритметичку средину, због њене мање осјетљивости на екстремне вриједности и асиметричну расподелу, условљену употребом нетрансформисаних података и њиховом подјелом на групе и подгрупе.

Табела 22. Хидрохемијске карактеристике издвојених група и подгрупа у сливу Требишњице: медијане анализираних промјењљивих; n – број узорака у групи/подгрупи; садржај у mg/l, специфична електрична проводљивост у μScm^{-1}

Група и подгрупа	n	pH	Конд.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
I	858	7,96	234	57,54	6,71	6,28	2,3	194,36	21,13	0,05	0,008
I-1	403	7,96	239	62,59	5,77	7,99	2,7	201,3	25,62	0,05	0,01
I-2	455	7,95	229	52,74	7,23	5,02	2,0	184,3	19,22	0,04	0,006
II	71	7,57	343	62,81	25,83	6,79	4,0	292,8	22,6	0,04	0,004

Из дате табеле види се да се узорци групе I разликују од узорака групе II по нижим вриједностима већине параметара, изузимајући pH и показатеље загађења. То су воде мале минерализације, преовлађујућег типа Ca-HCO₃ и медијане специфичне електричне проводљивости од 234 μScm^{-1} . Формиране су у условима интензивне водозамјене и контакта са стијенама претежно грађеним од минерала калцита.

Подгрупа 1 је издвојена на основу већих медијана параметара у односу на вриједности групе I, осим код магнезијума. Овој подгрупи припада већина узорака узетих из доњих токова Мушнице и Требишњице, карактеристичних по споријем отицању и изложености антропогеним утицајима.

Подгрупу 2 карактеришу узорци вода мање минерализације и бољег квалитета од оних у подгрупи 1, с обзиром да су узети у вишим дијеловима слива и на акумулацији Билећа. У погледу регулисања квалитета вода посебно се истиче улога Билећког језера, које због своје велике запремине има одлучујући значај у смањењу утицаја загађујућих материја у сливу Требишњице. Од укупно 313 узорака узетих на овој вјештачкој акумулацији, који су подвргнути мултиваријантним статистичким техникама, њих 214 (68,37%), сврстано је у подгрупу 2. Извјестан утицај на састав подгрупе 2 има и плувиометријски режим, с обзиром да је од 455 анализираних узорака, њих 325 (71,43%) узето у сушнијем дијелу године, у периоду између априла и септембра. Тиме је могуће објаснити нешто већу вриједност медијане магнезијума код ових вода, с обзиром на успоренију водозамјену која влада у наведеном дијелу године, и њен утицај на растварање минерала доломита. Према Petelet-Giraud et al. (2003), садржај Mg²⁺ опада док Ca²⁺ расте уколико у протицају доминирају воде поријеклом из зоне епикарста, које су краће вријеме у контакту са стијеном. Насупрот томе, уколико

вода потиче из зоне успореније водозамјене, однос јона Ca^{2+} Mg^{2+} и се мијења у корист Mg^{2+} .

Главна обиљежје групе II су веће вриједности медијана анализираних параметара, осим код рН, NH_4^+ и фосфата. Посебан значај за издвајање узорака у ову групу има повишен садржај Mg^{2+} , карактеристичан за површинске токове и изворе настале у области Ластванске антиклинале, чије језгро, према Милановићу (2006), граде тријаски доломити. Поред магнезијума, значајан фактор издвајања појединих узорака у II групу је већа вриједност медијана специфичне електричне проводљивости и Cl^- , као и нижа вриједност SO_4^{2-} , што је карактеристика вода врела Омбле (табела 22).

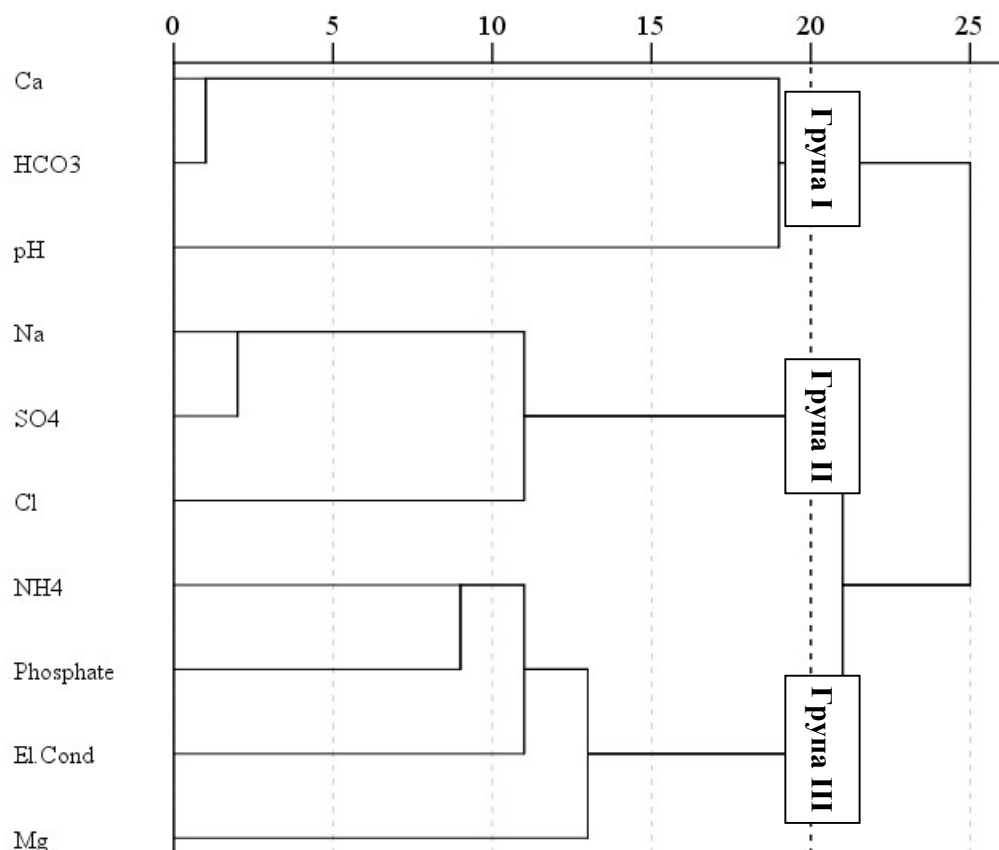
6.2.2. Подслив Мушнице

6.2.2.1. R-тип кластер анализе

База података од 96 узорака и 10 параметара хемијског састава вода из подслива Мушнице, омогућила је провођење R-типа кластер анализе. У ту сврху коришћени су трансформисани и стандардизовани подаци, са квадратним еуклидским растојањем као мјером сличности/различности, и Вордовим методом повезивања међусобно сличних узорака. На дендограму (слика 28) су приказани издвојени кластери, са међусобно корелисаним промјењљивим.

На приложеном дендограму, граница груписања је повучена на еуклидском растојању 20, чиме су издвојене три групе. Прву групу чине производи распадања калцита, Ca^{2+} и HCO_3^- , као и рН вриједност, при чему су Ca^{2+} и HCO_3^- повезани на веома малом растојању, што указује на високу корелацију између ових параметара ($r=0,849$). Насупрот томе, корелација Ca^{2+} и HCO_3^- са рН вриједности је занемарљива и износи свега -0,026 и -0,017 (табела 47).

У оквиру друге групе налазе се Na^+ и SO_4^{2-} , повезани на мањем растојању, са коефицијентом корелације $r=0,731$. Ови параметри су на већој удаљености повезани са Cl^- , показатељем растварања хлорида, што за последицу има њихов нижи коефицијент корелације ($r=0,321$ и $r=0,318$).



Слика 28. Дендограм 10 параметара хемијског састава вода поделива Мушнице, добијен R-типом кластер анализом

Трећа група се састоји од показатеља загађења, NH₄⁺ и фосфата ($r=0,334$), који су на већој удаљености повезани са специфичном електричном проводљивости ($r=0,128$ и $r=0,302$) и Mg²⁺ ($r=0,122$ и $r=0,229$). Параметри сврстани у овај кластер упућују на утицај антропогених фактора на минерализацију воде, посебно у сушнијем дијелу године, када су повећане концентрације магнезијума.

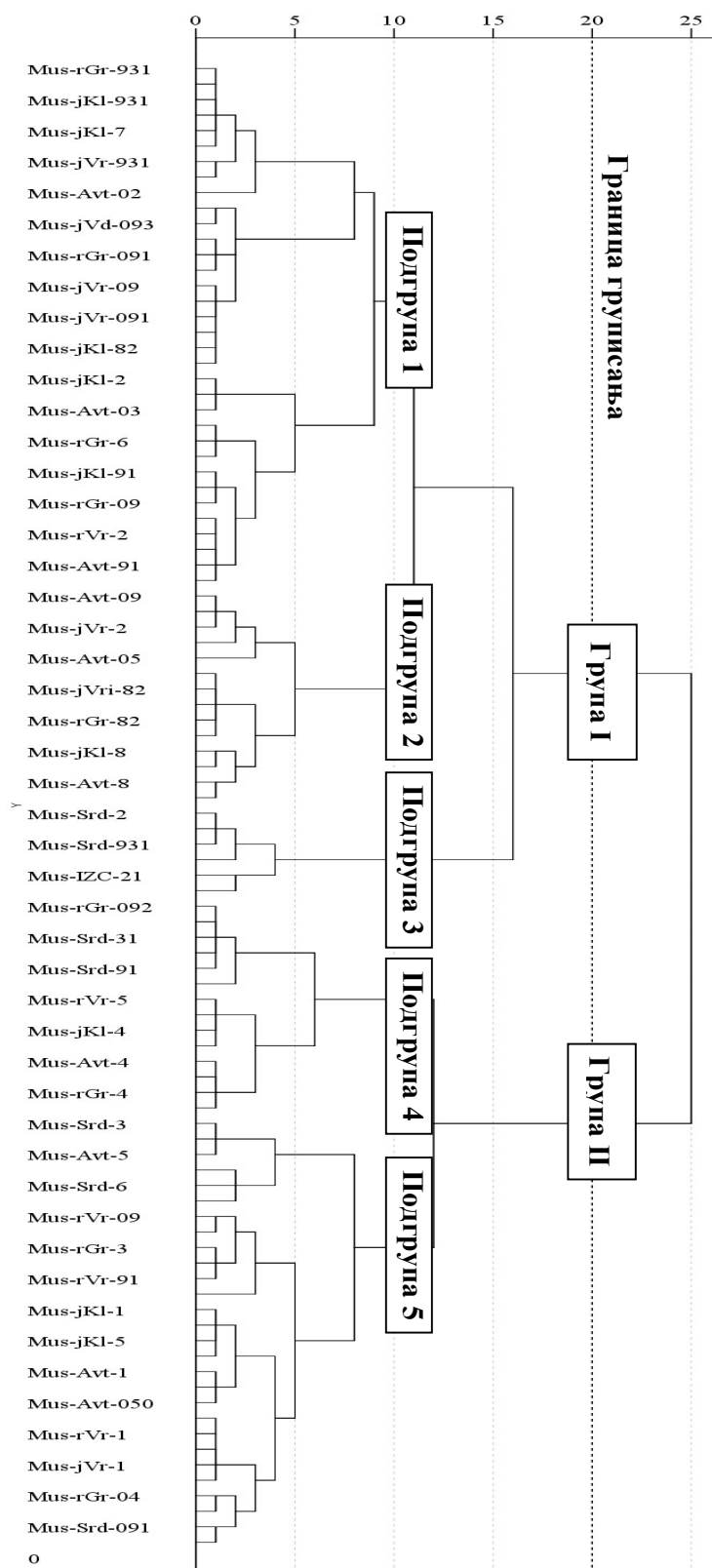
6.2.2.2. Q-тип кластер анализе

У поступку примјене Q-типа хијерархијске кластер анализе, граница груписања код узорака вода подслива Мушнице повучена је на еуклидском растојању 20, што је узроковало подјелу дендограма на двије главне групе, означене римским бројевима I и II, и пет подгрупа, означене арапским бројевима 1-5 (слика 29).

Статистичка значајност разлике између издвојених група установљена је једнофакторском анализом варијансе. Левеновим тестом за трансформисане податке потврђена је нулта хипотеза о хомогености варијансе ($p > 0,05$) издвојених група за анализирани параметре, изузев јона амонијума (табела 23). Наведени параметар је стога подвргнут Велчовом (Welch, 1951) и Браун-Форсајтовом тесту (Brown, Forsythe, 1974), којим је, супротно резултатима Левеновог теста, утврђена хомогеност варијансе NH_4^+ (табела 24).

Сумарни резултати анализе варијансе дати су у табели 25. На основу тих резултата, могуће је утврдити да постоји значајна разлика између средњих вриједности зависно промјењљивих у издвојеним групама, изузев код рН вриједности и NH_4^+ .

Након примјене параметарских тестова, нетрансформисани подаци хемијског састава вода Мушнице подвргнути су непараметарском Ман-Витнијевом U тесту. Резултати Ман-Витнијевог U теста такође показују значајну разлику између издвојених група анализираних параметара, изузимајући рН вриједност, специфичну електричну проводљивост и NH_4^+ (табела 26).



Слика 29. Дендограм 96 узорака вода из подслива Мушнице, добијен Q-типом кластер анализе

Табела 23. Резултати Левенеовог теста хомогености варијансе издвојених група у подсливу Мушнице

Параметри	Левенеова статистика	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
рН	0,629	1	94	0,430
Кондуктивност	0,021	1	94	0,886
Ca ²⁺	0,414	1	94	0,521
Mg ²⁺	0,347	1	94	0,557
Na ⁺	0,748	1	94	0,389
СГ	2,098	1	94	0,151
HCO ₃ ⁻	0,610	1	94	0,437
SO ₄ ²⁻	0,126	1	94	0,724
NH ₄ ⁺	5,025	1	94	0,027
Фосфати	0,189	1	94	0,665

Табела 24. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених група у подсливу Мушнице

Параметри Тестови		Статистика ^а	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
рН	Велч	0,009	1	93,731	0,924
	Браун-Форсајт	0,009	1	93,731	0,924
Кондуктивност	Велч	4,933	1	90,816	0,029
	Браун-Форсајт	4,933	1	90,816	0,029
Ca ²⁺	Велч	49,234	1	81,380	0,000
	Браун-Форсајт	49,234	1	81,380	0,000
Mg ²⁺	Велч	9,219	1	82,417	0,003
	Браун-Форсајт	9,219	1	82,417	0,003
Na ⁺	Велч	5,484	1	81,212	0,022
	Браун-Форсајт	5,484	1	81,212	0,022

Табела 24. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених група у подсливу Мушнице (наставак)

Параметри Тестови		Статистика ^а	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
СГ	Велч	10,579	1	93,718	0,002
	Браун-Форсајт	10,579	1	93,718	0,002
HCO ₃ ⁻	Велч	103,785	1	84,702	0,000
	Браун-Форсајт	103,785	1	84,702	0,000
SO ₄ ²⁻	Велч	9,065	1	92,233	0,003
	Браун-Форсајт	9,065	1	92,233	0,003
NH ₄ ⁺	Велч	0,797	1	93,488	0,374
	Браун-Форсајт	0,797	1	93,488	0,374
Фосфати	Велч	6,663	1	91,812	0,011
	Браун-Форсајт	6,663	1	91,812	0,011

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 25. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених група у подсливу Мушнице

		Збир квадрата	Степени слободe (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
рН	Између група	0,009	1	0,009	0,009	0,926
	Унутар група	94,991	94	1,011		
	Укупно	95,000	95			
Кондуктивност	Између група	4,660	1	4,660	4,849	0,030
	Унутар група	90,340	94	0,961		
	Укупно	95,000	95			
Са ²⁺	Између група	33,431	1	33,431	51,041	0,000
	Унутар група	61,569	94	0,655		
	Укупно	95,000	95			

Табела 25. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених група у подсливу Мушнице (наставак)

		Збир квадрата	Степени слободe (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
Mg²⁺	Између група	8,728	1	8,728	9,510	0,003
	Унутар група	86,272	94	0,918		
	Укупно	95,000	95			
Na⁺	Између група	5,422	1	5,422	5,690	0,019
	Унутар група	89,578	94	0,953		
	Укупно	95,000	95			
Cl⁻	Између група	9,189	1	9,189	10,066	0,002
	Унутар група	85,811	94	0,913		
	Укупно	95,000	95			
HCO₃⁻	Између група	50,316	1	50,316	105,84	0,000
	Унутар група	44,684	94	0,475		
	Укупно	95,000	95			
SO₄²⁻	Између група	8,136	1	8,136	8,804	0,004
	Унутар група	86,864	94	0,924		
	Укупно	95,000	95			
NH₄⁺	Између група	0,737	1	0,737	0,735	0,393
	Унутар група	94,263	94	1,003		
	Укупно	95,000	95			
Фосфати	Између група	6,141	1	6,141	6,497	0,012
	Унутар група	88,859	94	0,945		
	Укупно	95,000	95			

Табела 26. Резултати Ман-Витнијевог U теста издвојених група у подсливу Мушнице

Параметри	Ман-Витнијев U тест	Вилкоксонев критеријум	Z вриједност	Ниво значајности (двосмјерни)
pH	1122,000	2025,000	-0,089	0,929
Кондуктиност	894,000	2379,000	-1,776	0,076
Ca ²⁺	296,500	1781,500	-6,189	0,000
Mg ²⁺	767,000	2252,000	-2,713	0,007
Na ⁺	735,000	2220,000	-2,947	0,003
Cl ⁻	764,000	2249,000	-2,735	0,006
HCO ₃ ⁻	104,500	1589,500	-7,604	0,000
SO ₄ ²⁻	709,500	2194,500	-3,135	0,002
NH ₄ ⁺	1050,000	1953,000	-0,621	0,535
Фосфати	794,500	2279,500	-2,511	0,012

Осим за групе, на исти начин је размотрена статистичка значајност разлике између издвојених подгрупа. Тако је Левеновим тестом потврђена нулта хипотеза о хомогености варијансе за све параметре, осим за Cl^- (табела 27). Овакав резултат тестирања за наведени параметар потврђен је Велчовим и Браун-Форсајтовим тестом (табела 28). Затим је примијењена анализа варијансе, чији су сумарни резултати показали статистички значајну разлику између средњих вриједности зависно промјењљивих свих подгрупа (табела 29).

Табела 27. Резултати Левенеовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у подсливу Мушнице

Параметри	Левенеова статистика	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
pH	1,269	4	91	0,288
Кондуктивност	1,538	4	91	0,198
Ca^{2+}	0,350	4	91	0,844
Mg^{2+}	0,647	4	91	0,631
Na^+	1,189	4	91	0,321
Cl^-	2,554	4	91	0,044
HCO_3^-	2,237	4	91	0,071
SO_4^{2-}	1,284	4	91	0,282
NH_4^+	1,031	4	91	0,396
Фосфати	0,726	4	91	0,576

Табела 28. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у подсливу Мушнице

Параметри	Тестови	Статистика ^а	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
pH	Велч	6,523	4	27,698	0,001
	Браун-Форсајт	6,276	4	77,041	0,000
Кондуктивност	Велч	6,469	4	24,214	0,001
	Браун-Форсајт	7,317	4	50,396	0,000
Ca^{2+}	Велч	18,160	4	24,828	0,000
	Браун-Форсајт	18,654	4	53,168	0,000
Mg^{2+}	Велч	7,901	4	26,405	0,000
	Браун-Форсајт	8,086	4	69,125	0,000

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 28. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у поделиву Мушнице (наставак)

Параметри	Тестови	Статистика ^а	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
Na ⁺	Велч	23,008	4	23,397	0,000
	Браун-Форсајт	16,192	4	23,972	0,000
СГ	Велч	8,549	4	26,045	0,000
	Браун-Форсајт	11,965	4	39,383	0,000
HCO ₃ ⁻	Велч	31,906	4	23,604	0,000
	Браун-Форсајт	31,690	4	24,543	0,000
SO ₄ ²⁻	Велч	19,307	4	25,448	0,000
	Браун-Форсајт	21,480	4	50,196	0,000
NH ₄ ⁺	Велч	4,450	4	24,630	0,008
	Браун-Форсајт	5,062	4	24,053	0,004
Фосфати	Велч	3,626	4	25,080	0,018
	Браун-Форсајт	3,511	4	42,366	0,015

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 29. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених подгрупа у поделиву Мушнице

		Збир квадрата	Степени слободe (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
pH	Између група	17,134	4	4,284	5,006	0,001
	Унутар група	77,866	91	0,856		
	Укупно	95,000	95			
Кондуктивност	Између група	24,851	4	6,213	8,059	0,000
	Унутар група	70,149	91	0,771		
	Укупно	95,000	95			
Ca ²⁺	Између група	42,791	4	10,698	18,646	0,000
	Унутар група	52,209	91	0,574		
	Укупно	95,000	95			
Mg ²⁺	Између група	22,388	4	5,597	7,014	0,000
	Унутар група	72,612	91	0,798		
	Укупно	95,000	95			

Табела 29. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених подгрупа у подсливу Мушнице (наставак)

		Збир квадрата	Степени слободe (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
Na⁺	Између група	47,240	4	11,810	22,502	0,000
	Унутар група	47,760	91	0,525		
	Укупно	95,000	95			
Cl⁻	Између група	29,656	4	7,414	10,325	0,000
	Унутар група	65,344	91	0,718		
	Укупно	95,000	95			
HCO₃⁻	Између група	61,722	4	15,430	42,194	0,000
	Унутар група	33,278	91	0,366		
	Укупно	95,000	95			
SO₄²⁻	Између група	44,199	4	11,050	19,794	0,000
	Унутар група	50,801	91	0,558		
	Укупно	95,000	95			
NH₄⁺	Између група	19,435	4	4,859	5,851	0,000
	Унутар група	75,565	91	0,830		
	Укупно	95,000	95			
Фосфати	Између група	12,808	4	3,202	3,545	0,010
	Унутар група	82,192	91	0,903		
	Укупно	95,000	95			

Након примјене једнофакторске анализе варијансе над трансформисаним подацима, нетрансформисани подаци су подвргнути Крускал-Волисовом тесту (Kruskal, Wallis, 1952), који служи за поређење резултата неке непрекидне промјењљиве за три или више група (Pallant, 2011). С обзиром да је наведеним тестом утврђено да је ниво значајности за све промјењљиве $p < 0,05$, могуће је потврдити резултате једнофакторске анализе варијансе о разлици у добијеним вриједностима непрекидне промјењљиве између 5 издвојених подгрупа (табела 30).

Tabela 30. Резултати Крускал-Волисовог теста издвојених подгрупа у подсливу Мушнице

Параметри	Хи-квадрат	Степени слободe	Ниво значајности
pH	17,303	4	0,002
Кондуктивност	20,026	4	0,000
Ca ²⁺	46,392	4	0,000
Mg ²⁺	21,645	4	0,000
Na ⁺	50,722	4	0,000
Cl ⁻	27,859	4	0,000
HCO ₃ ⁻	63,997	4	0,000
SO ₄ ²⁻	44,746	4	0,000
NH ₄ ⁺	15,605	4	0,004
Фосфати	13,808	4	0,008

Статистички значајни резултати анализе варијансе за све промјењљиве, дају могућност примјене накнадних тестова (post-hoc tests), који помажу у прецизној идентификацији разлике између група (у овоме случају, између подгрупа) (Leech et al. 2005). У ту сврху употребљени су Бонферонијев тест (Bonferroni's test), који спада у категорију конзервативних, али пружа поуздану контролу над грешком прве врсте, и Хохбергов GT2 тест (Hochberg's GT2 test), прихватљив у случају изражених разлика у величини узорка. Осим наведеног, у обзир је узета и Гејмс-Хаувелова процедура (Games-Howell procedure), која се користи када постоји сумња у једнакост варијансе популације, и чије се покретање препоручује уз било који други накнадни тест (Field, 2009).

Резултати примјене накнадних тестова над издвојеним подгрупама нису приказани због обимности. У обзир су узета сва три наведена теста, с тим да је предност дата Бонферонијевом и Хохберговом GT2 тесту, с обзиром да нема основа за сумњу да су варијансе популација неједнаке. Резултати Гејмс-Хаувелове процедуре узети су у разматрање једино код Cl⁻, на основу тестова о хомогености варијансе који се односе на овај параметар.

Примјена накнадних тестова је показала да Бонферонијев и Хохбергов GT2 тест дају идентичне резултате, док код примјене Гејмс-Хаувелове процедуре постоје одређена одступања у односу на њих. Тестирањем је утврђено да је број међусобно различитих парова подгрупа ($p < 0,05$) неуједначен по одабраним параметрима, и креће се од једног код фосфата, до девет парова подгрупа карактеристичних за HCO₃⁻. Према резултатима Бонферонијевог и Хохберговог

GT2 теста, код Cl⁻ је могуће издвојити три пара међусобно различитих подгрупа, док се по Гејмс-Хаувеловом принципу, који се у овоме случају сматра примјеренијим, могу издвојити свега два пара подгрупа.

Због потребе утврђивања хидрохемијских карактеристика издвојених група и подгрупа, у табели 31. представљене су медијане анализираних промјењљивих, употребљених у Q-типу кластер анализе узорка вода подслива Мушнице.

Табела 31. Хидрохемијске карактеристике издвојених група и подгрупа подслива Мушнице: медијане анализираних промјењљивих; n – број узорка у групи/подгрупи; садржај у mg/l, специфична електрична проводљивост у μScm^{-1}

Група и подгрупа	n	pH	Конд.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
I	54	8,22	226,5	52,77	3,4	6,37	1,5	171,37	18,51	0,01	0,01
I-1	34	8,2	226,5	52,77	3,97	5,03	1	172,15	17,75	0,02	0,01
I-2	14	8,34	198	55,17	1,94	7,27	2,1	174,31	17,03	0,009	0,0066
I-3	6	7,92	281	44,78	4,59	19,86	2,4	138,25	43,85	0,18	0,03
II	42	8,14	239	62,4	4,59	11,31	1,85	207,4	26,26	0,019	0,02
II-4	14	8,1	234	65,6	6,98	3,85	1,6	227,25	16,45	0,021	0,024
II-5	28	8,24	239	60,74	3,87	14,9	2,25	203,81	31,49	0,018	0,017

Према датој табели, узорци групе I разликују се од узорка групе II по нижим вриједностима медијане свих параметара, изузев pH вриједности. То су воде преовлађујућег типа Ca-HCO₃ и износа специфичне електричне проводљивости од 226,5 μScm^{-1} . Формиране су претежно у горњим дијеловима слива, у условима интензивне водозамјене и контакта са стијенама претежно грађеним од калцита. Утицај плувиометријског режима на састав групе I нема велики значај, с обзиром да је од 54 узорка воде, само њих 14 (25,9 %) узето у влажнијем дијелу године, у периоду између октобра и марта.

Подгрупа 1 представља основу групе I, како по броју узорка, тако и по утицају њених медијана на медијане параметара групе. Због тога нема већих разлика између наведених вриједности, а неке су и готово исте, попут pH, специфичне електричне проводљивости и садржаја Ca²⁺.

Основно обиљежје подгрупе 2 су воде најмање минерализације, вриједности медијане специфичне електричне проводљивости од 198 μScm^{-1} . Узорци који припадају овој подгрупи имају већи садржај Ca²⁺ а мањи Mg²⁺ од подгрупе 1, али и већи садржај Na⁺ и Cl⁻. У подгрупи 2 нема узорка из најнижих дијелова подслива Мушнице и водомјерне станице Срђевићи, због чега их карактеришу најниже вриједности показатеља загађења.

Супротно подгрупи 2, подгрупу 3 чине претежно узорци из најнижих дијелова подслива Мушнице (5 од укупно 6 узорака). Услед тога, карактеришу је највеће вриједности медијане специфичне електричне проводљивости од $281 \mu\text{Scm}^{-1}$. Доњи дио подслива Мушнице изложен је и значајним антропогеним утицајима, на што упућују највеће вриједности NH_4^+ и фосфата, али и Na^+ и SO_4^{2-} . Према Бањку (Бањак, 2007), на садржај SO_4^{2-} у најнижим дијеловима слива могућ је утицај отпадних вода од катјонских и ањонских измјењивача из ТЕ Гацко, као и комуналних вода насеља.

Важан фактор издвајања групе II представља већи број узорака вода из доњих дијелова подслива Мушнице, узетих у Автовцу и Срђевићима. Док је у групи I, коју чине 54 узорка, њих 14 узето у доњим дијеловима слива (25,9 %), у групи II, 18 од 42 узорка вода су узета у Автовцу и Срђевићима (42,86 %). Наведена мјеста узорковања вода одредјелила су њихова основна својства, која подразумијевају већи садржај одабраних хемијских елемената и интензивније антропогене утицаје (табела 31). Ни код групе II плувиометријски режим не игра значајнију улогу у њеном саставу, с обзиром да је од 42 узорка, њих 14 (33,3 %) узето у сушнијем дијелу године.

Подгрупа 4 издвојена је на основу већих вриједности медијана Ca^{2+} , Mg^{2+} и HCO_3^- , не само у оквиру групе II, него и међу свим подгрупама издвојеним у подсливу Мушнице. Ову подгрупу чине узорци површинских токова из свих дијелова слива, и само један из акумулација (језеро Клиње).

Подгрупу 5 чини већи дио узорака из групе II, њих 28 од 42 (66,67 %), што за последицу има њихове међусобно сличне вриједности медијана. Оно по чему се подгрупа 5 издваја од групе II су већи садржаји Na^+ и SO_4^{2-} , као и највећи садржај Cl^- међу свим подгрупама.

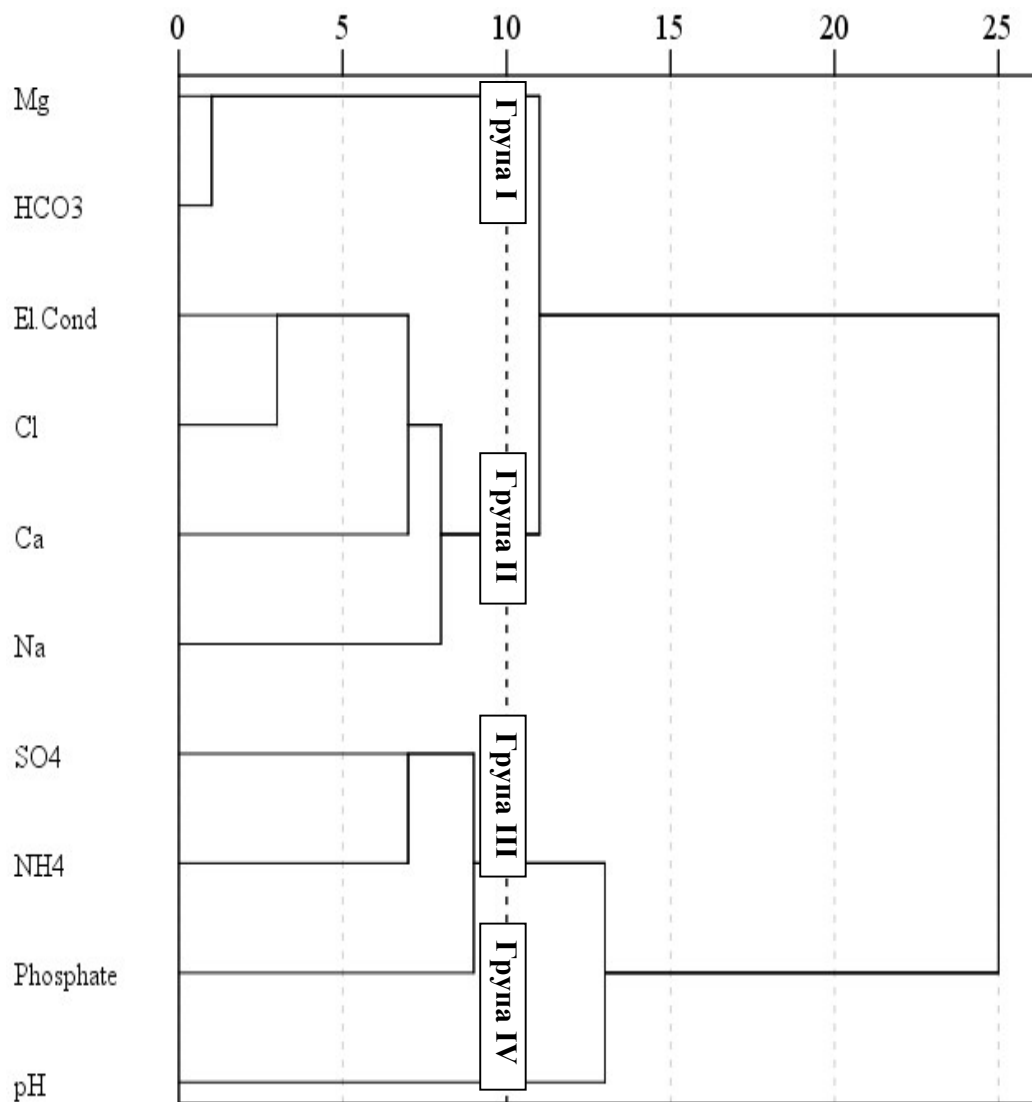
6.2.3. Подслив Сушице

6.2.3.1. R-тип кластер анализе

За провођење R-типа кластер анализе над узорцима вода подслива Сушице, искоришћена је база података величине 51 члана са 10 параметара хемијског састава. Подаци су претходно трансформисани и стандардизовани, док је за мјеру сличности/различитости употријебљено квадратно еуклидско растојање, а за повезивање међусобно сличних узорака-Вордов метод. На дендограму (слика 30) су приказане издвојене групе, са међусобно корелисаним промјењљивим.

На датом дендограму, граница груписања је повућена на еуклидском растојању 10, чиме су извојене 4 групе. Прву групу чине производи растварања доломита, Mg^{2+} и HCO_3^- , са међусобно високим коефицијентом корелације ($r=0,814$).

Друга група се састоји од специфичне електричне проводљивости, Cl^- , Ca^{2+} и фосфата, при чему су специфична електрична проводљивост и Cl^- повезани на малом растојању, што указује на високу вриједност коефицијента корелације између ових параметара ($r=0,613$). Коефицијент корелације Ca^{2+} и Cl^- је мањи и износи $r=0,404$, специфичне електричне проводљивости и Ca^{2+} $r=0,362$, специфичне електричне проводљивости и фосфата $r=0,294$ и Ca^{2+} и фосфата $r=0,221$ (табела 53). На основу наведеног, очигледно је да група II обухвата производ реакције растварања калцита и халита, слабије изражене антропогене утицаје и са тим процесима повезан пораст специфичне електричне проводљивости.



Слика 30. Дендограм 10 параметара хемијског састава вода подслива Сушице, добијен R-типом кластер анализом

Трећу групу чине Na^+ , SO_4^{2-} и NH_4^+ , при чему су Na^+ и SO_4^{2-} повезани на малом растојању, са коефицијентом корелације од $r=0,507$. Параметри сврстани у ову групу упућују на утицај загађивача, уз дискутабилно природно поријекло дијела натријума и сулфата.

Вриједност рН је издвојена из наведених група, што је појава позната под латинским називом „simplicifolious“. Овај термин је преузет из ботанике и у преводу са латинског значи „један лист“. Параметар са оваквим статусом има суштински другачију расподелу од свих осталих који улазе у састав дендограма (Blumberg et al. 2013).

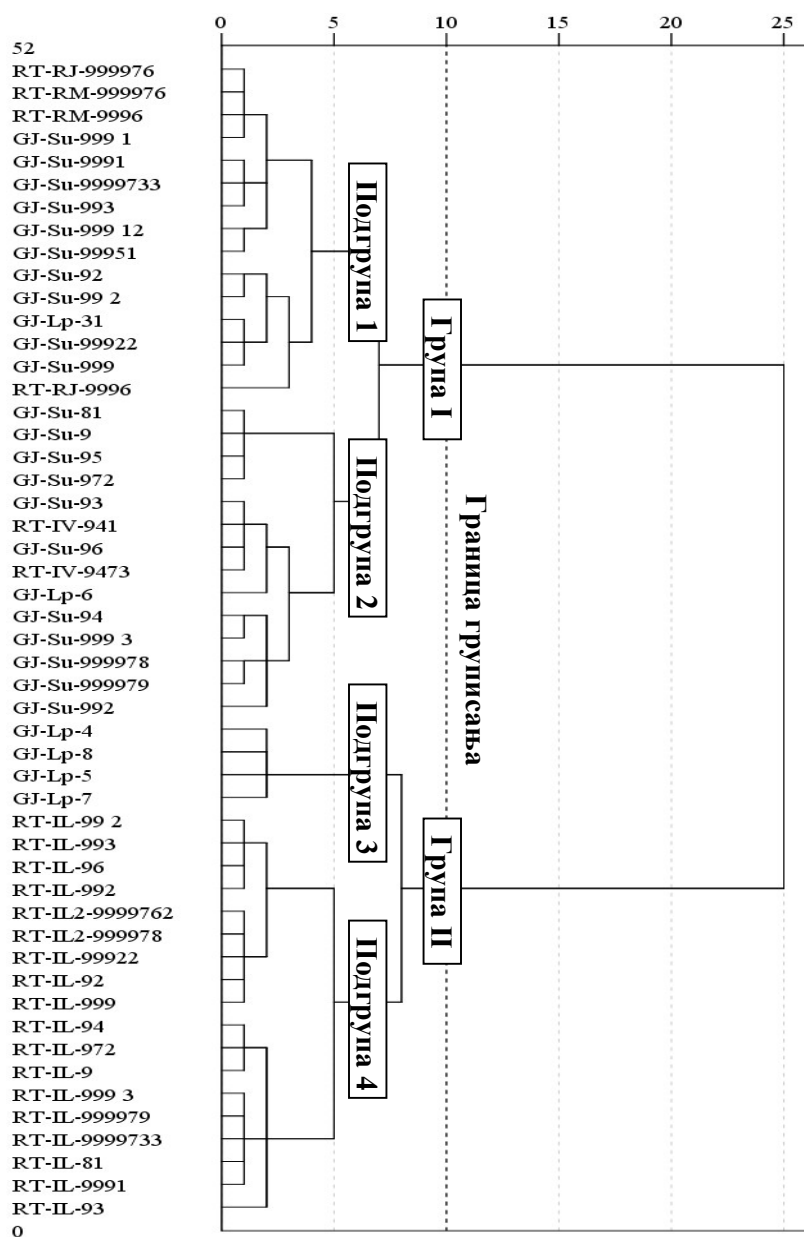
6.2.3.2. Q-тип кластер анализе

Спровођење Q-типа хијерархијске кластер анализе над узорцима вода подслива Сушице, обухватило је одређивање границе груписања на еуклидском растојању 10, подјелу дендограма на двије главне групе, означене римским бројевима I и II, и четири подгрупе, означене арапским бројевима 1-4 (слика 31).

Статистичка значајност разлике између издвојених група установљена је једнофакторском анализом варијансе. Примјеном Левеновог теста за трансформисане податке, потврђена је нулта хипотеза о хомогености варијансе издвојених група за Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- и SO_4^{2-} (табела 32). За остале параметре, наведена хипотеза није потврђена ($p \leq 0,05$), због чега су подвргнути Велчовом и Браун Форсајтовом тесту. Овим тестовима, насупротив резултатима Левеновог, утврђена је хомогеност варијансе за NH_4^+ и фосфате (табела 33).

Сумарни резултати анализе варијансе дати су у табели 34. Ови резултати показују да постоји статистички значајна разлика између средњих вриједности зависно промјењљивих у издвојеним групама, и то за рН вриједност, специфичну електричну проводљивост, Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- и HCO_3^- . Статистичка значајност разлике није утврђена за четири параметра: Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ и фосфате.

Нетрансформисани подаци хемијског састава вода подслива Сушице подвргнути су и непараметарском Ман Витнијевом U тесту. Резултати примјене овог теста потврђују оне добијене анализом варијансе о постојању статистички значајне разлике за рН вриједност, специфичну електричну проводљивост, Mg^{2+} , Cl^- и HCO_3^- . Насупрот томе, значајна разлика између издвојених група није утврђена код Ca^{2+} , SO_4^{2-} , NH_4^+ и фосфата, уз додатни Na^+ (табела 35).



Слика 31. Дендограм 51 узорка вода из подслива Сушице, добијен Q-типом кластер анализе

Табела 32. Резултати Левенеовог теста хомогености варијансе издвојених група у подсливу Сушице

Параметри	Левенеова статистика	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
pH	6,734	1	49	0,012
Кондуктивност	5,941	1	49	0,018
Ca ²⁺	0,043	1	49	0,837
Mg ²⁺	1,707	1	49	0,197
Na ⁺	6,497	1	49	0,014
Cl	2,085	1	49	0,155
HCO ₃ ⁻	8,462	1	49	0,005
SO ₄ ²⁻	0,189	1	49	0,666
NH ₄ ⁺	34.950	1	49	0,000
Фосфати	32.615	1	49	0,000

Табела 33. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених група у подсливу Сушице

Параметри Тестови		Статистика ^а	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
pH	Велч	78,667	1	48,364	0,000
	Браун-Форсајт	78,667	1	48,364	0,000
Кондуктивност	Велч	21,782	1	29,708	0,000
	Браун-Форсајт	21,782	1	29,708	0,000
Ca ²⁺	Велч	1,595	1	47,702	0,213
	Браун-Форсајт	1,595	1	47,702	0,213
Mg ²⁺	Велч	78,010	1	39,207	0,000
	Браун-Форсајт	78,010	1	39,207	0,000
Na ⁺	Велч	5,803	1	48,609	0,020
	Браун-Форсајт	5,803	1	48,609	0,020

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 33. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених група у подсливу Сушице (наставак)

Параметри Тестови		Статистика ^а	Степени слободе (df1)	Степени слободе (df2)	Значајност (Significance)
СГ	Велч	8,004	1	39,137	0,007
	Браун- Форсајт	8,004	1	39,137	0,007
HCO ₃ ⁻	Велч	196,682	1	31,594	0,000
	Браун- Форсајт	196,682	1	31,594	0,000
SO ₄ ²⁻	Велч	0,197	1	39,963	0,660
	Браун- Форсајт	0,197	1	39,963	0,660
NH ₄ ⁺	Велч	0,119	1	38,401	0,732
	Браун- Форсајт	0,119	1	38,401	0,732
Фосфати	Велч	2,348	1	35,804	0,134
	Браун- Форсајт	2,348	1	35,804	0,134

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 34. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених група у подсливу Сушице

		Збир квадрата	Степени слободе (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
рН	Између група	29,536	1	29,536	70,720	0,000
	Унутар група	20,464	49	0,418		
	Укупно	50,000	50			
Кондуктивност	Између група	17,139	1	17,139	25,558	0,000
	Унутар група	32,861	49	0,671		
	Укупно	50,000	50			
Са ²⁺	Између група	1,527	1	1,527	1,543	0,220
	Унутар група	48,473	49	0,989		
	Укупно	50,000	50			

Табела 34. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених група у подсливу Сушице (наставак)

		Збир квадрата	Степени слободe (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
Mg²⁺	Између група	31,453	1	31,453	83,100	0,000
	Унутар група	18,547	49	0,379		
	Укупно	50,000	50			
Na⁺	Између група	4,838	1	4,838	5,250	0,026
	Унутар група	45,162	49	0,922		
	Укупно	50,000	50			
Cl⁻	Између група	7,415	1	7,415	8,532	0,005
	Унутар група	42,585	49	0,869		
	Укупно	50,000	50			
HCO₃⁻	Између група	41,091	1	41,091	226,009	0,000
	Унутар група	8,909	49	0,182		
	Укупно	50,000	50			
SO₄²⁻	Између група	,211	1	0,211	0,208	0,650
	Унутар група	49,789	49	1,016		
	Укупно	50,000	50			
NH₄⁺	Између група	,099	1	0,099	0,097	0,757
	Унутар група	49,901	49	1,018		
	Укупно	50,000	50			
Фосфати	Између група	1,844	1	1,844	1,876	0,177
	Унутар група	48,156	49	0,983		
	Укупно	50,000	50			

Табела 35. Резултати Ман-Витнијевог U теста издвојених група у подсливу Сушице

Параметри	Ман-Витнијев U тест	Вилкоксонов критеријум	Z вриједност	Ниво значајности (двосмјерни)
pH	29,500	282,500	-5,508	0,000
Кондуктиност	82,500	517,500	-4,513	0,000
Ca ²⁺	261,500	696,500	-1,095	0,274
Mg ²⁺	30,000	465,000	-5,497	0,000
Na ⁺	221,000	656,000	-1,867	0,062
Cl ⁻	182,000	617,000	-2,608	0,009
HCO ₃ ⁻	0,000	435,000	-6,068	0,000
SO ₄ ²⁻	257,500	692,500	-1,170	0,242
NH ₄ ⁺	295,000	548,000	-0,457	0,648
Фосфати	221,000	656,000	-1,865	0,062

Истим поступком разматрана је статистичка значајност разлике између издвојених подгрупа. Левеновим тестом потврђена је нулта хипотеза о хомогености варијансе за пет промјењљивих, и то: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- и SO_4^{2-} (табела 36). Резултатом Браун-Форсајтовог теста овој групи може бити додат Na^+ , док је хомогеност варијансе код NH_4^+ утврђена и Браун-Форсајтовим и Велчовим тестом (табела 37). На крају је примијењена анализа варијансе, чији су сумарни резултати показали да само код Na^+ и NH_4^+ нема статистички значајне разлике између средњих вриједности у издвојеним подгрупама (табела 38).

Табела 36. Резултати Левенеовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у подсливу Сушице

Параметри	Левенеова статистика	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
рН	6,533	3	47	0,001
Кондуктивност	9,428	3	47	0,000
Ca^{2+}	1,092	3	47	0,362
Mg^{2+}	1,489	3	47	0,230
Na^+	3,629	3	47	0,019
Cl^-	0,992	3	47	0,405
HCO_3^-	2,778	3	47	0,051
SO_4^{2-}	0,584	3	47	0,629
NH_4^+	20,758	3	47	0,000
Фосфати	14,081	3	47	0,000

Табела 37. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у подсливу Сушице

Параметри	Тестови	Статистика ^а	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
рН	Велч	41,810	3	12,301	0,000
	Браун-Форсајт	31,351	3	29,097	0,000
Кондуктивност	Велч	12,516	3	11,476	0,001
	Браун-Форсајт	6,981	3	5,271	0,028

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 37. Резултати Велчовог и Браун-Форсајтовог теста хомогености варијансе издвојених подгрупа у подсливу Сушице (наставак)

Параметри	Тестови	Статистика ^а	Степени слободe (df1)	Степени слободe (df2)	Значајност (Significance)
Ca ²⁺	Велч	19,673	3	16,224	0,000
	Браун-Форсајт	13,874	3	41,205	0,000
Mg ²⁺	Велч	32,289	3	12,081	0,000
	Браун-Форсајт	21,215	3	8,345	0,000
Na ⁺	Велч	4,442	3	19,262	0,016
	Браун-Форсајт	2,530	3	40,020	0,071
Cl	Велч	9,391	3	12,444	0,002
	Браун-Форсајт	11,791	3	15,384	0,000
HCO ₃ ⁻	Велч	66,244	3	12,045	0,000
	Браун-Форсајт	50,300	3	6,602	0,000
SO ₄ ²⁻	Велч	4,342	3	12,948	0,025
	Браун-Форсајт	4,719	3	22,436	0,011
NH ₄ ⁺	Велч	0,368	3	11,748	0,778
	Браун-Форсајт	0,649	3	25,615	0,591
Фосфати	Велч	11,368	3	11,425	0,001
	Браун-Форсајт	4,379	3	19,951	0,016

а. Асимптотска F дистрибуција

Табела 38. Сумарни резултати анализе варијансе издвојених подгрупа у подсливу Сушице

		Збир квадрата	Степени слободe (df)	Средњи квадрат	F	Значајност
pH	Између група	32,763	3	10,921	29,777	0,000
	Унутар група	17,237	47	0,367		
	Укупно	50,000	50			
Кондуктивност	Између група	22,976	3	7,659	13,320	0,000
	Унутар група	27,024	47	0,575		
	Укупно	50,000	50			
Ca²⁺	Између група	21,187	3	7,062	11,520	0,000
	Унутар група	28,813	47	0,613		
	Укупно	50,000	50			
Mg²⁺	Између група	33,397	3	11,132	31,512	0,000
	Унутар група	16,603	47	0,353		
	Укупно	50,000	50			
Na⁺	Између група	5,723	3	1,908	2,025	0,123
	Унутар група	44,277	47	0,942		
	Укупно	50,000	50			
Cl⁻	Између група	22,790	3	7,597	13,122	0,000
	Унутар група	27,210	47	0,579		
	Укупно	50,000	50			
HCO₃⁻	Између група	41,874	3	13,958	80,726	0,000
	Унутар група	8,126	47	0,173		
	Укупно	50,000	50			
SO₄²⁻	Између група	11,355	3	3,785	4,604	0,007
	Унутар група	38,645	47	0,822		
	Укупно	50,000	50			
NH₄⁺	Између група	1,905	3	0,635	0,621	0,605
	Унутар група	48,095	47	1,023		
	Укупно	50,000	50			
Фосфати	Између група	10,844	3	3,615	4,339	0,009
	Унутар група	39,156	47	0,833		
	Укупно	50,000	50			

Примјена непараметарског Крускал-Волисовог теста за нетрансформисане податке, такође је показала значајну разлику између издвојених подгрупа анализираних параметара, изузимајући Na^+ (табела 39).

Табела 39. Резултати Крускал-Волисовог теста издвојених подгрупа у поделиву Сушице

Параметри	Хи-квадрат	Степени слободе	Ниво значајности
pH	34,436	3	0,000
Кондуктивност	23,201	3	0,000
Ca^{2+}	19,786	3	0,000
Mg^{2+}	32,508	3	0,000
Na^+	4,530	3	0,210
Cl	18,600	3	0,000
HCO_3^-	37,939	3	0,000
SO_4^{2-}	9,169	3	0,027
NH_4^+	11,958	3	0,008
Фосфати	11,603	3	0,009

Значајност резултата анализе варијансе за већину промјењљивих, захтијева примјену накнадних тестова. Као и у случају података из подслива Мушнице, употребљени су Бонферонијев и Хохбергов GT2 тест, као и Гејмс-Хаувелова процедура.

Резултати примјене накнадних тестова над четири подгрупе нису могли бити приказани због обимности. Код већине промјењљивих предност је дата Бонферонијевом и Хохберговом GT2 тесту, док су резултати Гејмс-Хаувелове процедуре узети у разматрање код pH вриједности, специфичне електричне проводљивости и фосфата.

Као и приликом примјене накнадних тестова у подсливу Мушнице, и код података у подсливу Сушице Бонферонијев и Хохбергов GT2 тест дали су исте резултате. Насупрот томе, употреба Гејмс-Хаувелове процедуре показала је одређена одступања у односу на њих. Тестирањем је утврђено да код Na^+ и NH_4^+ нема међусобно различитих парова подгрупа, док је код Cl утврђен њихов максималан број-пет.

У табели 40, дате су медијане анализираних промјењљивих, употребљених у Q-типу кластер анализе узорака вода подслива Сушице.

Табела 40. Хидрохемијске карактеристике издвојених група и подгрупа у поделиву Сушице: медијане анализираних промјењљивих; n – број узорака у групи/подгрупи; садржај у mg/l, специфична електрична проводљивост у μScm^{-1}

Група и подгрупа	n	pH	Конд.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
I	29	7,97	302	61,1	23,9	4,29	3	279,3	23,9	0,05	0,0002
I-1	15	8,09	328	63,94	25,53	3,03	3,90	286,7	25,9	0,07	0,0002
I-2	14	7,91	288,5	56,74	23,2	5,54	2,7	277,45	17,45	0,03	0,0014
II	22	7,44	395	61,86	37,44	9,87	4,45	357,4	26,56	0,043	0,0012
II-3	4	7,69	408	72,72	30,7	11,09	7,45	369,55	30,24	0,044	0,22
II-4	18	7,38	395	60,9	37,52	7,26	3,45	355	25,92	0,043	0,0009

И у овом случају, узорци групе I се разликују од узорака групе II по нижим вриједностима промјењљивих, изузимајући pH вриједност и NH₄⁺. Наведени узорци првенствено потичу из површинских вода ријеке Сушице и рибњака Јазина и Миротињ. Формиране су у условима интензивне водозамјене и контакта са стијенама грађеним од минерала калцита и доломита.

Подгрупе 1 и 2 издвојене су на основу разлика у вриједности минерализације, при чему подгрупу 1 карактеришу веће вриједности промјењљивих у односу на вриједност групе I, а подгрупу 2 – ниже вриједности.

Група II обухвата узорке вода веће минерализације, узете на извору у Ластви и у мањој мјери на потоку из истоименог насеља. Дијели се на подгрупе 3 и 4, при чему подгрупу 3 чине само 4 узорка, узета на потоку у Ластви. С обзиром на положај потока у насељеном мјесту, као и повишене вриједности фосфата, SO₄²⁻, Cl и Na⁺, извјесно је да су особеност ове подгрупе креирали антропогени утицаји. Насупрот томе, подгрупа 4 укључује воде доминантно природне минерализације, углавном настале растварањем доломита. Састоји се од 19 узорака, узетих на извору у Ластви.

6.3. Факторска анализа

6.3.1. Слив Требишњице

Десет параметара хемијског састава вода у сливу Требишњице подвргнуто је факторској анализи, односно њеном дијелу, анализи главних компоненти. Прије спровођења факторске анализе, била је оцијењена прикладност расположивих података за примјену ове технике. Прегледом корелационе матрице откривено је више коефицијената вриједности од 0,3 и већих код рН, специфичне електричне проводљивости, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и HCO_3^- , док код Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ и фосфата, није изражена значајнија корелација ни са ни са једном од анализираних промјењљивих (табела 41). Према Табахник и Фидел (Tabachnick, Fidell, 2007), овакав примјер, са изостанком значајнијих коефицијената корелације код појединих промјењљивих, доводи у питање смисао факторске анализе, и налаже разматрање њене примјене. У овоме случају, разматрање примјене факторске анализе дало је позитивне резултате, који су се манфестовали издвјањем фактора са довољним бројем факторских тежина, и логичној интерпретацији хидрогеохемијских процеса. Сличне резултате, након суочавања са наведеним проблемима, добијали су и други истраживачи (Ali Khan, 2011, Alwathaf et al, 2013, Hu et al. 2013, Yazdi et al, 2015).

Табела 41. Корелациона матрица одабраних параметара хемијског састава вода у сливу Требишњице

	рН	Ca^{2+}	Конд.	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Фосф.
рН	1,000	-0,228	-0,359	-0,250	-0,031	-0,158	-0,375	0,022	0,062	0,072
Ca^{2+}		1,000	0,303	-0,132	-0,066	0,169	0,659	0,125	0,056	0,120
Конд.			1,000	0,361	0,125	0,241	0,558	-0,006	0,025	0,085
Mg^{2+}				1,000	-0,117	0,242	0,452	0,079	0,131	-0,070
Na^+					1,000	0,057	0,144	0,496	-0,104	0,099
Cl^-						1,000	0,183	0,090	0,127	0,066
HCO_3^-							1,000	0,069	0,058	0,057
SO_4^{2-}								1,000	0,142	-0,051
NH_4^+									1,000	0,222
Фосф.										1,000

Вриједност Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља износила је 0,276, што је неприхватљиво за анализу главних компоненти (Field, 2009). Из тога разлога, због изразито ниске мјере адекватности узорка Na^+ (0,132) у анти-слика корелационој матрици (anti image matrix of correlation), овај параметар је искључен (табела 42). Натријум не дијели неки заједнички фактор са осталим параметрима, због чега има високе вриједности парцијалних коефицијената корелације и низак износ КМО. Могуће је да је томе погодовао начин на који су добијене вриједности натријума, а који није укључивао примјену аналитичких метода. Од свих параметара обухваћених студијом, показало се да на повећање вриједности КМО у највећој мјери утиче садржај растворених минералних материја, због чега је овај параметар укључен у анализу главних компоненти. У циљу бољег прилагођавања нормалној расподјели, над наведеним параметром претходно је примијењена Бокс-Кокс трансформација и стандардизација. Након наведених измјена, вриједност Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља повећана је на 0,625, што премашује препоручену вриједност од 0,5 (Field, 2009), и тиме постаје погодан за спровођење анализе главних компоненти.

Табела 42. Анти-слика корелациона матрица одабраних параметара хемијског састава вода у сливу Требишњице

	pH	Ca^{2+}	Конд.	Mg^{2+}	Na^+	СГ	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Фосф.
pH	0,856^a	0,078	0,168	0,096	0,053	0,045	0,026	-0,076	-0,066	-0,106
Ca^{2+}	0,078	0,211^a	-0,053	0,827	0,704	-0,332	-0,882	-0,594	0,104	-0,197
Конд.	0,168	-0,053	0,871^a	-0,128	-0,123	-0,105	-0,136	0,120	0,002	-0,059
Mg^{2+}	0,096	0,827	-0,128	0,183^a	0,682	-0,354	-0,814	-0,563	0,046	-0,108
Na^+	0,053	0,704	-0,123	0,682	0,132^a	-0,256	-0,667	-0,733	0,231	-0,247
СГ	0,045	-0,332	-0,105	-0,354	-0,256	0,344^a	0,303	0,164	-0,120	0,020
HCO_3^-	0,026	-0,882	-0,136	-0,814	-0,667	0,303	0,333^a	0,530	-0,109	0,152
SO_4^{2-}	-0,076	-0,594	0,120	-0,563	-0,733	0,164	0,530	0,155^a	-0,249	0,241
NH_4^+	-0,066	0,104	0,002	0,046	0,231	-0,120	-0,109	-0,249	0,348^a	-0,273
Фосф.	-0,106	-0,197	-0,059	-0,108	-0,247	0,020	0,152	0,241	-0,273	0,263^a

Поред прорачуна вриједности КМО, урађен је и Бартлетов тест сферичности, којим се провјерава да ли су анализирани промјењљиве у задовољавајућој мјери међусобно корелисане (Field, 2009, Стојковић, 2013). Утврђено је да је тест статистички значајан ($p < 0,05$), због чега се усваја претпоставка да је факторска анализа оправдана.

Анализом главних компоненти идентификована су четири фактора који задовољавају Кајзеров критеријум, односно, чија је својствена вриједност већа од 1. Појединачно, ови фактори објашњавају 32,1 %, 13,2 %, 12,3 % и 10,6 % варијансе, што износи 68,1 % кумулативне варијансе анализираних података (табела 43).

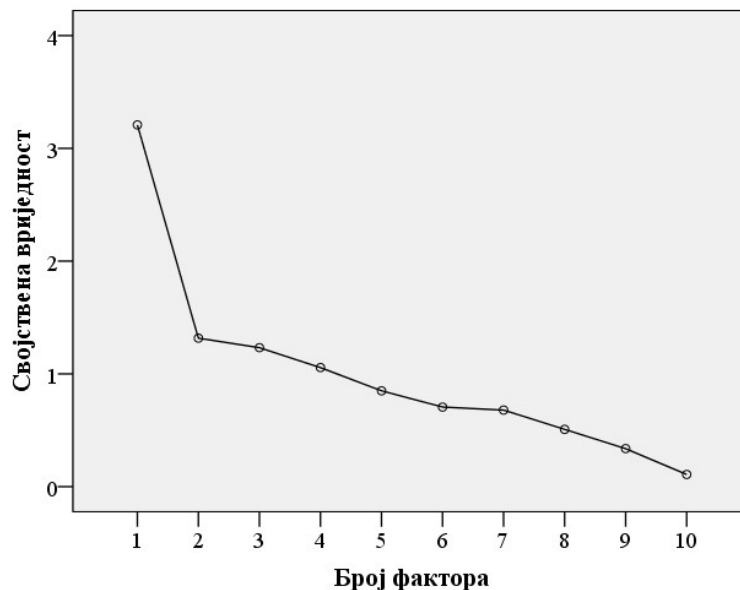
Табела 43. Својствене вриједности и проценат варијансе добијених фактора

Фактор	Својствена вриједност	% варијансе	Кумулативни % варијансе
1	3,208	32,082	32,082
2	1,317	13,166	45,248
3	1,232	12,323	57,571
4	1,056	10,557	68,128
5	0,850	8,498	76,625
6	0,706	7,058	83,684
7	0,679	6,789	90,473
8	0,508	5,077	95,550
9	0,337	3,371	98,921
10	0,108	1,079	100,00

У циљу утврђивања оправданости броја издвојених фактора употребљен је и Кателов дијаграм превоја (Screeplot), али је ова техника дала другачије резултате (слика 32). У овом случају, најочљивији је превој дијаграма на споју првог и другог фактора, што налаже задржавање само једнога фактора. На датом дијаграму постоји још једна тачка превоја, последице седмог фактора, која уноси додатну конфузију у тумачење резултата истраживања.

Разлика у броју издвојених фактора код Кајзеровог критеријума и Кателовог дијаграма превоја указује на потенцијалне недостатке наведених техника у току примјене анализе главних компоненти. Један од најзначајнијих недостатака Кајзеровог критеријума је тенденција прецењивања броја фактора, или, у рјеђим случајевима, потцењивања њиховог броја (Fabrigar et al, 1999). Највеће критике примјене Кателовог дијаграма односе се на субјективност његовог тумачења, с

обзиром да не постоји објективан поступак одређивања тачке превоја између важних и неважних фактора (Ledesma, Valero-Mora, 2007).



Слика 32. Кателов дијаграм превоја фактора хемијског састава вода у сливу Требишњице

Различите студије показују да је паралелна анализа најпогоднија за одређивање броја фактора, с обзиром да је најтачнија, јер је карактерише најмања варијабилност и осјетљивост на различите утицаје (Ledesma, Valero-Mora, 2007). Паралелна анализа подразумијева упоређивање износа својствених вредности са онима добијеним на једнако великом скупу случајно генерисаних података. Задржавају се само они фактори чије су вредности веће од одговарајућих вредности добијених генерисањем (Pallant, 2011).

У табели 44. дати су резултати паралелне анализе својствених вредности добијених у току анализе главних компоненти, и вредности добијених примјеном софтвера Monte Carlo PCA for Parallel Analysis. С обзиром да прва четири фактора имају већу стварну сопствену вредност проистеклу из анализе главних компоненти, од вредности добијених случајно генерисаним подацима, ови фактори су задржани. Тиме су потврђени резултати примјене Кајзеровог

критеријума, док су обје варијанте на које је упућивао Кателов дијаграм искључене.

Табела 44. Резултати паралелне анализе својствених вриједности добијених анализом главних компоненти и вриједности случајно генерисаних података

Редни број фактора	Стварна својствена вриједност из анализе главних компоненти	Вриједност добијена паралелном анализом	Врста одлуке
1.	3,208	1,1691	Прихватити
2.	1,317	1,1125	Прихватити
3.	1,232	1,0743	Прихватити
4.	1,056	1,0423	Прихватити
5.	0,850	1,0108	Одбацити
6.	0,706	0,9826	Одбацити

У циљу утврђивања међусобне корелације издвојених фактора, најприје је проведена директна облимин коса ротација, која, према Табахник и Фидел (Tabachnick, Fidell, 2007), дозвољава корелисане факторе, али је њих теже протумачити, описати и представити. Увидом у табелу 45. која садржи компоненте корелационе матрице (Component Correlation Matrix), утврђена је слаба корелација између фактора ($<0,3$), што наводи на закључак да фактори нису узајамно зависни. Тиме су испуњени услови за примјену варимакс ортогоналне ротације (Pallant, 2011), која се најчешће користи у истраживањима, јер се њена рјешења лакше тумаче и представљају (Tabachnick, Fidell, 2007).

Табела 45. Компоненте корелационе матрице

Компоненте	1	2	3	4
1	1,000	0,047	0,227	0,028
2	0,047	1,000	0,013	0,146
3	0,227	0,013	1,000	0,040
4	0,028	0,146	0,040	1,000

Метод издвајања (extraction method): анализа главних компоненти
Метод ротације: облимин са Кајзеровом нормализацијом

Резултати примјене варимакс ортогоналне ротације представљени су у табели 46, која приказује издвојене факторе, њихове факторске тежине (factor loadings), као и проценат варијансе коју објашњавају. Факторске тежине представљају коефицијенте корелације између фактора и промјењљивих (Field 2009), односно, указују на релативни допринос одређене промјењљиве сваком од издвојених фактора (Стојковић, 2013). У овом примјеру се високим факторским тежинама

сматрају оне чија је апсолутна вриједност већа од 0,4 (болдовано), али су, с обзиром на величину узорка, у разматрање узете и вриједности веће од 0,3.

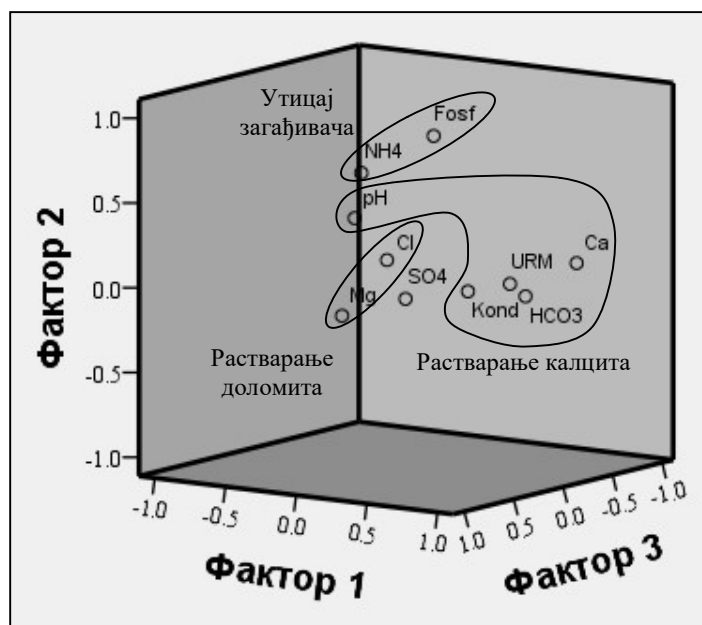
Табела 46. Факторске тежине и проценат варијансе који објашњава сваки од издвојених фактора, уз примјену варимакс ротације

Промјенљиве	Фактор			
	1	2	3	4
HCO ₃ ⁻	0,885	0,213	0,021	0,077
УРМ	0,810	0,240	0,082	-0,016
Ca ²⁺	0,808	-0,365	0,140	0,254
Конд.	0,652	0,388	0,034	-0,142
pH	-0,509	-0,289	0,282	0,123
Mg ²⁺	0,195	0,871	-0,067	-0,002
Cl ⁻	0,197	0,458	0,215	0,185
Фосф.	0,119	-0,118	0,812	-0,234
NH ₄ ⁺	-0,069	0,282	0,685	0,302
SO ₄ ²⁻	0,023	0,062	-0,019	0,911
% варијансе	32,082	13,166	12,323	10,557
Кумулативни % варијансе	32,082	45,248	57,571	68,128

Метод издвајања: анализа главних компоненти

Метод ротације: варимакс са Кајзеровом нормализацијом

Према табели 46, издвојени фактори садрже неуједначен број високих факторских тежина, али и значајан број оних блиских нули, испуњавајући тиме циљеве ротације. Према Дејвису (Davis, 2002), израженија варијација узрокује велике распоне тежина, са тенденцијом да произведе било екстремне, позитивне или негативне, или факторске тежине вриједности око нуле.



Слика 33. Факторске тежине за прва три фактора (слив Требишњице)

Први фактор објашњава више од 32 % укупне варијансе, и близак је износу збира варијанси преостала три фактора. Карактеришу га високе позитивне факторске тежине HCO₃⁻, укупних растворених материја, Ca²⁺ и специфичне електричне проводљивости, као и висока негативна факторска тежина pH. Овај фактор је могуће назвати „растварање калцита“, с обзиром да садржи Ca²⁺ и HCO₃⁻, као производе реакције наведеног процеса. Растварање калцита објашњава и високу факторску тежину укупних растворених материја и специфичне електричне проводљивости, док је негативна факторска тежина pH последица процеса растварања у киселој средини, под утицајем CO₂ (слика 33).

Други фактор карактеришу високе позитивне факторске тежине Mg²⁺ и Cl⁻, али и значајна позитивна вриједност специфичне електричне проводљивости (0,388) и негативна вриједност Ca²⁺ (-0,365). Овоме фактору је додијељен назив „растварање доломита“, с обзиром на високу факторску тежину Mg²⁺, мада није занемарљиво ни растварање халита, чији је показатељ висока факторска тежина Cl⁻. Растварање наведених минерала објашњава значајну факторску тежину специфичне електричне проводљивости, док је негативна факторска тежина Ca²⁺

посљедица различите кинетике растварања калцита и доломита, што је већ уочено код друге подгрупе, издвојене приликом спровођења хијерархијске кластер анализе над узорцима вода слива Требишњице.

Код трећег фактора доминирају показатељи загађења, фосфати и NH_4^+ , због чега је добио назив „утицај загађивача“. При томе се мисли на отпадне воде насеља и пољопривредних површина, али је њихов утицај локалне природе, с обзиром на процентуално учешће овог фактора у укупној варијанси.

Четврти фактор је назван „растварање сулфата“, јер у овоме случају SO_4^{2-} има убједљиво највећу факторску тежину, која износи 0,911. Осим сулфата, у оквиру овога фактора треба узети у обзир и NH_4^+ , факторске тежине 0,302, што указује на дјелимично заједничко поријекло наведених елемената, као показатеља загађења.

6.3.2. Подслив Мушнице

Као и у сливу Требишњице као цјелине, у подсливу Мушнице је спровођењу факторске анализе претходила оцјена прикладност расположивих података за примјену ове технике. Величина узорка је мала, са свега 96 чланова по промјењљивој, али је и то довољно с обзиром да је прихватљиво већ пет чланова по свакој промјењљивој (Pallant, 2011). Прегледом корелационе матрице откривено је много коефицијената вриједности $>0,3$, изузев код Mg^{2+} и NH_4^+ , који немају изражену корелацију ни са једном од анализираних промјењљивих (табела 47). С обзиром да је и у овоме случају могућа логична интерпретација хидрогеохемијских процеса, због наведених параметара није доведен у питање смисао факторске анализе.

Табела 47. Корелациона матрица одабраних параметара хемијског састава вода подслива Мушнице

	рН	Ca ²⁺	Конд.	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
рН	1,000	-0,348	-0,026	-0,046	-0,132	-0,117	-0,017	-0,133	-0,109	-0,100
Ca ²⁺		1,000	0,106	0,019	0,276	0,110	0,083	0,310	0,128	0,302
Конд.			1,000	-0,122	-0,056	-0,011	0,849	0,106	-0,083	0,184
Mg ²⁺				1,000	-0,176	0,131	0,239	-0,052	0,122	0,229
Na ⁺					1,000	0,321	0,045	0,731	-0,047	0,071
Cl						1,000	0,014	0,318	0,025	0,078
HCO ₃ ⁻							1,000	0,010	-0,117	0,233
SO ₄ ²⁻								1,000	0,074	0,228
NH ₄ ⁺									1,000	0,334
Фосф.										1,000

Вриједност Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља (КМО) износила је 0,242, што је неприхватљиво за анализу главних компоненти (Field, 2009). Из тог разлога, разматрано је искључење неког од параметара којег карактерише ниска мјера адекватности узорка у анти-слика корелационој матрици, попут Mg⁺ (0,066), Ca²⁺ (0,206) и Na⁺ (0,212) (табела 48). Након провјере утицаја искључења сваког од наведених параметара појединачно, утврђено је да највећи ефекат на повећање вриједности КМО има искључење натријума, што је и учињено. Натријум не дијели неки заједнички фактор са осталим параметрима, због чега има високе вриједности парцијалних коефицијената корелације и низак износ КМО. Од свих параметара обухваћених студијом, показало се да на повећање вриједности КМО у највећој мјери утиче садржај растворених минералних материја, због чега је овај параметар укључен у анализу главних компоненти, уз претходну трансформацију и стандардизацију. Након наведених измјена, вриједност Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља повећана је на 0,503, што премашује препоручену вриједност од 0,5 (Field, 2009), и тиме потврђује погодност узорка за спровођење анализе главних компоненти.

Табела 48. Анти-слика корелациона матрица одабраних параметара хемијског састава вода подслива Мушнице

	рН	Конд.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
рН	0,588^a	0,296	0,093	0,100	0,096	0,044	-0,092	-0,082	0,061	-0,022
Конд.	0,296	0,656^a	-0,140	-0,110	-0,171	0,055	0,130	0,049	-0,006	-0,235
Ca ²⁺	0,093	-0,140	0,206^a	0,868	0,826	-0,226	-0,971	-0,772	-0,126	0,123
Mg ²⁺	0,100	-0,110	0,868	0,066^a	0,777	-0,288	-0,870	-0,686	-0,146	0,040
Na ⁺	0,096	-0,171	0,826	0,777	0,212^a	-0,282	-0,817	-0,883	-0,060	0,163
Cl	0,044	0,055	-0,226	-0,288	-0,282	0,472^a	0,230	0,110	0,033	-0,024
HCO ₃ ⁻	-0,092	0,130	-0,971	-0,870	-0,817	0,230	0,217^a	0,764	0,174	-0,178
SO ₄ ²⁻	-0,082	0,049	-0,772	-0,686	-0,883	0,110	0,764	0,247^a	0,067	-0,218
NH ₄ ⁺	0,061	-0,006	-0,126	-0,146	-0,060	0,033	0,174	0,067	0,492^a	-0,330
Фосф.	-0,022	-0,235	0,123	0,040	0,163	-0,024	-0,178	-0,218	-0,330	0,592^a

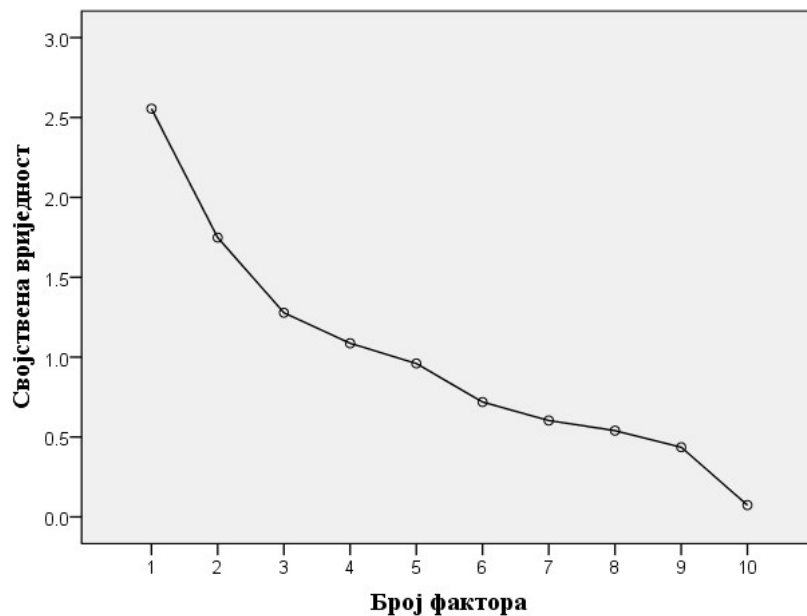
Поред прорачуна вриједности КМО, урађен је и Бартлетов тест сферичности, којим се провјерава да ли су анализирани промјењљиве у задовољавајућој мјери међусобно корелисане (Field, 2009, Стојковић, 2013). Утврђено је да је тест статистички значајан ($p < 0,05$), због чега се усваја претпоставка да је факторска анализа оправдана.

Табела 49. Својствене вриједности и проценат варијансе добијених фактора

Фактор	Својствена вриједност	% варијансе	Кумулативни % варијансе
1	2,555	25,552	25,552
2	1,748	17,481	43,033
3	1,278	12,777	55,811
4	1,087	10,868	66,678
5	0,960	9,602	76,281
6	0,719	7,189	83,470
7	0,603	6,031	89,501
8	0,540	5,400	94,901
9	0,436	4,361	99,262
10	0,074	0,738	100,000

Анализом главних компоненти идентификована су четири фактора који задовољавају Кајзеров критеријум, односно, чија је својствена вриједност већа од 1. Појединачно, ови фактори објашњавају 25,6 %, 17,5 %, 12,8 % и 10,9 % варијансе, што износи 66,7 % кумулативне варијансе анализираних података (табела 49).

Број фактора издвојених Кајзеровим критеријумом потврђен је примјеном Кателовог дијаграма превоја. На слици 34. најочљивији је превој дијаграма између четвртог и петог фактора, што налаже задржавање четири фактора. На датом дијаграму постоји и тачка превоја послје деветог фактора, што изазива недоумице у тумачење резултата истраживања, и налаже примјену паралелне анализе у циљу доношења коначног закључка.



Слика 34. Кателов дијаграм превоја фактора хемијског састава вода у подсливу Мушнице

У табели 50. дати су резултати паралелне анализе својствених вриједности добијених у току анализе главних компоненти, и вриједности добијених примјеном програма Monte Carlo PCA for Parallel Analysis. С обзиром да пет фактора имају већу стварну сопствену вриједност проистеклу из анализе главних компоненти, од вриједности добијених случајно генерисаним подацима, ови фактори су задржани. Тиме је дата предност резултатима паралелне анализе у односу на резултате

примјене Кајзеровог критеријума, као и обје варијанте на које је упућивао Кателов дијаграм.

Табела 50. Резултати паралелне анализе својствених вриједности добијених анализом главних компоненти и вриједности случајно генерисаних података (подслив Мушнице)

Редни број фактора	Стварна својствена вриједност из анализе главних компоненти	Вриједност добијена паралелном анализом	Врста одлуке
1.	2,555	1,2181	Прихватити
2.	1,748	1,1163	Прихватити
3.	1,278	1,0213	Прихватити
4.	1,087	0,9418	Прихватити
5.	0,960	0,8569	Прихватити
6.	0,719	0,7572	Одбацити

У циљу утврђивања међусобне корелације издвојених фактора, најприје је спроведена директна облимина косо ротација. Увидом у табелу 51. која садржи компоненте корелационе матрице, утврђена је слаба корелација између фактора ($<0,3$), што наводи на закључак да фактори нису узајамно зависни. Тиме су испуњени услови за примјену прихватљивије варимакс ортогоналне ротације (Pallant, 2011).

Табела 51. Компоненте корелационе матрице

Компоненте	1	2	3	4	5
1	1,000	0,139	0,064	0,130	-0,068
2	0,139	1,000	0,069	0,177	-0,165
3	0,064	0,069	1,000	0,041	0,048
4	0,130	0,177	0,041	1,000	-0,174
5	-0,068	-0,165	0,048	-0,174	1,000

Резултати примјене варимакс ортогоналне ротације представљени су у табели 52, која приказује издвојене факторе, њихове факторске тежине, као и проценат варијансе коју објашњавају. Као високе факторске тежине издвојене су оне чија је апсолутна вриједност већа од 0,4 (болдовано), ако се занемаре ознаке плус или минус (Field 2009), мада су, у циљу лакше интерпретације, у разматрање узете и вриједности веће од 0,3.

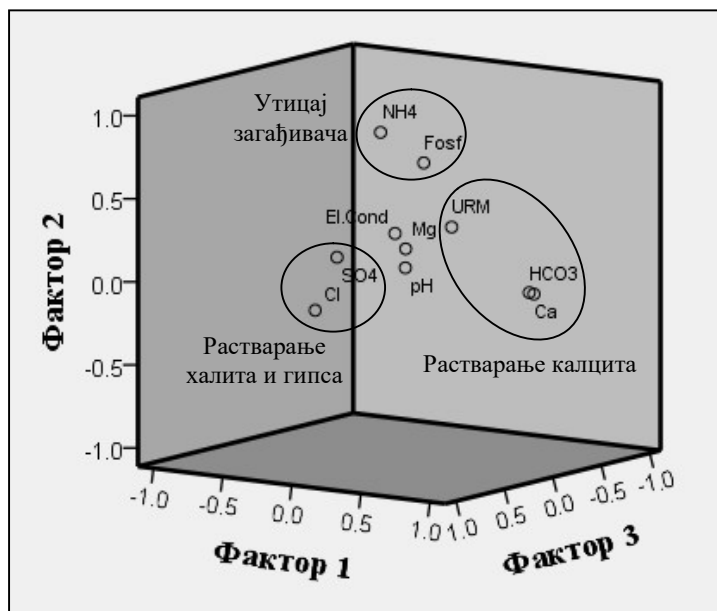
Табела 52. Факторске тежине и проценат варијансе који објашњава сваки од издвојених фактора, уз примјену варимакс ротације (подслив Мушнице)

Промјењљиве	Фактори				
	1	2	3	4	5
HCO ₃ ⁻	0,943	-0,033	-0,044	0,041	0,185
Ca ²⁺	0,934	-0,019	-0,008	0,053	-0,197
УРМ	0,574	0,380	0,279	-0,052	0,242
NH ₄ ⁺	-0,166	0,829	-0,043	0,031	0,056
Фосф.	0,254	0,710	0,111	0,167	0,112
Cl ⁻	-0,028	-0,103	0,829	0,042	0,269
SO ₄ ²⁻	0,075	0,216	0,750	0,174	-0,289
pH	0,038	0,039	-0,008	-0,889	-0,116
Конд.	0,116	0,285	0,210	0,700	-0,132
Mg ²⁺	0,067	0,162	0,031	0,026	0,919
% варијансе	25,552	17,481	12,777	10,868	9,602
Кумулативни % варијансе	25,552	43,033	55,811	66,678	76,281

Метод издвајања: анализа главних компоненти

Метод ротације: варимакс са Кајзеровом нормализацијом

Према табели 52, издвојени фактори садрже неуједначен број високих факторских тежина, али и значајан број оних блиских нули, чиме су испуњени циљеви ротације.



Слика 35. Факторске тежине за прва три фактора (подслив Мушнице)

Први фактор, условно назван „растварање калцита“, објашњава 25,6 % укупне варијансе, и одликује се високим позитивним факторским тежинама HCO_3^- , Ca^{2+} и укупних растворених материја. Садржај Ca^{2+} и HCO_3^- у води углавном представља производ реакције наведеног процеса, који уједно има и највећи утицај на вриједност укупних растворених материја (слика 35).

Други фактор карактеришу високе позитивне факторске тежине NH_4^+ и фосфата, као показатеља загађења, због чега је добио назив „утицај загађивача“. Велики удио овога фактора у укупној варијанси указује на озбиљан утицај отпадних вода насеља и пољопривредних површина на хемијски састав вода подслива Мушнице. Посредно, на сличан закључак упућује и значајна факторска тежина укупних растворених материја, која достиже вриједност од 0,380.

Трећи фактор, који објашњава 12,8 % варијансе, одликују високе позитивне факторске тежине Cl^- и SO_4^{2-} , због чега му је додијељен назив „растварање халита и гипса“. Додатне количине јона SO_4^{2-} у подсливу Мушнице могу потицати из седимената који садрже лако растворљиве соли Na_2SO_4 (Бањак, 2007).

Четврти фактор карактеришу висока негативна факторска тежина рН и позитивна факторска тежина специфичне електричне проводљивости. Овај фактор је могуће назвати „утицај CO_2 “, јер се овакав однос рН и специфичне електричне проводљивости може објаснити растварањем стијена у киселој средини, под утицајем CO_2 . Пораст вриједности специфичне електричне проводљивости воде је доказ да се у подсливу Мушнице првенствено растварају неорганске материје, јер оне дисосују у води, чинећи је релативно добрим проводником.

Пети фактор, који објашњава 9,6 % варијансе, носи назив „растварање доломита“, јер у овоме случају само Mg^{2+} има високу факторску тежину, која износи 0,911. С обзиром на мало процентуално учешће овога фактора у укупној варијанси, његов значај има локални карактер, у складу са распрострањењем доломита.

6.3.3. Подслив Сушице

Подслив Сушице карактерише мали узорак, са свега 51 чланом по промјењљивој, мада је и то довољно с обзиром да превазилази препоручени минимум (Pallant, 2011). Прегледом корелационе матрице откривено је више коефицијената вриједности $>0,3$, изузев код NH_4^+ , који нема изражену корелацију ни са ни са једном од анализираних промјењљивих (табела 53). Упркос томе, логична интерпретација хидрогеохемијских процеса искључила је потребу преиспитивања смисла факторске анализе.

Табела 53. Корелациона матрица одабраних параметара хемијског састава вода подслива Сушице

	pH	Ca ²⁺	Конд.	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
pH	1,000	-0,500	0,006	-0,640	-0,317	-0,150	-0,701	-0,087	-0,025	-0,171
Ca ²⁺		1,000	0,362	0,408	0,425	0,613	0,684	0,172	0,110	0,294
Конд.			1,000	-0,158	0,118	0,404	0,255	0,350	0,017	0,221
Mg ²⁺				1,000	0,177	0,342	0,814	0,243	0,005	0,167
Na ⁺					1,000	0,233	0,415	0,507	0,164	0,175
Cl						1,000	0,457	0,390	0,044	0,177
HCO ₃ ⁻							1,000	0,234	0,025	0,301
SO ₄ ²⁻								1,000	0,260	0,181
NH ₄ ⁺									1,000	0,108
Фосф.										1,000

Вриједност Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља (КМО) износила је 0,451, што је неприхватљиво за анализу главних компоненти (Field, 2009). Из тог разлога, и у овом случају је разматрано искључење неког од параметара којег карактерише ниска мјера адекватности узорка у анти-слика корелационој матрици (табела 54), попут Ca²⁺ (0,197), SO₄²⁻ (0,268) и Na⁺ (0,299). Након провјере утицаја искључења сваког од наведених параметара појединачно, поново је утврђено да највећи ефекат на повећање вриједности КМО има искључење натријума. Умјесто овога параметра, уведен је садржај растворених минералних материја, који је претходно трансформисан и стандардизован. Након наведених измјена, вриједност Кајзер-Мејер-Олкиновог показатеља повећана је на 0,672, што премашује препоручену

вриједност од 0,5 (Field, 2009), и тиме потврђује погодност узорка за спровођење анализе главних компоненти.

Табела 54. Анти-слика корелациона матрица одабраних параметара хемијског састава вода подслива Сушице

	рН	Конд.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Фосф.
рН	0,874^a	0,243	-0,023	0,123	0,062	-0,297	0,144	-0,026	-0,007	-0,039
Конд.	0,243	0,764^a	-0,066	0,099	-0,186	-0,543	-0,190	0,218	-0,163	-0,105
Ca ²⁺	-0,023	-0,066	0,197^a	0,839	0,668	-0,140	-0,782	-0,710	0,186	0,021
Mg ²⁺	0,123	0,099	0,839	0,368^a	0,703	-0,157	-0,902	-0,692	0,151	0,084
Na ⁺	0,062	-0,186	0,668	0,703	0,299^a	0,063	-0,672	-0,764	0,126	0,077
Cl	-0,297	-0,543	-0,140	-0,157	0,063	0,701^a	0,057	-0,182	0,091	0,069
HCO ₃ ⁻	0,144	-0,190	-0,782	-0,902	-0,672	0,057	0,485^a	0,621	-0,101	-0,136
SO ₄ ²⁻	-0,026	0,218	-0,710	-0,692	-0,764	-0,182	0,621	0,268^a	-0,294	-0,117
NH ₄ ⁺	-0,007	-0,163	0,186	0,151	0,126	0,091	-0,101	-0,294	0,370^a	-0,050
Фосф.	-0,039	-0,105	0,021	0,084	0,077	0,069	-0,136	-0,117	-0,050	0,856^a

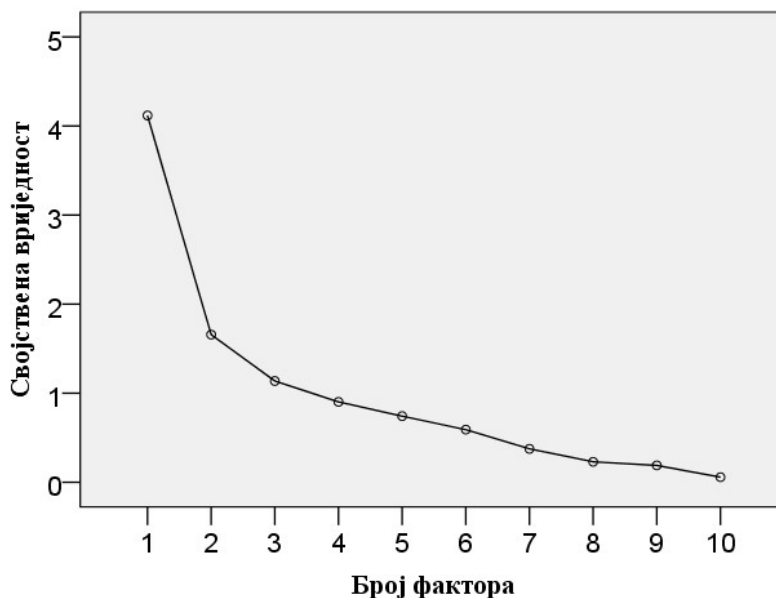
Поред прорачуна вриједности КМО, урађен је и Бартлетов тест сферичности. Утврђено је да је тест статистички значајан ($p < 0,05$), због чега се усваја претпоставка да је факторска анализа оправдана.

Анализом главних компоненти идентификована су три фактора који задовољавају Кајзеров критеријум, односно, чија је својствена вриједност већа од 1. Појединачно, ови фактори објашњавају 41,2 %, 16,6 %, и 11,4 % варијансе, што износи 69,1 % кумулативне варијансе анализираних података (табела 55).

Табела 55. Својствене вриједности и проценат варијансе добијених фактора

Фактор	Својствена вриједност	% варијансе	Кумулативни % варијансе
1	4,118	41,178	41,178
2	1,658	16,576	57,754
3	1,137	11,370	69,124
4	0,902	9,024	78,148
5	0,743	7,426	85,573
6	0,591	5,909	91,483
7	0,375	3,752	95,234
8	0,230	2,298	97,533
9	0,190	1,896	99,429
10	0,057	0,571	100,000

У циљу утврђивања оправданости броја издвојених фактора употребљен је и Кателов дијаграм превоја, али је ова техника дала другачије резултате (слика 36). У овом случају, најочљивији је превој дијаграма на споју првог и другог фактора, што налаже задржавање само једнога фактора. На датом дијаграму постоји тачка превоја и после шестог и деветог фактора, које уносе додатну конфузију у тумачење резултата истраживања.



Слика 36. Кателов дијаграм превоја фактора хемијског састава вода у подсливу Сушице

Разлика у броју издвојених фактора код Кајзеровог критеријума и Кателовог дијаграма условила је примјену паралелне анализе својствених вредности, чији су резултати дати у табели 56. Из дате табеле се види да свега два фактора имају већу стварну сопствену вредност проистеклу из анализе главних компоненти, од вредности добијених случајно генерисаним подацима, због чега су ови фактори задржани. Тиме је дата предност резултатима паралелне анализе у односу на резултате примјене Кајзеровог критеријума, као и свих варијанти на које је упућивао Кателов дијаграм.

Табела 56. Резултати паралелне анализе својствених вриједности добијених анализом главних компоненти и вриједности случајно генерисаних података (подслив Сушице)

Редни број фактора	Стварна својствена вриједност из анализе главних компоненти	Вриједност добијена паралелном анализом	Врста одлуке
1.	4,118	1,8003	Прихватити
2.	1,658	1,5469	Прихватити
3.	1,137	1,3323	Одбацити
4.	0,902	1,1526	Одбацити
5.	0,743	0,9896	Одбацити
6.	0,591	0,8986	Одбацити

Резултат спровођења директне облимин косе ротације показао је слабу корелацију између фактора (0,196), што наводи на закључак да фактори нису узајамно зависни (табела 57). Тиме су испуњени услови за примјену варимакс ортогоналне ротације чија се рјешења лакше тумаче и представљају (Tabachnick, Fidell, 2007).

Табела 57. Компоненте корелационе матрице

Компоненте	1	2
1	1,000	0,196
2	0,196	1,000

Метод издвајања (extraction method): анализа главних компоненти
Метод ротације: облимин са Кајзеровом нормализацијом

Резултати примјене варимакс ортогоналне ротације представљени су у табели 58, која приказује издвојене факторе, њихове факторске тежине, као и проценат варијансе коју објашњавају. Осим високих факторских тежина, чија је апсолутна вриједност већа од 0,4 (болдовано), у разматрање су узети и износи већи од 0,3.

Табела 58. Факторске тежине и проценат варијансе који објашњава сваки од издвојених фактора, уз примјену варимакс ротације (подслив Сушице)

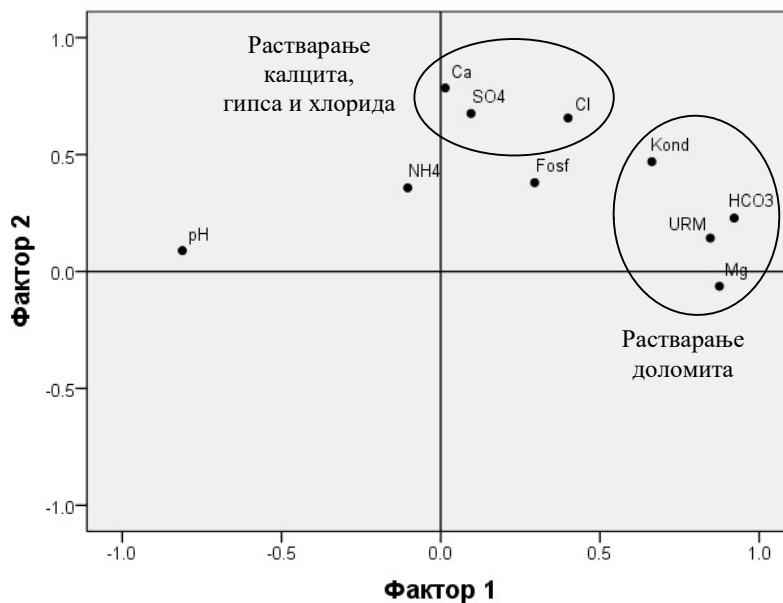
Промјењљиве	Фактори	
	1	2
HCO_3^-	0,921	0,228
Mg^{2+}	0,875	-0,063
УРМ	0,847	0,143
pH	-0,811	0,089
Конд.	0,663	0,469
Ca^{2+}	0,014	0,785
SO_4^{2-}	0,095	0,675
Cl^-	0,400	0,656
Фосф.	0,295	0,380
NH_4^+	-0,104	0,358
% варијансе	41,178	16,576
Кумулативни % варијансе	41,178	57,754

Према табели 58, издвојени фактори садрже велики број високих факторских тежина, али и значајан број оних блиских нули, чиме су испуњени циљеви ротације.

Први фактор објашњава више од 41 % укупне варијансе, и карактеришу га високе позитивне факторске тежине HCO_3^- , Mg^{2+} , укупних растворених материја, специфичне електричне проводљивости, Cl^- , као и висока негативна факторска тежина pH (слика 37). Овај фактор је могуће назвати „растварање доломита“, с обзиром да садржи Mg^{2+} и HCO_3^- , као производе реакције наведеног процеса. Растварање доломита објашњава и високу факторску тежину укупних растворених материја и специфичне електричне проводљивости, док је негативна факторска тежина pH последица процеса растварања у киселој средини, под утицајем CO_2 . Код овога фактора примјетан утицај има и растварање халита, чији је показатељ Cl^- на доњој граници високе факторске тежине (0,400).

Други фактор карактеришу високе позитивне факторске тежине Ca^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^- , због чега му је додијелен назив „растварање калцита, гипса и хлорида“ (слика 37). Овим процесом је могуће објаснити и високу факторску тежину специфичне

електричне проводљивости (0,469). Значајне факторске тежине имају и фосфати и NH_4^+ , као показатељи загађења, али је њихов утицај на хемијски састав вода много слабији од природних процеса.



Слика 37. Факторске тежине за рјешење са два фактора (подслив Сушице)

С обзиром да рјешења са два фактора не даје јасну слику о утицају загађивача на хемијски састав вода подслива Сушице, размотрено је и рјешење са три фактора, као што је препоручено резултатима примјене Кајзеровог критеријума. Из табеле 59. види се да се код трофакторског рјешења тумачење прва два фактора не мијења, упркос разликама у факторским тежинама појединих параметара у односу на рјешење са два фактора. Трећи фактор, који је накнадно укључен, објашњава додатних 11,4% варијансе, са највећом факторском тежином параметра NH_4^+ , која достиже вриједност од 0,893. Из тог разлога, овај фактор може да носи назив „утицај загађивача“. Осим NH_4^+ , у оквиру трећег фактора треба узети у обзир и високу факторску тежину SO_4^{2-} (0,602), што указује да сулфати не настају искључиво растварањем гипса, већ да њихово поријекло треба тражити и у посљедицама људских активности.

Табела 59. Факторске тежине и проценат варијансе који објашњавају три издвојена фактора, уз примјену варимакс ротације (подслив Сушице)

Промјењљиве	Фактори		
	1	2	3
Mg ²⁺	0,906	-0,006	0,117
HCO ₃ ⁻	0,879	0,357	0,031
pH	-0,836	0,014	-0,053
УРМ	0,774	0,373	-0,231
Ca ²⁺	-0,143	0,865	-0,017
Cl ⁻	0,286	0,726	0,093
Конд.	0,575	0,584	0,035
Фосф.	0,243	0,395	0,129
NH ₄ ⁺	-0,013	-0,029	0,893
SO ₄ ²⁻	0,070	0,476	0,602
% варијансе	41,178	16,576	11,370
Кумулативни % варијансе	41,178	57,754	69,124

6.4. Утицај матичне стијене на хемијски састав воде

Резултати примјене технике извођења закључка о врсти матичне стијене, чије је образложење дато у поглављу о методама, одјељак 5.3, указују да воде на мјестима узимања узорака имају готово исто поријекло. Из табеле 47, види се да однос $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$, има већу вриједност од 0,5, што упућује да је растварање халита узрок присуства натријума у води на врелу Омбле, с тим да је на осталим мјестима гдје је овај параметар било могуће израчунати извјесно постојање и других извора овога хемијског елемента. На растварање гипса и карбоната указује вриједност односа $\text{Ca}^{2+} / (\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-})$ која је већа од 0,5, док однос $\text{Cl}^- / \text{збир анјона}$, који је мањи од 0,8, истиче распадање стијена као главни фактор хемијског састава проучаваних вода. Потврду да су карбонати минералне фазе које се морају узети у обзир при изради инверзног геохемијског модела, даје и однос $\text{HCO}_3^- / \text{збир анјона}$, који на свим мјестима узорковања има већу вриједност од 0,8. Насупрот томе, није одржив закључак о врсти матичне стијене, изведен на основу ниске вриједности укупних растворених материја, који упућују на утицај силиката на хемијски састав вода у сливу Требишњице, с обзиром да нема утемељење у литолошком саставу проучаваног простора. Слично је и са везивањем додатних садржаја Na^+ за процес јонске измјене, с обзиром да није установљен значајан негативни коефицијент корелације овога елемента са Ca^{2+} и Mg^{2+} (табеле 41, 47 и 53). Индекс засићености у односу на калцит има позитивну вриједност код свих узорака површинских вода, док је на извору у Ластви близу нуле, а на врелу Омбле указује на незасићеност. Узрок опадања вриједности овога показатеља у изворским водама, наводи на закључак да се главни хидрогеохемијски процеси у подземним токовима одвијају у условима отвореног система према CO_2 .

Табела 60. Закључак о врсти матичне стијене

Мјесто узимања узорака	П а р а м е т р и					Индекс засићености -калцит
	$\frac{Na^+}{Na^+ + Cl^-}$	$\frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$	УР М	$\frac{Cl^-}{\text{сума анјона}}$	$\frac{HCO_3^-}{\text{сума анјона}}$	
Требишњица у Горици	0,913	0,865	192	0,011	0,856	0,143
Врело Омбле	0,534	0,990	255	0,035	0,957	-0,222
Мушница-Срђевићи	0,802	0,880	213	0,034	0,901	0,646
Акумулација Билећа-извор	0,886	0,752	137	0,024	0,847	0,476
Ријека Сушица	0,795	0,871	220	0,016	0,935	0,76
Ластва-извор	0,857	0,768	326	0,013	0,912	0,089
Отока акумулације Билећа	0,845	0,844	232	0,021	0,890	0,622
Акумулација Горица изнад бране	0,861	0,797	213	0,019	0,872	0,411

6.5. Инверзно геохемијско моделовање

Инверзно геохемијско моделовање у проучаваном сливу спроведено је између понора ријеке Требишњице и врела Омбле, понора Мушнице и извора Требишњице, и на акумулацији Горица, као мјесту мијешања вода које дотичу из акумулације Билећа, ријеке Сушице и извора у Ластви. Израда модела између ових понора и извора имала је за циљ утврђивање доминантних геохемијских процеса који владају у подземним водама слива Требишњице. При томе се резултати моделовања између понора Требишњице и врела Омбле могу сматрати поузданим, због могућности непосредног узимања узорака са оба наведена мјеста, док је квалитет резултата моделовања између понора Мушнице и извора Требишњице дискутабилан, због потапања извора водама акумулације Билећа, и немогућности директног узорковања вода које дотичу из Гатачког поља. Израда инверзног модела мијешања узорака имала је за циљ утврђивање величине утицаја вода које долазе из различитих геолошких формација, доломита слива Сушице и извора у Ластви и кречњачких терена акумулације Билећа и њеног залеђа, на физичко-хемијске карактеристике вода акумулације Горица.

За израду инверзног геохемијског модела у најнижем дијелу проучаваног слива, послужили су узорци површинске воде ријеке Требишњице у Горици (42°42'33.31" N, 18°22'34.54" E) и врела Омбле (42°40'33.29" N, 18°08'12.83" E), узети 26.11.2002. године. Подземна хидролошка веза између мјеста узорковања утврђена је 22.09.1959. године (ВОС, 1967), с тим да је као тачна локација понора којим отичу воде према Омбли наведена Градина, која се налази око 2 км низводно од Горице. Обилеживачу је било потребно 7 дана да пређе праволинијско растојања од 18 km између понора и врела, крећући се фиктивном брзином од 2,85 cm/s. Осим наведеног, подземна хидролошка веза са врелом Омбле утврђена је и на понорима у Гељевом мосту, Кочелима, Пољицу и Придворцима, дијеловима тока Требишњице кроз Требињско и Попово поље. Утицај ових понора на издашност Омбле је мањи него што је то случај са понором на Градини (Гељев мост, Придворци), или је занемарљив након бетонирања корита Требишњице (Кочела и Пољице).

Одређивање геохемијских реакција у подземним водама између Гатачког поља и акумулације Билећа, извршено је на основу узорака узетих на Мушници у Срђевићима (43°10'08.91" N, 18°28'38.02" E), 06.11.2003. године, и на 10 метара дубине у акумулацији Билећа, изнад потопљеног извора Требишњице (42°51'48.46" N, 18°25'14.05" E), 18.11.2003. године. Подземна хидролошка веза између мјеста узорковања установљена је трасерском методом, упуштањем обиљеживача у понор „Јама“ у Срђевићима, 31.08.1958. године и 19.10.1964. године. При томе су утврђене велике разлике у фиктивним брзинама отицања, од 1,13 cm/s у љетњем периоду, до 7,53 cm/s у јесен.

Инверзни геохемијски модел мијешања вода у акумулацији Горица, урађен је на основу узорака узетих изнад бране Горица (42°42'23.67" N, 18°22'52.03" E), са отоке акумулације Билећа, 800 m низводно од бране Гранчарево (42°43'34.61" N, 18°29'50.48" E), са ријеке Сушице, 400 m узводно од ушћа (42°42'33.23" N, 18°29'02.40" E) и са извора у Ластви (42°42'16.87"N, 18°28'51.82" E). Сва узорковања су обављена у исто вријеме, 24.02.2009. године.

Узимање узорака на одабраним мјестима приближно у исто вријеме је прихватљиво за моделовање, без обзира на брзину кретања подземног тока, уколико је вода хемијски стабилна. Другим ријечима, неопходно је да хемијски састав почетне воде остане непромијењен одговарајући временски период, и да као такав представља основу из које је крајња вода еволуирала. Из тог разлога, најмања могућност примјене инверзног моделовања је код издани које су под утицајем тачкастих извора загађења, попут киселих рудничких вода (Zhu, Anderson, 2002). С обзиром да на мјесту узимања узорка почетне воде, на Требишњици у Горици, на Мушници у Срђевићима, и на водама које се улијевају у акумулацију Горица, нису идентификовани слични загађивачи, могуће је прихватити тезу да су испуњени потребни услови за израду модела.

Валидност геохемијског инверзног модела зависи од одабира одговарајућих минералних фаза, као улазних података. За ту сврху посебно су важна петрографска и минералозна проучавања, као непосредни докази реакција преноса маса (mass transfer reactions), иако обично нису примјењивана приликом израде модела (Zhu, Anderson, 2002).

Оваква проучавања у сливу Требишњице показују литолошки монотон и искључиво седиментни комплекс са доминантним мезозојским кречњацима и доломитима, и далеко скромнијим присуством терцијарних седимената, глинаца, лапорца, пјешчара и конгломерата, као и квартаног покривача (Милановић, 2006). На мјесту узимања узорака у Горици, распрострањени су слојевити кречњаци, са садржајем CaCO_3 између 97 и 99,5% ($^2\text{K}_1$). Врело Омбла формирано је на контакту тријаских кречњака и доломита (T^{2+3}_3), лијаских танкослојевитих и слојевитих лапоровитих кречњака (J_1), банковитих и масивних кречњака догера (J_2), навучених преко палеоцених и еоцених кречњака и меког и трошног еоценог флиша (Рс,Е). Између мјеста узимања узорака распрострањени су слојевити и плочасти кречњаци и доломити малма (J^{2-3}_3), ценомански масивни кречњаци са прослојцима доломита ($\text{K}_{1,2}$), плочасти, слојевити и банковити кречњаци са прослојцима доломита турона (3K^2_2) и алувијалне наслаге Требињског поља (Нативић, 1970).

Понорска зона у доњем току Мушнице, укључујући и понор „Јама“ у Срђевићима, развијена је у плочастим, масивним и банковитим кречњацима горње јуре (J_3) и лапорцима, лапоровитим и пјесковитим кречњацима, пјешчарима и бречастим кречњацима горње креде ($^3\text{K}_2$) (Мојићевић, Лаушевић, 1973). Изворишна зона Требишњице је формирана у ценоманским кречњацима са прослојцима доломита, туронским плочастим и слојевитим кречњацима и доломитима ($^1\text{K}^2_2$) и слојевитим до банковитим кречњацима са прослојцима доломита ($^3\text{K}^2_2$). Исти литолошки састав заступљен је и између наведених мјеста узорковања вода (Нативић, 1970).

Подлогу акумулације Билећа, из које истиче водоток на којем је узет узорак, чине доломити горњег тријаса, кречњаци и доломити свих одјељака јуре и кречњаци и доломити горње креде (Милановић, 2006). Слично је и са саставом терена акумулације Горица, док су ријека Сушица и извор у Ластви формиран на масивним, рјеђе банковитим доломитима норичког и ретског ката (T^{2+3}_3), и мањим дијелом на угљевитим лапорцима и кречњацима и доломитичним кречњацима карнијског ката (T^1_3) (Нативић, 1970).

Помоћ у одабиру минералних фаза за израду геохемијског инверзног модела могу пружити и резултати хемијских анализа вода, уз примјену технике извођења

закључка о врсти матичне стијене (Hounslow, 1995), која је већ разматрана у одјелу **6.4. Утицај матичне стијене на хемијски састав воде.**

Израчунавање индекса засићености узорака воде (SI) у односу на различите врсте минерала, може да буде корисно средство за елиминисање нереалних геохемијских инверзних модела (Busby et al. 1991). Модел који указује на таложење минерала из незасићеног узорка и растварање минерала у засићеном не може бити поуздан. Инверзно моделовање израчунава „нето“ промјене масе дуж пута отицања, често и по неколико километара међусобно удаљених мјеста узорковања. У таквим околностима, минерална фаза се може таложити у једном дијелу пута, али растварати у другом (Zhu, Anderson, 2002).

За израчунавање индекса засићености узорака вода узетих на мјестима одабраним за моделовање, употријебљени су сљедећи параметри: температура воде, рН, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} и Cl^- . Температура воде и рН вриједност су неопходни за разумјевање и моделовање хидрогеохемијских процеса и еволуције подземних вода, а у исту сврху се најчешће користе и наведени макроелементи (Parkhurst, Appelo, 2013, Abreha, 2014).

Израчунавање индекса засићености узорака воде обављено је уз помоћ софтвера за хидрогеохемијско моделовање PHREEQC version 3 (USGS), уз употребу базе података phreeqc.dat. Претходно су улазни подаци прилагођени захтјевима наведене базе података у погледу избора елемената и њиховог валентног стања, обиљежавања елемената и употребе одговарајућих формула за претварање масених у моларне концентрације. На примјер, према бази података phreeqc.dat, валенца сумпора у једињењу SO_4^{2-} је VI, са PHREEQC обиљежјем S(6), док је садржај HCO_3^- представљен као алкалитет. Израчунавање редокс специјација PHREEQC врши на основу „ре“ концепта (Appelo, Postma, 2005), са износом почетног равнотежног прорачуна који има подразумевану вриједност 4 (табеле 61, 62 и 63).

Садржај воденог раствора супстанци анализираних узорака изражен је у mmol/l. То је учињено по узору на класичан рад Гарелса и Мекензија (Garrels, Mackenzie, 1967), којима је наведени начин изражавања концентрације раствора био неопходан у циљу проучавања реакције распадања силиката у гранитном подручју Сијера Неваде, примјеном прорачуна масеног биланса (mass balance

calculations). Међутим, Софтвер PHREEQC version 3 омогућава и друге начине изражавања концентрација раствора као улазних података, с обзиром да све прорачуне и извјештаје аутоматски претвара у моларне јединице.

Табела 61. Улазни подаци за израчунавање индекса засићености и инверзно моделовање између Требишњице у Горици и Врело Омбле, примјеном софтвера PHREEQC version 3 (USGS)

Параметри	Требишњица у Горици	Врело Омбле
Температура воде (°C)	10,2	13,7
pH	7,56	7,04
Кондуктивност ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	265	397
Укупне растворене материје (mg/l)	192	255
pe	4	4
Ca^{2+} (mmol/l)	1,8	1,99
Mg^{2+} (mmol/l)	0,3	0,33
Na^{+} (mmol/l)	0,53	0,19
Алкалитет (mmol/l)	4,11	4,61
S(6) (mmol/l)	0,28	0,02
Cl ⁻ (mmol/l)	0,05	0,17
CO ₂ (mmol/l)	0,05	0,17

Табела 62. Улазни подаци за израчунавање индекса засићености и инверзно моделовање између понора Мушнице у Срђевићима и извора Требишњице-акумулација Билећа, примјеном софтвера PHREEQC version 3 (USGS)

Параметри	Мушница у Срђевићима	Извор Требишњице
Температура воде (°C)	6,6	13
pH	8,3	8,1
Кондуктивност ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	229	208
Укупне растворене материје (mg/l)	213	137
pe	4	4
Ca^{2+} (mmol/l)	1,51	1,31
Mg^{2+} (mmol/l)	0,2	0,3
Na^{+} (mmol/l)	0,53	0,66
Алкалитет (mmol/l)	3,41	2,93
S(6) (mmol/l)	0,21	0,43
Cl ⁻ (mmol/l)	0,13	0,08
CO ₂ (mmol/l)	0,5	0,5

Табела 63. Улазни подаци за израчунавање индекса засићености и инверзно моделовање између отоке Билећког језера, ријеке Сушице, извора у Ластви и акумулације Горица, примјеном софтвера PHREEQC version 3 (USGS)

Параметри	Отока Билећког језера	Ријека Сушица	Извор у Ластви	Акумулација Горица
Температура воде (°C)	7,8	6	9	7,5
pH	8,3	8,3	7,5	8,1
Кондуктивност ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	218	270	354	218
Укупне растворене материје (mg/l)	232	220	326	213
pe	4	4	4	4
Ca ²⁺ (mmol/l)	1,51	1,39	1,43	1,43
Mg ²⁺ (mmol/l)	0,18	0,99	1,65	0,36
Na ⁺ (mmol/l)	0,4	0,3	0,47	0,44
Алкалитет (mmol/l)	3,16	4,58	5,66	3,22
S(6) (mmol/l)	0,28	0,21	0,43	0,37
Cl ⁻ (mmol/l)	0,07	0,08	0,08	0,07
CO ₂ (mmol/l)	0,5	0,01	0,15	1

На основу петрографских и минералošких проучавања, примјене технике извођења закључка о врсти матичне стијене, као и термодинамичких прорачуна индекса засићености, утврђено је да су главне минералне фазе које контролишу хемијски састав вода карбонатни минерали (калцит, доломит и арагонит) и сулфатни минерали (анхидрит и гипс). На Требишњици у Горици, вода је у равнотежи са минералним фазама калцита и арагонита, док је незасићена у односу на доломит, сулфатне минерале, халит и угљен-диоксид. На врелу Омбле, незасићеност воде у односу на минералне фазе постаје израженија, изузимајући незнатно повећање вриједности индекса засићености код халита и значајније код CO₂ (табела 64).

Табела 64. Индекс засићености почетне воде (Требишњице у Горици) и крајње воде (Врело Омбле) у односу на различите минералне фазе

Минералне фазе	Хемијске формуле	Требишњица у Горици			Врело Омбле		
		SI	log IAP	log K	SI	log IAP	log K
Анхидрит	CaSO ₄	-2,55	-6,67	-4,12	-3,63	-7,78	-4,16
Арагонит	CaCO ₃	-0,01	-8,27	-8,26	-0,37	-8,65	-8,27
Калцит	CaCO ₃	0,14	-8,27	-8,41	-0,22	-8,65	-8,42
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	-0,58	-17,31	-16,73	-1,26	-18,07	-16,82
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-2,08	-6,67	-4,59	-3,20	-7,78	-4,59
Халит	NaCl	-9,21	-7,65	1,56	-9,13	-7,57	1,56
Угљен-диоксид	CO ₂	-2,26	-3,53	-1,27	-1,67	-2,99	-1,32

SI- индекс засићености; IAP- производ јонске активности; K- производ растворљивости

На Мушници у Срђевићима, вода је у засићена у односу на минералне фазе арагонита, калцита и доломита, док је незасићена у односу на анхидрит, гипс, халит и угљен-диоксид. На извору Требишњице потопљеном водама Билећког језера, засићеност карбонатних минералних фаза је слабије изражена, као и незасићеност анхидрита, гипса и угљен-диоксида, док је само код халита утврђено смањење вриједности индекса засићености (табела 65).

Табела 65. Индекс засићености почетне воде (Мушница у Срђевићима) и крајње воде (извор Требишњице-акумулација Билећа) у односу на различите минералне фазе

Минералне фазе	Хемијске формуле	Мушница у Срђевићима			Извор Требишњице-акумулација Билећа		
		SI	log IAP	log K	SI	log IAP	log K
Анхидрит	CaSO ₄	-2,75	-6,84	-4,09	-2,45	-6,60	-4,15
Арагонит	CaCO ₃	0,52	-7,73	-8,24	0,29	-7,98	-8,27
Калцит	CaCO ₃	0,67	-7,73	-8,40	0,45	-7,98	-8,42
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	0,31	16,33	16,64	0,21	-16,59	-16,80
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-2,24	-6,84	-4,6	-2,01	-6,6	-4,59
Халит	NaCl	-8,78	-7,23	1,55	-8,91	-7,35	1,56
Угљен-диоксид	CO ₂	-3,10	-4,32	-1,22	-2,94	-4,25	-1,31

SI- индекс засићености; IAP- производ јонске активности; K- производ растворљивости

Уобичајено за површинске воде проучаваног слива, на отоци Билећког језера, ријеци Сушици и акумулацији Горица, вода је засићена у односу на минералне фазе арагонита, калцита и доломита, а незасићена у односу на сулфатне минерале, халит и угљен-диоксид. Воду извора у Ластви карактерише равнотежа са карбонатним минералним фазама, уз сличне вриједности индекса засићености осталих минерала као код површинских вода (табела 66).

Табела 66. Индекс засићености почетне воде (отоке Билећког језера, ријеке Сушице и извора у Ластви) и крајње воде (акумулације Горица) у односу на различите минералне фазе

Минералне фазе	Хемијске формуле	Отока Билећког језера			Ријека Сушица		
		SI	log IAP	log K	SI	log IAP	log K
Анхидрит	CaSO ₄	-2,61	-6,72	-4,1	-2,84	-6,92	-4,08
Арагонит	CaCO ₃	0,5	-7,74	-8,25	0,57	-7,67	-8,24
Калцит	CaCO ₃	0,66	-7,74	-8,40	0,73	-7,67	-8,4
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	0,26	-16,41	-16,67	1,14	-15,48	-16,62
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-2,12	-6,72	-4,60	-2,32	-6,92	-4,6
Халит	NaCl	-9,18	-7,62	1,56	-9,25	-7,7	1,55
Угљен-диоксид	CO ₂	-3,13	-4,37	-1,23	-2,98	-4,19	-1,21

Минералне фазе	Хемијске формуле	Извор у Ластви			Акумулација Горица		
		SI	log IAP	log K	SI	log IAP	log K
Анхидрит	CaSO ₄	-2,54	-6,65	-4,11	-2,53	-6,63	-4,1
Арагонит	CaCO ₃	-0,09	-8,34	-8,25	0,28	-7,96	-8,24
Калцит	CaCO ₃	0,07	-8,34	-8,41	0,44	-7,96	-8,4
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	0,08	-16,61	-16,70	0,14	-16,52	-16,66
Гипс	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-2,06	-6,65	-4,59	-2,03	-6,63	-4,6
Халит	NaCl	-9,07	-7,51	1,56	-9,14	-7,58	1,56
Угљен-диоксид	CO ₂	-2,07	-3,33	-1,25	-2,92	-4,15	-1,23

SI- индекс засићености; IAP- производ јонске активности; K- производ растворљивости

Одабране минералне фазе укључене су у инверзне геохемијске моделе (PHREEQC version 3) којим се објашњава хемијска еволуција вода, путем блока података (data block) чији је примјер дат у табели 67. Као минерална фаза моделима је додата и вода (H₂O), у циљу симулирања утицаја испаравања или разблаживања на формирање крајње воде. Осим минералних фаза (phases), блок података укључује и дефинисање раствора (definition of the solutions), границе неодређености (uncertainty limits), идентификатор „минимални“ (minimal), толеранцију (tolerance) и идентификатор минералне воде (mineral water identifier).

Табела 67. Блок података инверзног геохемијског модела између Требишњице у Горици и врела Омбле, урађен примјеном софтвера PHREEQC version 3 (USGS)

```
DATABASE C:\Program Files\USGS\Phreeqc Interactive 3.1.5-
9113\database\phreeqc.dat
  TITLE: Inverse modeling: Trebisnjica(Gorica)- vrelo Omble
SOLUTION 1
  temp      10.2
  pH        7.56
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Ca        1.8
  Mg        0.3
  Na        0.53
  Alkalinity 4.11
  S(6)      0.28
  Cl        0.05
  -water    1 # kg
SOLUTION 2
  temp      13.7
  pH        7.04
  pe        4
  redox     pe
  units     mmol/l
  density   1
  Ca        1.99
  Mg        0.33
  Na        0.19
  Alkalinity 4.61
  S(6)      0.02
  Cl        0.17
  -water    1 # kg
INVERSE_MODELING 1 Inverse modeling with dilution
  -solutions      1      2
  -uncertainty    0.05   0.05
  -phases
    Calcite
    Dolomite
    Anhydrite
    Gypsum
    Halite
    H2O(g)
    CO2(g)
  -minimal
  -tolerance      1e-010
  -mineral_water  true
END
```


Према Паркурсту и Апелу (Parkhurst, Appelo, 2013), дефинисање раствора се користи за израчунавање масеног биланса јона. Потребна су најмање 2 раствора (узорка), при чему се подразумева да раствор на који се односи број 1 представља почетну, а раствор означен бројем 2 крајњу воду. У датом примјеру, број 1 се односи на узорак Требишњице у Горици, док је бројем 2 означена вода врела Омбле. Уколико се на листи налазе више од 2 узорка, као што је случај са моделом мијешања вода у акумулацији Горица, тада се подразумева да крајња вода, означена највећим бројем, представља производ мијешања почетних вода, означених мањим бројевима.

Како истичу наведени аутори, границе неодређености се односе на сваки дефинисани раствор, при чему се прва вриједност односи на елементе и валенце елемената у првом узорку, док се друга вриједност односи на елементе и њихове валенце у другом узорку. Подразумијевана вриједност, примијењена на све моделе, износи 0,05, што значи да садржај сваког елемента у наведеним узорцима може да варира до 5% његове утврђене вриједности.

Према Паркурсту и Апелу (Parkhurst, Appelo, 2013), када је укључен идентификатор „минимални“, модел је сведен на најмањи број минералних фаза које могу да задовоље ограничења унутар одабраних граница неодређености. Уобичајно је да се прво издвоје модели са укљученом овом опцијом, а након разматрања њихове прихватљивости, потребно је провјерити и варијанту са више модела.

Толеранција се, Паркурсту и Апелу, користи за оптимизацију солвера (рјешавача). Подразумијевана вриједност, која је прихваћена у овом геохемијском моделу, износи $1e-10$, и прихватљива је за преносе мање од 1000 молова.

Идентификатор минералне воде, према истим ауторима, укључује (True) или искључује (False) опцију о поријеклу воде из минерала у једначини водног биланса. У моделу је прихваћена подразумејевана опција True, која поријекло воде везује за процесе растварање или таложење минерала.

*Резултати инверзног геохемијског моделовања:
Требишњица (Горица)-врело Омбле*

Резултати инверзног моделовања указују на постојање више модела којима је могуће објаснити хемијску еволуцију вода између Требишњице у Горици и врела Омбле. Као најреалнији, одабран је модел са 6 минералних фаза, што је за једну фазу више од модела са њиховим минималним бројем, који је искључивао гипс. Из тог разлога, модел са минималним бројем минералних фаза није прихваћен, с обзиром на резултате факторске анализе, који су потврдили учешће овога минерала у формирању хемијских карактеристика вода проучаваног слива. У табели 68, дати су подаци о преносу молова минералних фаза и међусобном односу дијелова раствора (solution fractions), који показује колико је килограма почетне воде додано или изгубљено дуж пута отицања, до крајње воде.

Табела 68. Пренос молова минералних фаза између Требишњице у Горици и врела Омбле

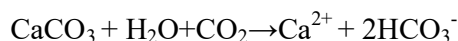
Минералне фазе	Пренос молова	Хемијске формуле
Калцит	1,590e-03	CaCO ₃
Доломит	3,176e-04	CaMg(CO ₃) ₂
Гипс	8,336e-06	CaSO ₄ :2H ₂ O
Халит	1,680e-04	NaCl
Вода	5,320e+01	H ₂ O (g)
Угљен-диоксид	3,217e-03	CO ₂ (g)
Дијелови раствора (Solution fractions):		
1. Требишњица у Горици	4,167e-02	
2. Врело Омбле	1,000e+00	

Код прихваћеног модела присутне су позитивне вриједности преноса молова, које показују да је растварање минерала доминантан хидрогеохемијски процес између почетне и крајње воде. Моделима је утврђено да је раствор Требишњице у Горици концентрован 0,04167 пута, односно да је 0,04167 kg воде Требишњице повећано на 1 kg воде врела Омбле. Према подацима из табеле 68, 53,2 мола или 0,958 kg воде је додано дуж пута отицања.

Главни хидрогеохемијски процеси утврђени између почетне и крајње воде, са границом неодређености од 0,05 (5%), су растварање калцита (0,001590 молова), доломита (0,0003176 молова), гипса (0,000001680 молова), халита (0,0001680 молова) и угљен-диоксида (0,003217 молова) (табела 68). Наведени процеси

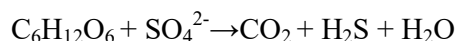
резултирали су повећањем укупних растворених материја са 192 на 255 mg/l, калцијума са 1,8 на 1,99 mmol/l, магнезијума са 0,3 на 0,33 mmol/l, алкалитета са 4,11 на 4,61 mmol/l, хлорида са 0,05 на 0,17 mmol/l и угљен-диоксида са 0,05 на 0,17 mmol/l (табела 61).

Најважнију улогу у одвијању хидрогеохемијских процеса између Требишњице у Горици и врела Омбле има угљен-диоксид. Овај гас дијелом хемијски реагује с водом чиме настаје угљена киселина, H_2CO_3 , која утиче на интензивно растварање стијена, нпр. кречњака. Према Димитријевић (1988), уобичајна формула којом се исказује поменути процес, представљена је у виду:



С обзиром да садржај угљен-диоксида има већу вриједност на врелу Омбле него на Требишњици у Горици (табела 61), као и да је цијелим путем отицања утврђено његово растварање (табела 68), могуће је закључити да се главни хидрогеохемијски процеси одвијају у условима отвореног система према CO_2 . Тиме се објашњава смањење индекса засићености у односу на одабране минералне фазе на врелу Омбле (табела 64), али и повећање садржаја укупних растворених материја у води.

Поријекло угљен-диоксида у издани проучаваног простора (табела 61), могуће је објаснити инфилтрацијом атмосферских и површинских вода, мада је као значајнији фактор неопходно издвојити редукцију сулфата. Редукција сулфата настаје као посљедица животне активности анаеробних бактерија, какве су нпр. десулфофикационе, које могу да опстану у редукционим условима карстног подземља. Овај процес је могуће представити сљедећом формулом (Манојловић, 1996):



Редукцијом сулфата долази до опадања садржаја сулфата и пораста хидрокарбоната (Hounslow, 1995), као што је и уочено дуж пута отицања између Требишњице у Горици и врела Омбле (табела 61).

Резултати инверзног геохемијског моделовања:
Мушница (Срђевићи)-извор Требишњице (акумулација Билећа)

За објашњење геохемијске еволуцију вода између Мушнице у Срђевићима и извора Требишњице потопљеног акумулацијом Билећа, понуђено је 6 модела, од којих су три са минималним бројем минералних фаза (5) и три са већим бројем фаза (6). Као и у претходном случају, одабран је модел са 6 минералних фаза, који укључује гипс, што се сматра оправданим са аспекта резултата факторске анализе (табела 69).

Табела 69. Пренос молова минералних фаза између Мушнице у Срђевићима и извора Требишњице-акумулација Билећа

Минералне фазе	Пренос молова	Хемијске формуле
Калцит	-1.015e-03	CaCO ₃
Доломит	1,000e-05	CaMg(CO ₃) ₂
Гипс	1,255e-04	CaSO ₄ :2H ₂ O
Халит	-1,085e-04	NaCl
Вода	-2,498e+01	H ₂ O (g)
Угљен-диоксид	-9,906e-04	CO ₂ (g)
Дијелови раствора (Solution fractions):		
1. Мушница у Срђевићима		1,450e-00
2. Извор Требишњице-акумулација Билећа		1,000e+00

Прихваћени модел карактеришу позитивне вриједности преноса молова код доломита и гипса, и негативне вриједности код калцита, халита, воде и угљен диоксида. Моделом је утврђено да је раствор Мушнице у Срђевићима концентрован 1,45 пута, односно да је 1,45 kg воде Мушнице редуковано на 1 kg воде извора Требишњице потопљеног акумулацијом Билећа. Према подацима из табеле 69, 25,0 молова или 0,450 kg воде је изгубљено дуж пута отицања.

Геохемијски процеси утврђени између почетне и крајње воде, са границом неодређености од 0,05, су таложење калцита (0,001015 молова), халита (0,0001085 молова), дегазификација угљен-диоксида (0,0009906 молова), растварање доломита (0,00001 мол) и гипса (0,0001255 молова) (табела 69). Наведени процеси су узроковали смањење укупних растворених материја са 213 на 137 mg/l, калцијума са 1,51 на 1,31 mmol/l, алкалитета са 3,41 на 2,93 mmol/l и хлорида са 0,13 на 0,08 mmol/l. Пораст садржаја у води утврђен је код магнезијума са 0,2 на

0,3 mmol/l, натријума са 0,53 на 0,66 mmol/l и сулфата са 0,21 на 0,43 mmol/l (табела 62).

Дегазификација угљен-диоксида, као један од најважнијих хидрогеохемијских процеса између почетне воде Мушнице у Срђевићима, и крајње воде извора Требишњице, показује доминантну улогу акумулације Билећа у модификацији физичко-хемијских карактеристика подземних вода које дотичу из морфолошки виших дијелова терена. Разблажујући утицај акумулиране воде не даје реалну слику процеса који се одвијају у карсним каналима, али наглашава значај билећке акумулације у заштити вода доњег тока Требишњице од евентуалних загађујућих утицаја из Гатачког поља.

*Резултати инверзног геохемијског моделовања мијешања узорака:
отока акумулације Билећа-ријека Сушица-извор у Ластви-акумулација Горица*

Резултати инверзног геохемијског моделовања указују на постојање чак 78 модела којима је могуће објаснити мијешање вода акумулације Билећа, ријеке Сушице, извора у Ластви и настанка крајње воде у акумулацији Горица. Већина тих модела су искључени из разматрања као нереални, с обзиром да апострофирају значај извора у Ластви, чија је издашност неупоредиво мања од количине воде која се испушта из акумулације Билећа и која дотиче Сушицом.

Као реалан, одабран је модел са 3 минералне фазе, калцитом, доломитом и гипсом, који одговара резултатима петрографских и минералошких проучавања, факторске анализе и примјене технике извођења закључка о врсти матичне стијене. Осим наведеног, модел уважава стварни однос чланова чији се узорци мијешају, дајући примарни значај отоци акумулације Билећа, затим ријечи Сушици, и занемарујући утицај извора у Ластви. У табели 70. дати су подаци о преносу молова минералних фаза и међусобном односу дијелова раствора који учествују у моделу мијешања узорака.

Табела 70. Пренос молова минералних фаза између отоке акумулације Билећа, ријеке Сушице, извора у Ластви и акумулације Горица

Минералне фазе	Пренос молова	Хемијске формуле
Калцит	-3,300e-04	CaCO ₃
Доломит	1,800e-04	CaMg(CO ₃) ₂
Гипс	9,004e-05	CaSO ₄ :2H ₂ O
Дијелови раствора (Solution fractions):		
1. Отока акумулације Билећа	9,999e-01	
2. Ријека Сушица	1,188e-04	
3. Извор у Ластви	0,000e+00	
4. Акумулација Горица	1,000e+00	

Код прихваћеног модела присутне су позитивне вриједности преноса молова код доломита и гипса, а негативне вриједности код калцита. Главни хидрогеохемијски процеси утврђени између почетне и крајње воде, са границом неодређености од 0,05, су растварање доломита (0,00018 молова) и гипса (0,00009 молова) и таложење калцита (0,00033 мола).

Наведени процеси резултирали су смањењем укупних растворених материја од 232 mg/l на отоци акумулације Билећа и 220 mg/l на ријеци Сушици, до 213 mg/l на акумулацији Горица (табела 63). Садржај калцијума, магнезијума и натријума на акумулацији у Горици је већи од садржаја на отоци акумулације Билећа, али мањи од вриједности утврђених на Сушици. Од анализираних параметара, установљено је да једино натријум и сулфати имају веће вриједности на акумулацији у Горици него на отоци акумулације Билећа и на ријеци Сушици.

Резултати физичко-хемијских анализа и инверзног геохемијског моделовања, показују утицаје вода формираних у кречњацима и доломитима на карактеристике воде у акумулацији Горица. С друге стране, пренос молова издвојених минералних фаза указује на сличност са одговарајућим фазама у акумулацији Билећа, иако је хемизам њених вода мање под утицајем доломита. На оба мјеста утврђено је растварање доломита и таложење калцита, што је последица већ помињане различите кинетике растварања наведених минерала. Растварање гипса последица је изражене незасићености воде овим минералом, као последице

његове слабије распрострањености и, према Димитријевић (1988), мале растворљивости.

6.6. Оцјена квалитета вода

Као последица антропогених утицаја и у мањој мјери природних процеса, првенствено еутрофикације и распадања седимената, погоршан је квалитет вода на проучаваном простору. Највећа одступања од I класе, која је за Требишњицу прописана Уредбом о класификацији вода и категоризацији водотока („Сл. Гласник Републике Српске“, број 42/01), утврђена су у најнижим дијеловима слива, низводно од пречистача отпадних вода Требиња, као и у доњем дијелу подслива Мушнице.

Најчешћи хемијски индикатори загађења су азотна једињења, чији повишени садржај, углавном у сушнијем дијелу године, погоршава квалитет површинских вода читавог проучаваног простора. Мале вриједности протицаја и повећан садржај загађивача повремено спушта воде Требишњице низводно од градског пречистача до III класе (јони амонијума), IV класе (нитрити) или V класе (фосфати), као и воде Мушнице у Автовцу и Срђевићима. Класи V одговара и вриједност процента засићености воде кисеоником у Старом Сланом. Додатни показатељ погоршаног квалитета вода низводно од градског пречистача су и највеће вриједности ВРК₅, које у Старом Сланом и Поповом Пољицу одговарају III класи. У подсливу Мушнице, осим овога параметра, чест утицај на воде има и повишен садржај сулфата. Квалитет вода Требишњице постепено се побољшава узводно од Требиња, у складу са смањењем концентрације извора загађења, и најбољи је у акумулацији Билећа. Слично је и у подсливу Мушнице, гдје је најбољи квалитет вода утврђен на језеру и ријечи Врба, у морфолошки највишим дијеловима проучаваног простора.

у подсливу Мушнице, 13.05.1997. године, спроведена су и радиолошка мјерења на композитним узорцима. Сви резултати су показали активност нижу од граница детектибилности, која за α нестабилне радионуклиде износи 0,1 Вq/l, а за β радионуклиде 1 Вq/l (Геоинститут, 1997).

У погледу квалитета вода, сагласност резултата бактериолошких и физичко-хемијских анализа утврђена је на свим мјестима у сливу. Индикатори бактериолошког загађења површинских вода повремено су присутни у свим дијеловима слива Требишњице, али су најизраженији низводно од пречистача отпадних вода у Требињу, и у доњем дијелу подслива Мушнице. На овим просторима готово сваки узорак воде показује повећан број колиформних и аеробних мезофилних бактерија, као и присуство колиформних бактерија фекалног поријекла, фекалних стрептокока и сулфиторедукујућих анаеробних бактерија.

У погледу квалитета површинских вода, сагласност резултата бактериолошких и физичко-хемијских анализа утврђена је на свим мјестима у сливу, осим на ријеци Врби. Низак садржај хемијских фекалних показатеља ријеке Врбе, али и константно присуство загађујућих микроорганизама, фактори су који истичу значај примјене различитих критеријума за потребе еколошке категоризације токова (табела 71).

Табела 71. Преглед санитарно-микробиолошких карактеристика површинских вода подслива Мушнице за период 2002- 2003. године (ХЕТ, модификовано и допуњено)

Мјесто узимања узорака	Мушница - Срђевићи	Мушница- Автовац	Језеро Клиње	Језеро Врба	Ријека Врба	Грачаница
Тачна локација	водомјерни профил	мост	брана	брана	Ушће у језеро	Лимниграф
Број узорака	7	7	5	6	6	6
Укупан број колиформних бактерија у 100 cm ³ воде	150 – 2400	380 – >2400	<20 – 380	<20 – 88	50 – >2400	22 – 380
Број узорака са изолованим колиформним бактеријама фекалног поријекла	7	7	4	5	6	5
Укупан број аеробних мезофилних бактерија	127 – 2470	27 – 800	12 – 370	3 – 410	101 – 2700	3 – 470
Број узорака са изолованим фекалним стрептококама	6	6	2	1	3	4
Број узорака са изолованим сулфиторедукујућим анаеробним бактеријама	6	7	4	2	5	4

6.6.1. Погодност вода за наводњавање

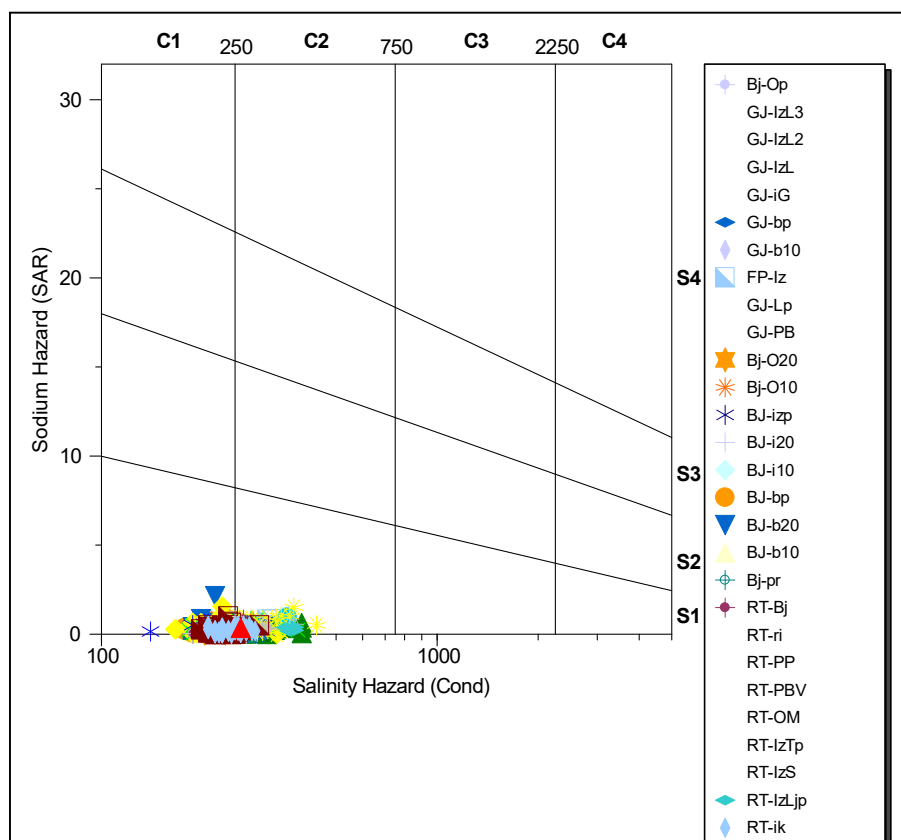
Употребљивост вода слива Требишњице за наводњавање, са аспекта њиховог хемијског састава, просторно и временски је неуједначена. Просторна неуједначеност углавном је везана за литолошки састав појединих дијелова проучаваног простора и има примарни значај. Временска неуједначеност употребљивости вода за наводњавање у функцији је режима протицаја, а манифестује се промјеном хемијског састава и минерализације токова и акумулација.

Према класификацији US Salinity Laboratory Staff (Allison et al, 1954), која се заснива на вриједности специфичне електричне проводљивости, употребљивост вода за наводњавање у сливу Требишњице дефинисана је припадношћу класама C_1 и C_2 . Како је у истом дјелу прецизирано, класи C_1 припадају воде ниског салинитета, чија кондуктивност на референтној температури од 25°C не прелази $250 \mu\text{Scm}^{-1}$. Ове воде се могу користити за наводњавање већине култура, са малом вјероватноћом заслањивања земљишта. Класи C_2 припадају воде средњег салинитета, кондуктивности од $250\text{-}750 \mu\text{Scm}^{-1}$. Према досадашњим искуствима (Subrahmanyam, Yadaiah, 2001), воде ове класе се уобичајним поступком могу користити за наводњавање култура умјерено толерантних према соли, као што су кромпир, кукуруз, пшеница, овас и луцерка.

У погледу погодности за наводњавање, специфичност у сливу Требишњице представљају воде слива Сушице, као и доломитске Ластванске антиклинале уопште. Сви узорци ових вода припадају класи C_2 , са највећом вриједности специфичне електричне проводљивости од од $530 \mu\text{Scm}^{-1}$, утврђеној 15.09.2003. године на потоку у Ластви.

Апсолутно највеће вриједности специфичне електричне проводљивости у сливу, забиљежене су у узорцима бушотина на простору Рудника и Термоелектране у Гацку. У том смислу, посебно се истичу они чији износи прелазе $1100 \mu\text{Scm}^{-1}$, и као такви припадају класи C_3 (табела 11). Као што је већ наведено (Allison et al, 1954), за наводњавање оваквим водама потребан је избор биљака високе толерантности према солима, гајених на земљиштима високе дренаже.

Осим кондуктивности, класификација US Salinity LaboratoryStaff укључује и релативну активност адсорпције натријума (SAR), према којој је употребљивост вода за наводњавање у Требишњице дефинисана припадношћу класи S₁. Ова класа обухвата воде са ниским садржајем натријума, које су погодне за наводњавање готово свих типова земљишта (слика 38).



Слика 38. Вилкоков (Wilcox) дијаграм употребљивости вода за наводњавање у сливу Требишњице

Воде проучаваног простора су погодне за наводњавање са аспекта опасности од магнезијума (МН), изузимајући 18 узорка са извора у Ластви, 2 узорка са Сушице и једног узорка са извора Кнегиња у Љубоморском пољу. Сва наведена мјеста улазе у састав Ластванске антиклинале, чије језгро изграђују тријаски доломити. Највеће вриједности опасности од магнезијума утврђене су на Сушици 16.10.2006. године (МН=59,73 meq/l), и на извору у Ластви 13.04.2009. године (МН=57 meq/l).

7. ЗАКЉУЧЦИ И ПРЕПОРУКЕ

7.1. Закључци

Концепцијско одређење за управљање водама слива Требишњице на бази принципа одрживог развоја, у нескладу је са степеном изучености предметног простора, поготово у сфери познавања квалитета вода и идентификације процеса који на њега утичу. У сливу Требишњице не постоји база података у дигиталном формату, која би обухватила све физичко-хемијске, микробиолошке и анализе радионуклида које су на том простору урађене. Недостатак овакве базе за посљедицу има скроман број радова из области хидрогеохемије и квалитета вода, чиме нису створени оптимални услови за анализе, прогнозе, оптимализацију ресурса и доношење управљачких одлука у области квалитета вода.

Из наведених разлога, ова студија представља покушај давања доприноса управљању водама у сливу Требишњице са аспекта њиховог квалитета, хидрогеохемијских процеса и еволуције, поријекла и мијешања. Примјена мултиваријантних статистичких метода, у комбинацији са графичким и нумеричким анализама и инверзним моделовањем, представља темељ методолошког приступа истраживању. Његови најважнији резултати могу се подијелити у три цјелине: анализа података, хидрогеохемијско моделовање и оцјена квалитета вода.

1. Анализа података

- Примјеном софтверског пакета AquaChem 2014.1, израђена је база података резултата физичко-хемијских анализа, литостратиграфских јединица и мјеста и времена узорковања. У бази је похрањено 1646 резултата анализа, које потичу са 50 различитих локација у сливу Требишњице. Укупан број параметара садржаних у бази износи 56, не рачунајући оне чије су вриједности обухваћене студијом, али нису биле компактибилне са обрасцем за унос података. Сви подаци су подвргнути тесту провјере поуздности, заснованом на правилу о електро неутралности раствора. То је резултирало искључењем 101 узорка из свих разматрања, док је само њих 929 (56,37 %) оцијењено прихватљивим за мултиваријантне технике и геохемијска моделовања.

- Студија је показала да су доминантни типови воде у сливу Ca-HCO₃ и Ca-Mg-HCO₃, док се други типови јављају у сушнијем дијелу године, када је повећано учешће подземних вода у површинском отицању. Значајан коефицијент корелације између Ca²⁺ и HCO₃⁻ омогућио је идентификацију главног хидрогеохемијског процеса-растварања калцита, који се одвија под утицајем угљене киселине.

- Резултатима хијерархијске кластер анализе указано је да је кључни фактор међусобног разликовања вода у сливу литолошки састав, због којег су воде доломитске Ластванске антиклинале одвојене у посебну групу у односу на узорке прикупљене са осталих, већином кречњачких терена. У издвајању подгрупа у оквиру групе I слива Требишњице, као важан фактор уочен је плувиометријски режим, док је у подсливовима Мушнице и Сушице, примјена кластер анализе омогућила идентификацију дијелова тока који су под већим утицајем загађивача, али и водна тијела природне минерализације.

- Факторска анализа је омогућила груписање промјењљивих у кохерентне, независно промјењљиве скупове, чиме су прелиминарно одређени главни хидрогеохемијски процеси у сливу. Овом техником је потврђен кључни значај растварања калцита на хемизам вода проучаваног простора, раније уочен регресионом анализом. Констатовано је да су важни и процеси растварања доломита, халита и сулфата, али поред њих и антропогени утицаји, на које отпада 12 % од укупно 68 % објашњене варијансе.

Факторском анализом узорака вода подсливова Мушнице и Сушице, потврђене су њихове хидрогеохемијске специфичности, које код Мушнице представљају надпросјечно висок утицај загађивача у објашњавању укупне варијансе (17,5 % од 76,3 %). Очекивано, специфичност слива Сушице је доминантан геохемијски процес растварања доломита, којим је могуће објаснити чак 41,2 % од укупно 69 % варијансе.

2. Хидрогеохемијско моделовање

-Резултати факторске и хијерархијске кластер анализе, уз примјену технике извођења закључка о врсти матичне стијене, омогућили су израду три инверзна хидрогеохемијска модела у сливу Требишњице. Инверзно моделовање је спроведено између понора ријеке Требишњице и врела Омбле, понора Мушнице и извора Требишњице, и на акумулацији Горица, као мјесту мијешања вода које дотичу из акумулације Билећа, ријеке Сушице и извора у Ластви.

Моделовањем на примјеру Требишњица-Омбла показано је да је растварање минерала доминантан хидрогеохемијски процес између почетне и крајње воде, чему погодује отвореност система према CO_2 . На извору Требишњице, идентификован је модификаторски утицај акумулације Билећа на физичко-хемијске карактеристике подземних вода које дотичу из Гатачког поља, што може имати значај у изради плана заштите доњег дијела слива од продора загађивача из горњих хоризоната. Код акумулације Горица, утврђено је да примарни значај у формирању њеног хемијског састава има отока акумулације Билећа, затим ријека Сушица, док је утицај извора у Ластви занемарљив.

3. Оцјена квалитета вода

-Обрадом података физичко-хемијских и бактериолошких анализа вода, уз резултате факторске и кластер анализе, утврђено је погоршање квалитета вода на проучаваном простору. Највећа одступања од I класе, која је за Требишњицу прописана Уредбом о класификацији вода и категоризацији водотока („Службени гласник Републике Српске“, број 42/01), уочена су у најнижим дијеловима слива, низводно од пречистача отпадних вода Требиња, као и у доњем дијелу подслива Мушнице

Као најчешћи хемијски показатељи загађења идентификована су азотна једињења, фосфати и BPK_5 , присутни нарочито у сушнијем дијелу године. У складу са њиховим распрострањењем, присутни су и бактериолошки показатељи, изузев на ријечи Врби. Овај водоток је оцијењен као специфичан, због ниског садржаја хемијских фекалних показатеља, али константног присуства загађујућих микроорганизама.

-Према класификацији Алисона и др. (Allison et al, 1954), заснованој на вриједности специфичне електричне проводљивости, употребљивост вода за наводњавање у сливу Требишњице дефинисана је припадношћу класама C_1 и C_2 . Као специфичност, у том смислу су издвојене воде из доломита Ластванске антиклинале, чији сви узорци припадају класи C_2 . Идентификоване су и највеће вриједности специфичне електричне проводљивости у сливу, у бушотинама на простору Рудника и Термоелектране Гацко. Ове воде, са вриједностима кондуктивности од преко $1100 \mu\text{Scm}^{-1}$ (класа C_3), окарактерисане су као неодговарајуће за примјену у пољопривреди, изузев код биљака високе толерантности према соли.

Осим специфичне електричне проводљивости, разматрањима износа релативне активности адсорпције натријума (SAR), утврђено је да све воде у сливу Требишњице припадају класи S_1 , погодној за наводњавање готово свих типова земљишта. Насупрот томе, са аспекта опасности од магнезијума (МН), изворске воде доломита Ластванске антиклинале идентификоване су као неповољне за наводњавање, због штете коју могу нанијети развоју биљака.

7.2. Препоруке

На основу изнесених закључака, а у циљу стварања услова за ефикасније управљање квалитетом вода, неопходно је донијети одговарајуће препоруке. Њихова сврха треба да буде усклађивање стања на терену са одредбама члана 10. Правилника о условима испуштања отпадних вода у површинске воде (Влада Републике Српске, 2001), који гласи:

„Квалитет отпадних вода које се испуштају у површинске воде оцјењују се на основу два критеријума:

- квалитет ефлуената, тј. концентracије свих параметара квалитета отпадних вода или ефлуената постројења за пречишћавање морају бити ниже од вриједности прописаних табелама 1, 2 и 3 овог правилника.
- Квалитет воде пријемног водотока, тј. израчунате концентracије у водотоку за све параметре који се испуштају са отпадном водом после потпуног мијешања при мјеродавном протоку водотока морају бити ниже од вриједности за прописану класу квалитета из табеле 3 и 4 Уредбе о

класификацији вода и категоризацији водотока. Мјеродавни проток водотока је средњи мјесечни проток малих вода 95 % обезбијеђености.

Ако један од ова два критеријума није задовољен, сматра се да услови за испуштање отпадних вода у површинске токове нису испуњени.“

У циљу задовољења наведених критеријума, потребно је предузети више мјера, које треба да обухвате:

1. Реконструкцију и проширења канализационе мреже у урбаним насељима, и прописну изградњу септичких и нужничких јама у руралним;
2. Смањење емисије индустријских отпадних вода, посебно Рудника и Термоелектране Гацко и Swisslion Индустрија алата Требиње, путем изградње и поправке одговарајућих уређаја за пречишћавање;
3. Поправку уређаја за пречишћавање отпадних вода у Гацку и реконструкција постојећег у Требињу;
4. Адекватно уређење депонија пепела у Гатачком пољу и Дрaжљеву, као најозбиљнијих пријетњи квалитету вода у сливу Требишњице.
5. Спрјечавање неконтролисаног одлагања чврстог отпада и уређење општинских депонија;
6. Повећање броја и обима анализираних узорак вода у сливу, уз укључивање анализе микроелемената;
7. У складу са Програмом и предрачуном радова контроле квалитета вода (РиТЕ Гацко), инсталирати мониторинг станицу на Мушници у Срђевићима, која ће омогућити континуирано мјерење и регистрацију рН, специфичне електричне проводљивости и раствореног кисеоника;
8. Дигитализацију резултата физичко-хемијских и бактериолошких анализа, и израда заједничке базе података лабораторија које прате стање квалитета вода у сливу.

8. ЛИТЕРАТУРА

1. Abreha A.G (2014), Hidrogeochemical and water quality investigation on irrigation and drinking water supplies in the Mekelle region, Northern Ethiopia, University of Twente, Enschede
2. Ali Khan T. (2011), Multivariate analysis of Hydrochemical Data of the Groundwater in parts of Karwan Sengar Sub-Basin, Central Gange Basin, India: Global NEST Journal, Volume 13, Issue 3, Pages. 229-236
3. Allison L.E, Brown J.W., et al. (1954), Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils, US Salinity Laboratory Staff, Washington
4. Appelo C.A.J, Postma D. (2005), Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema Publishers, Leiden
5. Бањак Д. (2007) Ријека Мушница-хидролошка својства и водопривредни проблеми, магистарски рад, Универзитет у Београду, Београд
6. Banjak D., Nikolić J (2012), Hydrochemical characteristics and water quality of the Mušnica River catchment, Bosnia and Herzegovina, Hydrological Sciences Journal, Volume 57, Issue 3, Pages 562-575
7. Bethke C. (2008), Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling, Cambridge, New York
8. Box G.E.P., Cox D.R. (1964), An analysis of transformations, Journal of the Royal Statistical Society, B26, Pages 211-234.
9. Brown M.B., Forsythe A.B. (1974), Robust Tests for the Equality of Variances, Journal of the American Statistical Association, Pages 364-367
10. Busby J.F., Plummer N., et al. (1991), Geochemical Evolution of Water in the Madison Aquifer in Parts of Montana, South Dakota and Wyoming, USGS, Denver
11. *Влада Републике Српске* (2001), Правилник о условима испуштања отпадних вода у површинске воде, Службеник гласник Републике Српске бр 42, Бањалука.

12. Vukadinović S. (2003), Pressure and Impact Analysis – Point Sources of Pollution, Case study – Trebišnjica Catchment, Unpublished thesis, University of London, London
13. Welch B.L. (1951), On the Comparison of Several mean Values: An Alternative Approach, *Biometrika*, Volume 38, Issue 3/4, Pages 330-336
14. Garrels, R.M., Mackenzie, F.T. (1967), Origin of the chemical composition of some springs and lakes, American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series no. 67*, Pages 222–242
15. Glynn D.P., Plummer N. (2005), Geochemistry and the understanding of ground-water system, *Hydrogeology Journal*, Volume 13, No1, Pages 263-287
16. Ђато Р., Јевтић З. (1989), Физичко-географска регионализација Источне Херцеговине у функцији просторног планирања, Зборник радова XIII конгреса географа СФРЈ, стране 469-473
17. Güler C., Thyne D.G., McCray E.J., et al. (2002), Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, *Hydrogeology Journal*, Volume 10, No 4, Pages 455-474
18. Davis C.J. (2002), *Statistics and Data Analysis in Geology*, University of Kansas, Lawrence
19. Димитријевић Н. (1988), Хидрохемија, Рударско геолошки факултет, ООУР – Група за хидрогеологију, Београд
20. Демировић С. (1976), Заломска ријека-хидролошке карактеристике и водопривредни проблеми, магистарски рад, Природно-математички факултет Универзитета у Београду, Београд
21. Дукић Д. (1982), Хидрологија копна, Научна књига, Београд
22. Енергоинвест (1967), Крашка поља Источне Херцеговине -водопривредна основа, Сарајево
23. Енергопројект – Ентел ДД (1997), План заштите животне средине у околини ТЕ Гацко, Београд
24. Завод за водопривреду Сарајево (1991), Депонија пепела Грачаница, Сарајево

25. Zhu C., Anderson G. (2002), Environmental Applications of Geochemical modeling, Cambridge, New York
26. Јовичић Ж. (1959), Један поглед на геоморфолошко реонирање Југославије, Зборник радова Географског института ПМФ, свеска VI, Бео
27. Јокановић В. (1974), Хидрогеолошке особине Гатачког поља са посебним освртом на хидрогеологију лежишта угља, Дипломски задатак, Рударско-геолошко-металуршки факултет, Београд
28. Yazdi A., Zigaldini S., et al. (2015), Investigation of the Geochemical Distribution of REE and Heavy Metals in Western Part of Jalal Abad Iron Ore Deposit, Zarand, SE of Iran, Open Journal of Ecology, 5, Pages 460-476
29. Ladesma R.D., Valero-Mora P. (2007), Determining the numbers of Factors to Retain in EFA an easy-to use computer program for carryng out Parallel Analysis, Practical Assesment Research & Evaluation, Volume 12, No 2, Pages 1-11
30. Kruskal W.H., Wallis A. (1952), Use of Ranks in One-Criterion Variance Analysis, Journal of the American Statistical Association, Pages 583-621
31. Lomax R.G., Hahs-Vaughn D.L. (2012), Statistical Concepts, A Second course, Routledge, New York
32. Манојловић П. (1996), Прилог познавању генезе бигра, Зборник радова Географског факултета, свеска 46, стр. 17-34
33. Марковић Б. (1975), Тумач ОГК-лист Дубровник, Завод за геолошка и геофизичка истраживања, Београд
34. Мирковић М. (1974), Тумач ОГК-лист Гацко, Завод за геолошка истраживања СР Црне Горе, Титоград
35. Микулец С., Торбаров К. (1963), Примијењене методе приликом утврђивања сливног подручја ријеке Требишњице узводно Требиња, Трећи југословенски спелеолошки конгрес, стр. 187-199
36. Милановић П. (1979), Хидрогеологија карста и методе истраживања, ХЕТ-Институт за кориштење и заштиту вода на кршу, Требиње
37. Милановић П. (2006), Карст Источне Херцеговине и дубровачког приобаља, Асоцијација спелеолошких организација Србије, Београд

38. Милићевић М., Јарић Д. (1995), Хидроенергетски потенцијал Републике Српске, Географско друштво РС, Бањалука, Зборник радова са научног симпозијума
39. Милосављевић М. (1990), Климатологија, Научна књига, Београд
40. Mingzhu L, Seyf-Laye Alfa-Sika M., Yonggen Z., et al. (2014), Geochemical evaluation of high fluoride and nitrate groundwater: A Case Study from Qinkenpaao area, Daqing, China, African Journal of Agricultural Research, Volume 2(40), Pages 2992-3000
41. Михаиљ Љ. (1976), Ластва код Требиња и Бијела гора у масиву Орјена (центар за рекреацију), Ластва, Требиње
42. Младеновић Ј., Узуновић О. (1963), Прилог познавању хидрогеологије на подручју слива Омбле, Трећи југословенски спелеолошки конгрес, стр. 111-120
43. Мојићевић, М., Лаушевић. (1965), Тумач ОГК-лист Невесиње, Геолошки завод, Сарајево
44. Мркоња З. (2003), Кратак преглед квалитета воде у акумулацијама и току Требишњице, ХЕТ, Требиње
45. Mrkonja Z. (2011), Economic valuation of Bileća lake ecosystem services, НЕТ, Trebinje
46. Нативић Љ. (1970), Тумач ОГК-лист Требиње, Савезни геолошки завод, Београд
47. National Research Council (1990), GroundWater Models-Scientific and Regulatory, National Academic Press, Washington D.C.
48. Ogala J.E., Akaegbobi M.I., et.al (2009), Statistical analysis of geochemical distribution of major and trace elements of the Maastrichtian coal measures in the Anambra basin, Nigeria, Petroleum & Coal, 51(4), Pages 260-269
49. Osborne J.W. (2010), Improving your data transformations: Applying the Box-Cox transformation, Practical Assessment, Research & Evaluation 15, No. 12, Pages 118-130

50. Merkel B., Planner-Friedrich B. (2002), Groundwater Geochemistry-A practical Guide to Modeling of Natural and Dcontaminated Aquatic Systems, Springer, Boulder
51. Pallant J. (2011), SPSS Survival manual, Allen Unwin, Crows Nest
52. Petelet – Giraud E., Luck J.M. et al. (2003), Dynamic scheme of water circulation in karstic aquifers as constrained by Sr and Pb isotopes. Application to the Hérault watershed, Southern France, Hydrogeology Journal, Volume 11, Number 6, Kenilworth, Pages 560-573
53. Папић П., Стојковић Ј. (2012), Примена мултиваријантне статистичке анализе у хидрогеохемији, Златибор, Зборник радова XIV српског симпозијума о хидрогеологији са међународним учешћем, стр. 483-487
54. Петровић Ј. (1959), Гатачко поље-регионално географска испитивања, Посебна издања Српског географског друштва, свеска 37, Београд
55. Parkhurst D., Appelo C.A.J. (2013), Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations, USGS, Denver
56. Пројект а.д. (2012), Студија утицаја пројекта ХЕ „Дабар“ на животну средину, Бања Лука
57. Rissman C. (2012), The Extent of Nitrate in Southland Groundwater-Technical Report, Environmental Southland
58. Електропривреда Републике Српске (1999), Рудник и Термоелектрана Гацко, Требиње
59. Rubio B., Nombela A. (2000), Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain); an Assessment of Metal Pollution, Marine Pollution Bulletin, Vol 40, No 11, Pages 968-900
60. Sakia R.M. (1992), The Box-Cox transformation technique, A review „The statistician 41, Pages 169-178
61. Стевановић З. (2011), Менаџмент подземних водних ресурса, Рударско-геолошки факултет, Београд

62. Stevens J. (2002), Applied Multivariate statistics for the social sciences, Lavrence Erlbauma Associates Publishers, London
63. Стојковић Ј. (2013), Хидрогеохемијска валоризација есенцијалних микроелемената минералних вода Србије, докторска дисертација, Универзитет у Београду, Београд
64. Subrahmanyam K., Yadaiah P. (2001), Assessment of the impact of industrial effluents on water quality in Patancheru and environs, Medak district, Andhra Pradesh, India. Hydrogeology Journal, Volume 9, Number 3, Kenilworth, Pages 297-312
65. Schlumberger Water Services (2013), AquaChem 2014.1 User's Manual, Canada
66. Schmalenberger A., Duran A.L., et al. (2015), Oxalate secretion by ectomyco rhizal *Paxilus involutes* is mineral-specific and controls calcium weathering from minerals, GFZ, Pages 1-15.
67. Tabachnick B.G., Fidell L.S. (2007), Using Multivariate Statistics, Pearson
68. Thyne G., Güller C., Poeter et al. (2004), Sequential Analysis of Hydrogeochemical Data for Watershed Characterization, ground WATER, Vol 42, No5, Pages 711-723.
69. Thurstone L.L. (1947), Multiple-factor analysis, University of Chicago Press, Chicago
70. Урбанистички завод Републике Српске (2001), Нацрт урбанистичког плана Гацка, Бањалука
71. Fabrigar L., MacCalum R. et al (1999), Evaluating the Use of Exploratory Factor Analysis in Psychological Research, Psychological Methods, Vol 4, No3, Pages 272-299
72. Field A. (2009), Discovering Statistics Using SPSS, SAGE Publications LTD, London.
73. Helsel D.R, Lee L. (2006), Analysis of Environmental Data with Nondetects, ASA Workshop

74. Helsel D.R, Cohn T.A. (1997-2004), Estimation of descriptive statistics for multiple censored water quality data, *Water Resources Research* , 24(12)
75. Hounslow A.W. (1995), *Water Quality Data – Analysis and Interpretation*, CRC Press, London
76. Hu Y., Liu X., et al. (2013), Assessing heavy metal pollution in the surface soils of a region that had undergone three decades of intense Industrialization and Urbanization, *Environ Sci Pollut Res*, 20, Pages 6150-6159
77. Цвијић Ј. (1895), *Карст, географска монографија*, Београд
78. Cloutier V., Lefebvre R., et al. (2008), Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system, *Journal of Hydrology* 353, Pages 294-313.
79. Šrāček O., Zeman J. (2004), *Introduction to Environmental Hydrogeochemistry*, Brno

Биографија аутора

Драгослав Р. Бањак је рођен 28.09.1973. године у Требињу. Ту је завршио основну и средњу Просвјетно и културолошко-преводиачку школу, чиме је стекао звање помоћника преводиоца за француски језик. Филозофски факултет у Никшићу-Одсјек историје и географије, уписао је 1993. године. Студије је завршио 1998. године, као један од најбољих студената, са средњом оцјеном 9,18.

Непосредно по завршетку Филозофског факултета, добио је од Министарства просвјете Црне Горе стипендију за наставак образовања. Уписао је постдипломске студије на Географском Факултету Универзитета у Београду, Одсјек физичке географије, смјер хидрологије. Након свих положених испита, са средњом оцјеном 10,00, одбранио је 16.01.2008. године магистарски рад на тему „Ријека Мушница-хидролошка својства и водопривредни проблеми“.

Од 1999. године запослен је на мјесту наставника географије у Гимназији „Јован Дучић“ у Требињу, а од 2010. године обавља функцију директора.

У оквиру сарадње са Заводом за заштиту културноисторијског и природног наслеђа Републике Српске из Бањалуке, и Истраживачким удружењем „Девонски карст“ из Лондона, учествовао је у више пројеката из области заштите природног наслеђа.

Аутор је једног научног рада са SCI листе, два саопштења на међународним скуповима, више стручних радова и уџбеника географије за основну школу.

Члан је Међународне асоцијације хидрогеолога (IAH).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Драгослав Р. Бањак

број индекса G323

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Хидрогеохемијске карактеристике и квалитет вода слива

Требишњице, Република Српска, Босна и Херцеговина

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

Потпис докторанда

У Београду, 04.V 2016.

Драгослав Бањак

Прилог 2.

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

Име и презиме аутора _____ Драгослав Р. Бањак _____

Број индекса 6323 _____

Студијски програм _____ хидрогеологија _____

Наслов рада Хидрогеохемијске карактеристике и квалитет вода слива
Требишњице, Република Српска, Босна и Херцеговина

Ментор _____ Проф. др Петар Палић _____

Потписани/а _____ Драгослав Р. Бањак _____

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 04.V.2016. _____



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Хидрогеохемијске карактеристике и квалитет вода слива

Требишњице, Република Српска, Босна и Херцеговина

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, 04. V 2016.



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

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

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

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

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

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