

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Jana S. Stojković

**HIDROGEOHEMIJSKA VALORIZACIJA
ESENCIJALNIH MIKROELEMENATA
MINERALNIH VODA SRBIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Jana S. Stojković

**HIDROGEOHEMIJSKA VALORIZACIJA
ESENCIJALNIH MIKROELEMENATA
MINERALNIH VODA SRBIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Jana S. Stojković

**HYDROGEOCHEMICAL VALORIZATION
OF ESSENTIAL MICROELEMENTS IN
MINERAL WATERS OF SERBIA**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

Dr Petar Papić, redovni profesor, naučna oblast: hidrogeoeкологија
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Članovi komisije:

Dr Veselin Dragišić, redovni profesor, naučna oblast: vodosnabdevanje i
menadžment podzemnih voda
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Dr Vidojko Jović, redovni profesor, naučna oblast: geohemija
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Dr Olivera Krunić, redovni profesor, naučna oblast: hidrogeoeкологија
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet

Dr Miroslav M. Vrvić, redovni profesor, naučna oblast: biohemija
Univerzitet u Beogradu, Hemijski fakultet

Dr Nina Zupančič, vanredni profesor, naučna oblast: geologija
Univerzitet u Ljubljani, Prirodno-tehnički fakultet

Datum odbrane:

ZAHVALNICA

Ovde želim da naglasim da posebnu zahvalnost dugujem svom mentoru, Prof. dr Petru Papiću, koji me je svojim savetima, predlozima i idejama usmeravao, počev još od mojih studentskih dana i vremena izrade diplomskog rada. Hvala mu na tome što mi je nesebično preneo delić svog bogatog znanja i ulio entuzijazam prema hidrohemiji, i tako presudno uticao na moju buduću vokaciju. Hvala mu i na stalnom zalaganju i trudu da napravi što bolje radno okruženje, kako u kancelariji i laboratoriji, tako i na terenu.

Prof. dr Nini Zupančič zahvalna sam na edukativnom i izuzetno korisnom seminaru iz statistike (održanom u okviru *CEEPUS* mreže), koji mi je ukazao na raznovrsne mogućnosti primene ove matematičke discipline u hidrogeologiji. Pored toga, zahvalna sam joj i na kasnijim brojnim konsultacijama, razgovorima i sugestijama, koji su imali značajan doprinos tokom izrade ove doktorske disertacije, a postavili su i temelje za moj dalji rad u ovoj oblasti.

Zahvaljujem se i Prof. dr Veselinu Dragišiću na tome što je sa mnom podelio svoje neizmerno znanje i iskustvo, a pogotovo detaljno poznavanje terena i velikog broja pojava mineralnih voda širom Srbije. Ostalim članovima komisije, Prof. dr Vidojku Joviću, Prof. dr Oliveri Krunić i Prof. dr Miroslavu M. Vrvicu, zahvaljujem se na tome što su uvideli značaj teme ove doktorske disertacije i podržali njenu izradu.

Zorici Marijanović zahvalna sam na velikom broju urađenih hemijskih analiza, kao i na pomoći prilikom terenskog dela istraživanja. Takođe moram da spomenem dragoceni doprinos mojih koleginica Marine Ćuk, Maje Todorović i Jovane Milosavljević, koje su mi pomagale na svakom koraku pisanja doktorata. Posebno sam im zahvalna na neiscrpnom optimizmu, pažnji i spremnosti da mi izađu u susret, kao i na svim lepim trenucima u kancelariji i van nje.

Istraživanja izvedena u okviru ove doktorske disertacije, sprovedena su zahvaljujući finansijskoj podršci Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, kroz Projekat III 43004. Deo terenskih i laboratorijskih ispitivanja urađen je u okviru projekta Ministarstva životne sredine, rudarstva i prostornog planiranja, u periodu 2008-2011. godine.

Ne mogu a da ne spomenem koliko sam zahvalna svom dečku Milošu Štrbačkom, koji je s velikim strpljenjem i razumevanjem podnosio moju zauzetost i okupiranost ovim radom i uvek nalazio načina da me ohrabri i oraspoloži, kada mi je to bilo najpotrebnije. Hvala i mojim roditeljima, koji su najviše zaslužni za to što sam se opredelila za ovakav životni poziv, ulivši mi ljubav prema znanju, knjigama i nauci.

Beograd, maj 2013.

Autor

HIDROGEOHEMIJSKA VALORIZACIJA ESENCIJALNIH MIKROELEMENATA MINERALNIH VODA SRBIJE

SAŽETAK

Mineralne vode još od davnina privlače pažnju ljudi i to kako u pogledu istraživanja i proučavanja, tako i u pogledu njihovog iskorišćavanja. Naročito je važno poznavanje sadržaja mikroelemenata u njima, jer su to komponente njihovog hemijskog sastava koje ih odvajaju od tzv. „običnih“ malomineralizovanih voda.

U ovom radu proučavani su odabrani esencijalni mikroelementi (fluor, bor, litijum, kalijum, stroncijum i silicijum), u mineralnim vodama Srbije, pri čemu je analizirano preko 130 uzoraka mineralnih voda iz različitih geoloških sredina, to jest hidrogeoloških rejona. Cilj ovog istraživanja bio je izdvajanje glavnih hidrogeohemijskih procesa, koji utiču na vodnu migraciju razmatrane grupe mikroelemenata i njihovu mobilizaciju iz stena. Pored toga, trebalo je definisati hidrogeohemijske uslove (u prvom redu, hemijski sastav voda i litološki sastav sredine) koji pogoduju pojavi povišenih koncentracija ovih elemenata u mineralnim vodama Srbije.

U cilju rešavanja problema koji je predmet ove doktorske disertacije korišćena je savremena metodologija, kako prilikom terenskih merenja i laboratorijskih analiza, tako i prilikom sistematizacije i obrade podataka. Na rezultate ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika mineralnih voda (*in situ* merenja na sirovim uzorcima, skraćene hemijske analize i određivanje sadržaja mikroelemenata) primenjena je multivarijantna statistička analiza (faktorna analiza, Q-mod i R-mod klaster analiza), radi sveobuhvatnijeg sagledavanja raspoloživih informacija. Pored statističkih proračuna (softverski paketi IBM SPSS Statistics 19.0 i StatSoft STATISTICA 10.0), ispitivan je i prostorni raspored koncentracija mikroelemenata u mineralnim vodama na teritoriji Srbije (softverski paket Esri ArcGIS 9.3), a na određenom broju uzoraka mineralnih voda vršeno je i hidrohemijsko modeliranje (softverski paket USGS PHREEQC 2.18).

Upotreba faktorne analize omogućila je grupisanje hidrohemijskih parametara koji su međusobno korelisani i koji se mogu dovesti u vezu sa određenim hidrogeohemijskim procesima. Primenom faktorne analize na matricu sačinjenu od 14 parametara hemijskog sastava, određivanih na 110 uzoraka mineralnih voda sa teritorije Srbije, izdvojena su tri faktora, koji zajedno objašnjavaju 67,4 % ukupne varijanse podataka.

Interpretacija dobijenih faktora ukazala je na sledeće hidrogeohemijske procese: uticaj visokomineralizovanih, hidrohemijski zrelih voda; ugljokiselinsko razlaganje kristalastih škriljaca, granitoidnih intruzija i tercijarnih vulkanita; katjonsku izmenu; rastvaranje karbonatnih stena; dejstvo azotnih termalnih voda na minerale iz grupe kvarca, kao i silikatne minerale bogate fluorom i litijumom. Na odabranim primerima mineralnih voda ukazano je na delovanje izdvojenih procesa, uz analiziranje uslovljenosti ovih procesa litološko-mineraloškim sastavom izdani.

Klaster analizom izvršeno je grupisanje uzoraka mineralnih voda, na osnovu sličnosti u fizičko-hemijskim karakteristikama. Tako su izdvojene četiri grupe (klastera) i osam podgrupa, koje predstavljaju različite hidrohemijske tipove mineralnih voda, dakle, koje se razlikuju po sadržaju razmatranih mikroelemenata. Ispitan je i uticaj gore pomenutih hidrogeohemijskih procesa na svaki od klastera.

Izradom karata distribucije koncentracija mikroelemenata u mineralnim vodama Srbije, kao i konstrukcijom odgovarajućih statističkih dijagrama, sagledane su zakonomernosti rasprostranjenja analiziranih mikroelemenata, kao i opseg varijacije njihovih koncentracija. Data je i ocena upotrebljivosti ispitivanih mineralnih voda za piće, upoređivanjem registrovanih koncentracija mikroelemenata sa limitima propisanim domaćim i stranim pravilnicima i smernicama, koji se odnose na pijaću vodu.

Primenom hidrohemijskog modeliranja na odabrane uzorke mineralnih voda, proračunata je zastupljenost najverovatnijih jonskih oblika svakog od analiziranih mikroelemenata, čime je bliže definisano njihovo ponašanje u vodonosnoj sredini.

Sistematizacijom rezultata ovog istraživanja izdvojene su sledeće zaključne konstatacije:

- Udruženo delovanje sva tri izdvojena faktora ima za posledicu pojavu povišenih koncentracija svih analiziranih mikroelemenata. Ovo je slučaj kod termalnih ugljokiselinih mineralnih voda, koje se javljaju u pukotinskoj izdani, formiranoj u paleozojskim ili proterozojskim metamorfizacijama. Pri tom su od presudnog značaja procesi savremene magmatske aktivnosti, to jest prisustvo tercijarnih intruziva ili vulkanita, granitoidnog sastava. Ovim je potvrđena pretpostavka o paragenezi razmatranih mikroelemenata.
- Dominacija svakog od izdvojenih faktora uslovljena je položajem značajnijih geoloških struktura na teritoriji Srbije. Prvi faktor je dominantan kod pojava koje se vezuju za Panonski basen i manje neogene basene, kao i kod pojava lociranih u paleozojskim ili proterozojskim škriljcima, pri čemu je gotovo uvek prisutna bliska veza sa granitoidnim intruzivima ili vulkanitima. Drugi faktor je izražen kod pojava lociranih u karbonatnim stenama, po obodu ili u podini neogenih

basena. Dominacija trećeg faktora vezuje se za područja u čijoj geološkoj građi dominiraju vulkaniti i piroklastične stene.

- Definisani su hidrogeohemijski uslovi koji pogoduju pojavi povišenih koncentracija svakog od šest ispitivanih mikroelemenata, i to uporednom analizom karata rasporeda (maksimalnih) faktorskih bodova i karata distribucije koncentracija mikroelemenata. Visoki sadržaji fluora vezuju se za dejstvo prvog i trećeg faktora, to jest za ugljikisele mineralne vode u oblastima mladog magmatizma i za azotne termomineralne vode. Visoke koncentracije bora vezuju se isključivo za dejstvo prvog faktora, bilo da se radi o mineralnim vodama dubljih horizonata neogenih basena ili o ugljikiselim mineralnim vodama u oblastima mladog magmatizma. Litijum i kalijum se odlikuju skoro podjednako dobrom migrativnom sposobnošću u različitim hidrogeohemijskim uslovima (dejstvo prvog, ali i drugog i trećeg faktora). Povišeni sadržaji stroncijuma posledica su dejstva prvog i drugog faktora, tačnije procesa ugljikiselinskog razlaganja alkalnih feldspata i plagioklasa, kao i kalcita i dolomita. Povišene koncentracije silicijuma u mineralnim vodama vezuju se za treći faktor, koji karakteriše dejstvo baznih termalnih voda na minerale iz grupe kvarca, sadržane u kiselim magmatskim stenama ili metamorfitima nastalim preobražajem granitoidnih stena.

Ključne reči: esencijalni mikroelementi, faktori migracije, zakonomernosti rasprostranjenja, hidrogeohemijski procesi, multivarijantna statistička analiza, mineralne vode Srbije

Naučna oblast: geološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: hidrogeoeкологија

UDK: 543.2:553.7:556.114/.314.6:615.4:628.161.1(497.11)(043.3)

HYDROGEOCHEMICAL VALORIZATION OF ESSENTIAL MICROELEMENTS IN MINERAL WATERS OF SERBIA

ABSTRACT

Mineral waters have attracted people's attention since old times, they were researched and studied for their exploitation and consumption. It is especially important to know their microelements content, because these components separate mineral waters from regular low mineralized tap water.

The chosen essential microelements (fluorine, boron, lithium, potassium, strontium and silicon) in mineral waters of Serbia have been studied in this work. Over 130 mineral water samples from different types of aquifers and from different hydrogeological units, have been analyzed. The aim of this research was to point out the main hydrochemical processes which effect water migration of these microelements and their mobilization from the rocks. Besides that, hydrochemical conditions (especially chemical composition of groundwater and lithological composition of the aquifer) causing high concentrations of these elements in mineral waters of Serbia have been defined.

In order to solve the problem which is the topic of this doctoral dissertation, modern methodology has been used during the field measurements and laboratory analysis, as well as for systematization and data analysis. Multivariate statistical analysis (factor analysis, Q-mode cluster analysis and R-mode cluster analysis) has been applied on the research results of physical and chemical characteristics of mineral waters (*in situ* measurements on raw samples, short chemical analyses and analyses of the content of microelements) for better understanding of gathered information. Besides statistical calculations (software packages IBM SPSS Statistics 19.0 and StatSoft STATISTICA 10.0), spatial distribution of microelements in mineral waters of Serbia has been studied (software package Esri ArcGIS 9.3), and hydrochemical modeling has been applied on a certain number of mineral water samples (software package USGS PHREEQC 2.18).

The use of factor analysis allowed grouping of hydrochemical variables correlating to each other, which can be connected to certain hydrogeochemical processes. Applying factor analysis to a dataset that consists of 14 chemical parameters measured on 110 mineral water samples from Serbia, three factors were extracted, which explain 67.4 % of the total variance in the analyzed dataset. The interpretation of obtained factors has

indicated several hydrogeochemical processes: the influence of highly mineralized, hydrochemically mature groundwaters; carbonic acid weathering of schists, granitoid intrusions and Tertiary volcanic rocks; cation exchange; dissolution of carbonate rocks; the effect of nitrogen thermal waters on silica minerals and also on silicate minerals rich in fluorine and lithium. The mechanism of these processes has been studied on the chosen mineral water samples, in addition to analyzing how these processes are influenced by lithological and mineralogical structure of aquifer.

Using the cluster analysis the sample grouping of mineral waters has been done, on the basis of similarity of their physical and chemical characteristics. In this way four groups (clusters) and eight subgroups have been distinguished, representing different hydrochemical types of mineral waters, regarding the differences in their microelements content. The effect of above mentioned hydrogeochemical processes on each cluster has also been examined.

By making distribution maps of microelements concentration in mineral waters of Serbia, as well as by constructing statistical diagrams, pattern of spatial distribution of analyzed microelements have been perceived, as well as the extent of variation of their concentrations. The possibility of everyday human consumption of the researched mineral waters has been assessed by comparing detected microelements concentrations to the limits recommended by domestic and foreign drinking water regulations and guidelines.

Applying hydrochemical modeling on chosen mineral water samples the presence of the most probable ion species of the analyzed microelements has been calculated, closely defining their aqueous hydrogeochemistry.

By systematizing the results of this research the following conclusions have been drawn:

- The joined effect of all three extracted factors results in appearance of higher concentration of all analyzed microelements. This is the case in thermal carbonated mineral waters appearing in fracture aquifers formed in Paleozoic or Proterozoic metamorphic rocks. Young magmatism is of the crucial importance referring to the presence of Tertiary granite plutonic or volcanic rocks. The assumption about paragenesis of the considered microelements has been confirmed by this fact.
- The domination of each of the extracted factors has been caused by the position of the important geological structures on the Serbian territory. The first factor is dominant at mineral water occurrences in the Pannonian Basin and smaller Neogene basins and also at the mineral water occurrences in the Paleozoic or

Proterozoic schists, while the close relation to granite plutonic or volcanic rocks is always present. The second factor is present at the mineral water occurrences located in carbonate rocks at the edge of Neogene basins or in underlying carbonate rocks. The domination of the third factor is connected to the areas where volcanic and pyroclastic rocks dominate in geological structures.

- The hydrogeochemical conditions which cause the appearance of high concentrations of each of six considered microelements have been defined by comparing analysis of distribution maps of (maximum) factor scores to distribution maps of microelements concentrations. The high content of fluorine is connected to the activity of the first and the third factor, referring to carbonated mineral waters in the regions of young magmatism and to nitrogen thermal mineral waters. The high concentrations of boron are connected only to the influence of the first factor, both in mineral waters from deeper horizons in Neogene basins and carbonated mineral waters in the regions of young magmatism. Lithium and potassium are almost equally capable of migrating in different hydrogeochemical conditions (the effect of the first, but also of the second and the third factor). The higher content of strontium is the result of the first and the second factor effect, namely the processes of carbonic acid dissolution of alkali feldspars and plagioclase feldspars and also of calcite and dolomite. The higher concentrations of silicon in mineral waters are linked to the third factor, which is characterized by the effect of base thermal waters on silica minerals of the acid igneous rocks and in the metamorphic rocks originated from granitic rocks.

Key words: essential microelements, migration factors, spatial distribution, hydrogeochemical processes, multivariate statistical analysis, mineral waters of Serbia

Scientific field: geological engineering

Special topic: hydrogeoecology

UDC: 543.2:553.7:556.114/.314.6:615.4:628.161.1(497.11)(043.3)

S A D R Ź A J

1. Uvod	1
2. Pregled geohemijskih, biohemijskih i hidrogeohemijskih karakteristika analiziranih esencijalnih mikroelemenata	4
2.1. Fluor.....	6
2.1.1. Geohemija fluora	7
2.1.2. Biohemija fluora	8
2.1.3. Ciklus fluora u prirodi	10
2.1.4. Hidrogeohemija fluora.....	12
2.1.4.1. Razlaganje minerala fluora	13
2.1.4.2. Oblici migracije fluora u podzemnim vodama	19
2.1.4.3. Taloženje fluora iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)	24
2.1.4.4. Hidrohemijski tipovi fluoridnih voda	25
2.2. Bor	27
2.2.1. Geohemija bora.....	28
2.2.2. Biogeohemija bora.....	31
2.2.3. Ciklus bora u prirodi.....	33
2.2.4. Hidrogeohemija bora	35
2.2.4.1. Razlaganje minerala bora	37
2.2.4.2. Oblici migracije bora u podzemnim vodama	39
2.2.4.3. Taloženje bora iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)	41
2.2.4.4. Faktori formiranja boronosnih voda	43
2.3. Litijum	47

2.3.1. Geohemija litijuma	48
2.3.2. Biohemija litijuma	49
2.3.3. Hidrogeohemija litijuma.....	51
2.3.3.1. Razlaganje minerala litijuma	52
2.3.3.2. Oblici migracije litijuma u podzemnim vodama.....	54
2.3.3.3. Taloženje litijuma iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)	55
2.3.3.4. Hidrohemijski tipovi litijumskih voda.....	55
2.4. Kalijum	58
2.4.1. Geohemija kalijuma.....	59
2.4.2. Biohemija kalijuma.....	60
2.4.3. Ciklus kalijuma u prirodi.....	60
2.4.4. Hidrogeohemija kalijuma	63
2.4.4.1. Razlaganje minerala kalijuma.....	64
2.4.4.2. Oblici migracije kalijuma u podzemnim vodama	65
2.4.4.3. Taloženje kalijuma iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)	65
2.5. Stroncijum.....	67
2.5.1. Geohemija stroncijuma.....	68
2.5.2. Biohemija stroncijuma.....	69
2.5.3. Ciklus stroncijuma u prirodi	70
2.5.4. Hidrogeohemija stroncijuma	71
2.5.4.1. Faktori migracije stroncijuma u podzemnim vodama	71
2.6. Silicijum.....	73
2.6.1. Geohemija silicijuma	74
2.6.2. Biohemija silicijuma	75

2.6.3. Ciklus silicijuma u prirodi	75
2.6.4. Hidrogeohemija silicijuma	77
2.6.4.1. Razlaganje silikatnih minerala	78
2.6.4.2. Oblici migracije silicijuma u podzemnim vodama	80
2.6.4.3. Faktori migracije silicijuma u podzemnim vodama	80
3. Primena multivarijantne statističke analize u cilju definisanja uslova migracije i rasprostranjenja esencijalnih mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama.....	85
3.1. Prikupljanje, verifikacija i sistematizacija hidrohemijskih podataka ...	87
3.2. Priprema podataka za multivarijantnu statističku analizu	90
3.3. Rezultati multivarijantne statističke analize	97
3.3.1. Faktorna analiza.....	97
3.3.2. Klaster analiza	103
3.3.2.1. R-mod klaster analiza	105
3.3.2.2. Q-mod klaster analiza	106
3.4. Hidrogeohemijska interpretacija i diskusija rezultata multivarijantne statističke analize.....	112
3.4.1. Hidrohemijski tipovi mineralnih voda.....	112
3.4.2. Uticaj izdvojenih faktora na klastere mineralnih voda.....	114
3.4.3. Hidrogeohemijsko tumačenje izdvojenih faktora.....	117
3.5. Zakonomernosti rasprostranjenja analiziranih mikroelemenata	129
3.5.1. Fluor.....	130
3.5.2. Bor	135
3.5.3. Litijum	139
3.5.4. Kalijum	143
3.5.5. Stroncijum	147

3.5.6. Silicijum.....	151
4. Analiza uslova migracije i rasprostranjenja esencijalnih mikroelemenata, na primeru mineralnih voda oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida	155
4.1. Geološke karakteristike oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida	157
4.1.1. Metamorfni kompleks Vagana i Bukulje.....	157
4.1.2. Jurske tvorevine	160
4.1.3. Kredne naslage	160
4.1.4. Tercijarni granitoidi Bukulje i Brajkovca.....	161
4.1.5. Tercijarni vulkaniti	162
4.2. Tektonski sklop oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida	164
4.3. Mineralne vode oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida.....	166
4.3.1. Hemizam ispitivanih mineralnih voda, u kontekstu dominantnih hidrogeohemijskih procesa.....	171
4.3.2. Oblici migracije mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama	180
5. Zaključak	183
6. Literatura	190
Prilog 1	199
Prilog 2	202
Biografija autora	
Izjava o autorstvu	
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	
Izjava o korišćenju	

1. UVOD

Mineralne vode imaju kod nas dugu tradiciju iskorišćavanja. One su se od davnina upotrebljavale za piće u svakodnevnom životu, a u poslednje vreme sve veći značaj i popularnost stiču flaširane mineralne vode. Takođe, mineralne vode se koriste i u balneoterapeutske svrhe – kao lekovite vode. Iako ni dan-danas nisu u potpunosti razjašnjeni složeni mehanizmi delovanja ovih voda na ljudski organizam, izvesno je da ključ leži upravo u poznavanju sadržaja mikroelemenata u njima.

Mikroelementi su hemijski sastojci koji se u mineralnim vodama javljaju u malim količinama, obično ispod 1 mg/l, i koji ne određuju hemijski tip voda, ali mogu imati značajan uticaj na formiranje njihovih specifičnih osobina (Dragišić i Polomčić 2009). Proučavanje različitih mikroelemenata, njihovih koncentracija i međusobnih odnosa u mineralnim vodama, veoma je važno kod utvrđivanja geneze tih voda, to jest geohemijskih i hidrogeoloških uslova njihovog obrazovanja. Ispitivanje određenih mikroelemenata u podzemnim vodama značajno je i prilikom istraživanja ležišta mineralnih sirovina (nafte, gasa, soli i raznih metaličnih i nemetaličnih sirovina).

Predmet ove doktorske disertacije su upravo mikroelementi u mineralnim vodama, uslovi i oblici njihove migracije i zakonomernost rasprostranjenja. Od široke lepeze mikroelemenata koji su zastupljeni u mineralnim vodama odabrani su sledeći elementi: fluor, bor, litijum, kalijum, stroncijum i silicijum. Radi se o litofilnim elementima, koji grade različite silikatne minerale, u najvećoj meri koncentrisane u kiselim magmatskim stenama i metamorfitima nastalim njihovim preobražajem. Razmatrani mikroelementi su od izvanrednog značaja za živi svet, pa tako i za ljudski organizam. Lekari nedvosmisleno svrstavaju kalijum, fluor i stroncijum u tzv. esencijalne elemente, neophodne za odvijanje različitih fizioloških procesa u organizmu, a brojna istraživanja pokazuju da su i bor, litijum i silicijum i te kako važni za ljudsko zdravlje.

Cilj ove doktorske disertacije predstavlja izdvajanje hidrogeohemijskih faktora, to jest procesa, koji utiču na migraciju odabrane grupe mikroelemenata i njihovu mobilizaciju iz stena. Primenjen je tzv. hemometrijski pristup obrade informacija, koji podrazumeva upotrebu multivarijantnih statističkih metoda radi boljeg i sveobuhvatnijeg sagledavanja raspoloživih hidrohemijskih podataka. U ovom slučaju, to su rezultati ispitivanja fizičko-hemijskih karakteristika određenog broja pojava mineralnih voda Srbije. Prikupljeno je preko 130 uzoraka mineralnih voda iz različitih geoloških sredina (magnetske, metamorfne i sedimentne stene). Obuhvaćeno je pet hidrogeoloških rejonu na teritoriji naše zemlje, pri čemu najveći broj uzorkovanih pojava pripada rejonima Srpskog kristalastog jezgra i Šumadijsko-kopaoničko-kosovske oblasti. Razlog odabira ovakvog rasporeda uzimanja uzoraka leži u činjenici da su u pomenutim rejonima najzastupljenije mineralne vode koje se genetski vezuju za metamorfite, granitoidne masive i izlive vulkanita, tj. stenske mase u kojima je naglašen sadržaj razmatranih mikroelemenata.

Ova doktorska disertacija sastoji se od tri celine. To su:

- I Pregled geohemijskih, biohemijskih i hidrogeohemijskih karakteristika analiziranih esencijalnih mikroelemenata;
- II Primena multivarijantne statističke analize u cilju definisanja uslova migracije i rasprostranjenja esencijalnih mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama;
- III Analiza uslova migracije i rasprostranjenja esencijalnih mikroelemenata, na primeru mineralnih voda oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida.

Naučnoistraživačke aktivnosti, u okviru izrade ovog doktorata, sprovedene su u skladu sa savremenom metodologijom, primerenom predmetnoj problematici. Terenska merenja i laboratorijske analize vršene su primenom standardnih metoda i aparature, visokog nivoa preciznosti i u akreditovanim laboratorijama. Prilikom sistematizacije i obrade prikupljenih hidrohemijskih podataka korišćeni su različiti savremeni softverski paketi, a konsultovan je i veliki broj literaturnih izvora, od fundamentalnih monografija i udžbenika, do najaktuelnijih naučnih radova novijeg datuma.

**2. PREGLED GEOHEMIJSKIH,
BIOHEMIJSKIH I
HIDROGEOHEMIJSKIH
KARAKTERISTIKA ANALIZIRANIH
ESENCIJALNIH MIKROELEMENATA**

U ovom delu rada prikupljeni su i sistematizovani najznačajniji podaci o fluoru, boru, litijumu, kalijumu, stroncijumu i silicijumu, to jest o njihovim geohemijskim, biohemijskim i hidrogeohemijskim osobinama. Radi se o litofilnim elementima, koji su najčešće sličnog porekla i javljaju se zajedno u različitim sredinama. Takođe su od izvanrednog značaja za živi svet, pa tako i za ljudski organizam.

Prikaz informacija o svakom pojedinačnom elementu obuhvata:

- osnovne karakteristike elementa – hemijski simbol, atomski broj, atomska masa, valenca i izotopi; podaci o rasprostranjenosti datog elementa u prirodi, to jest njegove prosečne koncentracije u različitim delovima litosfere i hidrosfere.
- geohemijske karakteristike elementa – najvažniji minerali, u kojima se dati element javlja, i stene, u kojima su ti minerali zastupljeni.
- biohemijske karakteristike elementa – uticaj datog elementa na razvoj biljaka, životinja i ljudi, izvori i načini njegovog unošenja u organizam itd.
- ciklus elementa u prirodi – transfer datog elementa kroz atmosferu, hidrosferu, biosferu i litosferu.
- hidrogeohemijske karakteristike elementa – rastvorljivost u vodi glavnih minerala i uslovi koji utiču na procese njihovog razlaganja; oblici pojavljivanja u vodi datog elementa (slobodni joni, jonski parovi ili kompleksi); hidrogeohemijske barijere koje utiču na migraciju razmatranog elementa i, nasuprot tome, najpovoljniji uslovi za njegovu migraciju, to jest za pojavu povišenih koncentracija datog elementa u podzemnim vodama.

Kratak izvod iz hidrogeohemije svakog od razmatranih mikroelemenata predstavljen je i tabelarno, na kraju ovog dela rada.

2.1. Fluor

Osnovne karakteristike	
Simbol	F
Atomski broj	9
Relativna atomska masa	19,00
Valenca	-1
Izotopi	¹⁹ F (100%)
Geohemijska klasifikacija	Litofilni element
Rasprostranjenost u prirodi (ppm)¹	
Kontinentalna kora	625
Graniti	850
Kvarcdioriti	520
Bazalti	385
Ultramafiti	100
Peščari	270
Glinci	740
Karbonatne stene	330
Dubokomorske gline	1300
Zemljište	280
Vulkanski pepeo	750
Morska voda	1,3
Rečna voda	0,001
Podzemna voda (pijaća)	0,01–1,5

Fluor je najlakši element u grupi halogena, a takođe je i jedan od najreaktivnijih hemijskih elemenata uopšte, pa se iz tog razloga u prirodi ne može naći u elementarnom stanju (Fawell, et al. 2006). Jedino poznato oksidaciono stanje fluora je F⁻. Jonski radijus fluoridnih jona (F⁻) skoro je identičan kao kod hidroksilnih jona (OH⁻), pa se, kao posledica toga, fluor često javlja u različitim silikatnim mineralima koji sadrže OH⁻ grupu u svojoj strukturi, kao što su: liskuni, amfiboli, turmalin itd. (Rankama and Sahama 1950).

¹ (Hitchon 1999, Forbes, et al. 1974)

2.1.1. Geohemija fluora

Najznačajniji i najrasprostranjeniji fluoridni mineral je fluorit (CaF_2). Radi se o malorastvorljivom mineralu, koji se javlja kako u magmatskim, tako i u sedimentnim stenama (Fawell, et al. 2006). Kriolit (Na_3AlF_6) ima i ekonomski značaj, jer se primenjuje u određenim metalurškim procesima, kao i u proizvodnji pesticida (Fawell, et al. 2006, Kaufmann 1999). Apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$) je čest akcesorni mineral u magmatskim stenama, pri čemu se fluor-apatit sreće uglavnom u kiselim magmatskim stenama, pre svega u granitima, dok je za bazične stene karakterističan hlor-apatit. Ipak, glavni nosioci fluora u magmatskim stenama su hornblenda, liskuni i fluorit. Primera radi, biotit može da sadrži i do 4,3% fluora (Rankama and Sahama 1950).

Fluor pokazuje tendenciju da se koncentriše pred kraj glavne faze kristalizacije magme, pa je tako koncentrovanje fluora najizraženije tokom pegmatitske faze. Kao posledica toga, pegmatiti kiselih magmatskih stena su obogaćeni fluorom, i to u obliku minerala fluorita. Takođe, fluor je karakterističan za pneumatolitske i hidrotermalne stene, gde se javlja u liskunima: lepidolitu i cinvalditu. U pegmatitima i kontaktno-metamorfnim stenama fluor se često javlja u topazu ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$) i ambligonitu ($\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$). Vulkanska stakla su takođe bogata fluorom: obsidijan može da sadrži i do 0,68% fluora (Rankama and Sahama 1950).

Od sedimentnih stena fluorom su najbogatije dubokomorske gline, sa sadržajima i do 1600 ppm (Forbes, et al. 1974), a zatim slede glinci, karbonatne stene i peščari (Hitchon 1999). Fluor je u sedimentnim stenama naročito koncentrovan u fluoritu i fosforitu. Fosforit je posebna sedimentna tvorevina, u kojoj se, pored apatitske komponente, nalaze i određene količine glinovite i karbonatne komponente, pa se naziva i karbonat-apatit (Babič 2003). Koristi se za dobijanje veštačkih đubriva (Kaufmann 1999).

Povišene koncentracije fluora vezuju se i za vulkanku aktivnost, tj. pojave fumarola, vulkanskih gasova i vulkanskog pepela (Fawell, et al. 2006). Vulkanske erupcije prati oslobađanje gasova, u čijem sastavu se često nalazi i fluor, u obliku HF (McGee, et al. 1997).

2.1.2. Biohemija fluora

Koncentracije fluora u lišću većine biljaka kreću se između 2 i 10 mg/kg F⁻ (Murray 1986). Međutim, pojedine biljne vrste akumuliraju fluor u većim količinama, npr. *Camellia sinensis*, od čijeg lišća se pravi tzv. kineski čaj. Fluor je koncentrisan i u ugljevima, i do 100 g/t F⁻ (Rankama and Sahama 1950).

Fluor je česta mikrokomponenta u skeletu morskih životinja, koje ga sadrže u većim količinama od sličnih kopnenih, tj. slatkovodnih vrsta, i to najčešće u obliku CaF₂. Kod kičmenjaka fluor se koncentriše u kostima i zubima (Rankama and Sahama 1950).

Mnogobrojna istraživanja bavila su se uticajem fluora na ljudski organizam i utvrđivanjem optimalnih koncentracija ovog esencijalnog mikroelementa. Fluor je u malim koncentracijama koristan za ljudsko zdravlje, ali može biti i toksičan, ukoliko se unosi u većim količinama. Fluor je specifičan po tome što je raspon „korisnih“ koncentracija ovog mikroelementa u pijaćoj vodi (0,5–1,5 mg/l) prilično uzak u poređenju sa varijacijama koncentracija koje se javljaju u prirodnim vodama. Specifičan je i po tome što najveći deo potrebnih količina fluora organizam obezbeđuje kroz vodu za piće. Brojne studije su pokazale da niske koncentracije fluora u pijaćoj vodi (<0,5 mg/l) povećavaju rizik od pojave zubnog karijesa, dok sadržaji u granicama 0,5–1,5 mg/l, deluju preventivno protiv ove bolesti. Zbog toga se fluor u mnogim zemljama dodaje u vodu za piće, a sadrže ga i paste za zube i drugi stomatološki preparati. Međutim, dugotrajno konzumiranje vode sa povišenim sadržajem fluora (>1,5 mg/l) može da dovede do pojave fluoroze zuba i kostiju. Procenjeno je da od pomenutih bolesti pati preko 70 miliona ljudi širom sveta, a endemska fluoroza je naročito široko rasprostranjena u delovima Kine, Indije, Meksika i Afrike (Fordyce 2011, Furi, et al. 2011, Rafique, et al. 2009).

Izvori unošenja fluora u ljudski organizam su sledeći (Fawell, et al. 2006):

- vazduh,
- stomatološki preparati,
- hrana i
- voda.

Vazduh. Industrijska proizvodnja fosfatnih đubriva, sagorevanje uglja bogatog fluorom, vulkanska aktivnost i dr. dovode do široke rasprostranjenosti fluora u atmosferi. Međutim, putem vazduha, tj. udisanjem, u organizam najčešće dospeva samo mali deo od ukupnog unosa fluora. Koncentracija fluora u vazduhu, van industrijskih zona, najčešće je veoma niska: 0,05–1,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Murray 1986).

Stomatološki preparati. Veliki broj preparata namenjenih prevenciji karijesa kod dece sadrži fluor. Tu spadaju: paste za zube (1,0–1,5 g/kg F^-), različiti rastvori i gelovi (0,25–24,00 g/kg F^-), fluoridne tablete (0,25; 0,50 ili 1,00 mg F^- po tableti) itd (Fawell, et al. 2006). Ovi proizvodi u različitoj meri povećavaju ukupan unos fluora u organizam. Istraživanja su pokazala da gutanje paste za zube kod neke dece povećava unos fluora za 0,5 do 0,75 mg F^- po detetu, na dan (Murray 1986).

Hrana. Voće i povrće uglavnom sadrži niske koncentracije fluora (npr. 0,1–0,4 mg/kg), pa samim tim slabo doprinosi ukupnom unosu ovog mikroelementa u ljudski organizam. Povišeni sadržaji fluora javljaju se u ječmu i pirinču (oko 2 mg/kg) i još nekim krtolastim biljkama. Koncentracije fluora u mesu (0,2–1,0 mg/kg) i ribi (2–5 mg/kg) relativno su niske. Fluor se akumulira u kostima konzervirane ribe, kao što su losos i sardine. Međutim, čak i uz svakodnevno konzumiranje ribe u mešovitoj ishrani, teško da se može uneti više od 0,2 mg F^- (Murray 1986). Uopšte, zapadnjački način ishrane samo minimalno doprinosi ukupnom unosu fluora.

Voda. Jedan od glavnih načina unošenja fluora u organizam jeste putem vode za piće. Količina fluora koja se na ovaj način unese u organizam (mg F^- /kg telesne težine/dan) izračunava se na osnovu koncentracije fluora u pijaćoj vodi i prosečne količine vode koja se konzumira tokom dana (Fawell, et al. 2006). Nacionalni istraživački savet SAD

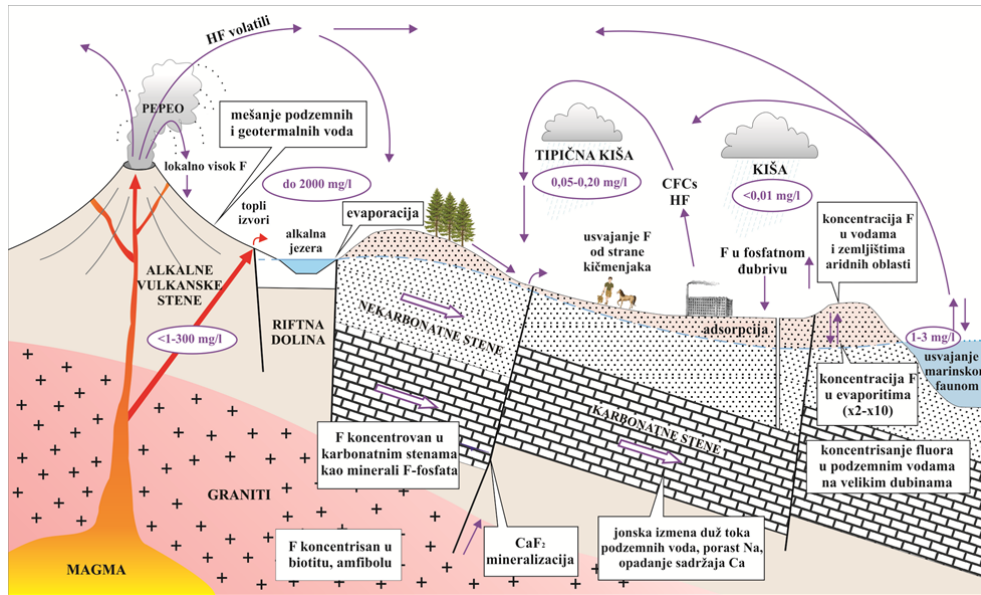
(USNRC 1993) navodi podatak da mala deca koja konzumiraju pijaću vodu, čija je koncentracija fluora 0,7–1,2 mg/l, unose oko 0,5 mg fluora dnevno, dok se konzumiranjem jednog litra pomenute vode dnevno unosi i do 1,2 mg fluora. Pretpostavka je da ove vrednosti mogu da se primene i na druge delove sveta sa sličnim klimatskim karakteristikama. Generalno, konzumiranje pijaće vode se povećava sa povećanjem temperature i vlažnosti vazduha, kao i usled pojačane fizičke aktivnosti, a zavisi i od zdravstvenog stanja pojedinca, načina ishrane itd. Pojednostavljeno, sa približavanjem ekvatoru, unos vode raste (Murray 1986).

Nesumnjivo je da se ukupan dnevni unos fluora u ljudski organizam u različitim delovima sveta značajno razlikuje. Ipak, na osnovu više istraživanja, Svetska zdravstvena organizacija (WHO 1984) dala je okvirnu procenu ukupnog dnevnog unosa fluora, u uslovima umerene klime. Oni navode podatak da odrasle osobe, u regionima gde se ne vrši fluorizacija vode, dnevno u proseku unose oko 0,6 mg F⁻, dok osobe koje piju fluorisanu vodu unose 2 mg F⁻ dnevno. Ove vrednosti mogu biti nešto povišene kod dece, usled upotrebe stomatoloških preparata koji sadrže fluor. U oblastima sa toplijom klimom, povećano konzumiranje vode dovodi i do povećanog dnevnog unosa fluora (Fawell, et al. 2006).

2.1.3. Ciklus fluora u prirodi

Glavna karakteristika ciklusa fluora u prirodi jeste činjenica da ovaj mikroelement formira malo nerastvornih soli. Iz tog razloga, ne dolazi do njegovog momentalnog taloženja u egzogenom delu ciklusa (Rankama and Sahama 1950).

Ciklus fluora prikazan je na Slici 2.1. On obuhvata transfer fluora u atmosferu, putem emisija vulkana i fumarola, morskih aerosola, evaporacijom i industrijskim zagađenjem. Iz atmosfere se fluor dalje transportuje do biosfere i litosfere, putem taloženja (sa učešćem atmosferskih padavina ili bez njih). Vezivanje i oslobađanje fluora u litosferi zavisi od brojnih interakcija između vode i stena, ali i od antropogenog faktora (Edmunds and Smedley 2005).



Slika 2.1. Ciklus fluora u prirodi (modifikovano prema: Edmunds and Smedley 2005).

Jedan od najzastupljenijih minerala fluora u prirodi, fluorit, prilično je otporan na mehaničko i hemijsko raspadanje. Ipak, deo fluorita iz magmatskih i sedimentnih stena biva rastvoren, formiraju se rastvorljivi alkalni fluoridi i na taj način se fluor transportuje do mora. Određene količine fluora bivaju istaložene u vidu kalcijum-fluorida, pre nego što dospeju u morsku sredinu. Rastvorljivost kalcijum-fluorida raste u prisustvu ugljen-dioksida, pa tako morska voda nije zasićena ovim mineralom. U morskoj sredini, fluor se taloži u naslagama soli, evaporatima, pri čemu često ulazi u kristalnu strukturu natrijum-hlorida. Selait (MgF_2) se javlja u sočivima kalijumovih soli (Rankama and Sahama 1950).

Samo mali deo fluora transportovanog do mora zapravo je i prisutan u morskoj vodi, dok znatan deo biva odstranjen. Izvesne količine fluora isparavaju sa morske površine i vraćaju se u atmosferu u vidu aerosola. Deo fluora se taloži u vidu kalcijum-fluorida, i to koprecipitacijom sa barijum-sulfatom, kalcijum-karbonatom i kalcijum-fosfatom, i tako ulazi u sastav brojnih morskih sedimenata. Organogeni fosfati su bogati fluorom. Na ovaj način, fluor ponovo dospeva u litosferu, tj. vraća se u endogeni deo ciklusa fluora u prirodi. Iako se fluor i fosfor javljaju zajedno u sedimentnim stenama, oni postepeno bivaju razdvojeni u procesu metamorfizma i anateksisa (Rankama and Sahama 1950).

Veliki deo fluora prisutnog u silikatnim mineralima, naročito u liskunima, prelazi u rastvor, tj. podzemne vode, zahvaljujući procesima hidrolize i hidratacije pomenutih minerala² (Papić 1993). Fluor se adsorbuje na česticama zemljišta i posebno se dobro vezuje za minerale glina (bentonit može da sadrži i do 7400 g/t F⁻) (Rankama and Sahama 1950). Fluor se akumulira u obradivom zemljištu kao posledica upotrebe pesticida i fosfatnih đubriva. Na lokacijama gde se tokom dužeg vremenskog perioda u zemljište kontinualno unosi fluor, usled intenzivne poljoprivredne proizvodnje, može doći do premašivanja zemljišnog kapaciteta za vezivanje ovog mikroelementa. U tom slučaju dolazi do obogaćivanja fluorom podzemnih voda koje se filtriraju kroz ovakvo zemljište. Ipak, opisani scenario se ne dešava toliko često i u većini slučajeva zemljište akumulira fluor, tako da atmosferske vode koje se kroz njega proceđuju zadržavaju niske koncentracije fluora. Međutim, vezivanje fluora u zemljištu može da bude narušeno usled evapotranspiracije na površini zemljišta. Ovo dovodi do povećanja koncentracija fluora u podzemnim vodama i do pet puta, u uslovima umerene klime, odnosno, 10–100 puta u aridnim oblastima (Edmunds and Smedley 2005).

Značajan element egzogenog dela ciklusa fluora svakako predstavljaju atmosferske padavine, u prvom redu kiša. Glavni izvor fluora u kišnici su morski aerosoli, emisije vulkana i fumarola i industrijsko zagađenje. Najintenzivnije oslobađanje industrijskih aerosola vezano je za sagorevanje uglja, proizvodnju cigala i preradu rude aluminijuma (Edmunds and Smedley 2005).

2.1.4. Hidrogeohemija fluora

Fluor je prisutan u svim prirodnim vodama. Morska voda sadrži u proseku oko 1 mg/l F⁻, dok koncentracije fluora u rekama i jezerima uglavnom ne prelaze 0,5 mg/l (Fawell, et al. 2006). Varijabilnost sadržaja fluora u podzemnim vodama uslovljena je, pre svega, litologijom izdani, to jest prisustvom minerala koji su nosioci fluora.

² Detaljan prikaz prelaska fluora iz stena u podzemne vode dat je u poglavlju 2.1.4.

Uopšteno posmatrano, podzemne vode sa povišenim sadržajem fluora karakteristične su za: a) sedimente morskog porekla, b) vulkanske stene i c) granite i gnajseve; pri čemu uglavnom važi pravilo da vode dubljih izdani sadrže veće koncentracije fluora (Fawell, et al. 2006).

Ovo potvrđuju mnogi primeri zabeleženi širom sveta. Izuzetno visoke koncentracije fluora (806 mg/l F⁻) registrovane su u vulkanskoj termalnoj vodi koja se pojavljuje u krateru na ostrvu Vajt, u zalivu Plenti, na Novom Zelandu (Matthess 1982). Sadržaj fluora od 48 mg/l konstatovan je u termalnoj vodi gejzira Krater Hils, u nacionalnom parku Jeloustoun, u SAD (Hitchon 1999). U vodi izvora Jelounajf (granitne stene Kanadskog štita) koncentracija fluora iznosi 27 mg/l (Hitchon 1999).

Medijana koncentracija fluora u površinskim vodama u Evropi iznosi 0,1 mg/l, dok je medijana za flaširane vode koje se proizvode u evropskim zemljama 0,188 mg/l F⁻ (Reimann and Birke 2010). Visoke koncentracije fluora zabeležene su u nekoliko bunara koji kaptiraju vodu iz stenskih masa ispod kojih zaležu mlade granitne stene (npr. u Portugalu i Francuskoj). U Italiji se javljaju vode sa povišenim sadržajem fluora u oblastima gde se prostiru tercijarne vulkanske stene. U Bugarskoj se visoke koncentracije fluora u podzemnim vodama dovode u vezu sa paleozojskim granitima i ležištima fluorita (rudnik Mihalkovo). Mnoge anomalne vrednosti sadržaja fluora mogu se dovesti u vezu sa dubokim rasednim zonama (Reimann and Birke 2010).

2.1.4.1. Razlaganje minerala fluora

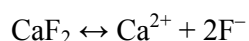
Osnovni procesi prelaska fluora iz stena u podzemne vode su rastvaranje, hidratacija i hidroliza minerala koji sadrže fluor (Papić 1993).

Rastvorljivost glavnih fluoridnih minerala data je u Tabeli 2.1. Iz nje se vidi da su fluorit i selait relativno slabo rastvorljivi u vodi, dok je viliomit izuzetno dobro rastvorljiv. Rastvorljivost fluorita raste sa porastom temperature (na 100 °C iznosi 30 mg/l), a rastvorljivost selaita se smanjuje (Крайнов 1973).

Tabela 2.1. Rastvorljivost fluoridnih minerala (Крайнов 1973).

Mineral	Formula	Temperatura (°C)	Rastvorljivost (mg/l)
Fluorit	CaF ₂	18	15
Selait	MgF ₂	18	87
Viliomit	NaF	20	41700

Značajan uticaj na rastvorljivost fluoridnih minerala ima hemijski sastav podzemnih voda. Jedan od razloga za ovu tvrdnju leži upravo u činjenici da je sadržaj fluora, u prisustvu jona kalcijuma, ograničen proizvodom rastvorljivosti fluorita, CaF₂ ($10^{-10,57}$ na 25 °C) (Matthess 1982). Rastvaranje fluorita opisuje sledeća reakcija:



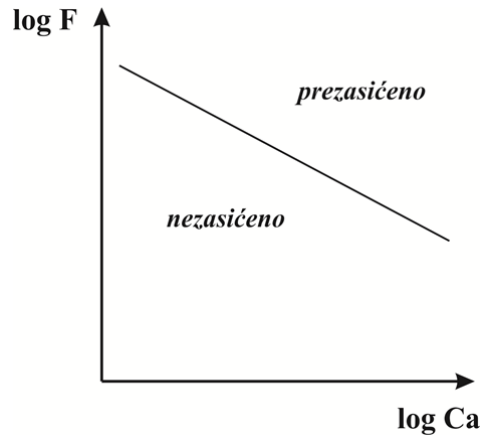
pri čemu je konstanta ravnoteže, to jest, proizvod rastvorljivosti (K_{sp}):

$$K_{sp, \text{fluorit}} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = 10^{-10,57} \quad \text{na } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Logaritmovanjem gornje jednačine dobija se:

$$\log K_{sp, \text{fluorit}} = \log [\text{Ca}^{2+}] + 2 \log [\text{F}^-] = -10,57$$

što znači da se jednačina proizvoda rastvorljivosti fluorita može prikazati na dijagramu sa logaritamskom podelom u vidu prave linije (Slika 2.2). Ova prava linija predstavlja ravnotežno stanje između nerastvorenog fluorita, u čvrstom stanju, i jona fluora i kalcijuma koji su, rastvaranjem fluorita, prešli u rastvor, tj. podzemnu vodu. Sve tačke koje se na ovakvom dijagramu nalaze *ispod* pomenute prave linije, predstavljaju vode nezasićene u odnosu na fluorit, dok sve tačke *iznad* linije, odgovaraju vodama prezasićenim u odnosu na ovaj mineral. Ovo praktično znači da proizvod rastvorljivosti fluorita predstavlja gornju granicu koncentracije fluora u podzemnim vodama. Samim tim, vode sa povišenim koncentracijama kalcijuma sadrže manje količine fluora i obrnuto (Appelo and Postma 1996). Primer koji lepo ilustruje pomenutu činjenicu jeste niskokalcijumska podzemna voda (5,5 mg/l Ca²⁺) iz kvartarnih naslaga u Arizoni, čija je ukupna mineralizacija 389 mg/l, a sadrži čak 32 mg/l fluora (Matthess 1982).



Slika 2.2. Šematizovani dijagram stabilnosti fluorita.

Na rastvaranje fluorita utiče i jonska sila rastvora, to jest aktivnost jona fluora i kalcijuma u podzemnoj vodi. Relacija koja opisuje vezu između aktivnosti jona u rastvoru i njihovih molarnih koncentracija jeste:

$$[i] = \gamma_i \cdot m_i$$

pri čemu je:

$[i]$ – aktivnost jona i

γ_i – koeficijent aktivnosti

m_i – molarna koncentracija

Vrednosti koeficijenta aktivnosti kreću se između 0 i 1, pri čemu važi $\gamma_i \rightarrow 1$, kod veoma razblaženih rastvora, i smanjuje se sa povećanjem koncentracije rastvora. Proračun koeficijenata aktivnosti vrši se pomoću teorije Debaja i Hjukela, prema kojoj se najpre definiše jonska sila rastvora I , koja opisuje jačinu električnog polja, prisutnog u rastvoru, kao posledica valentnosti jona:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$$

pri čemu je:

z_i – valentnost jona i

m_i – molarna koncentracija

Jonska sila malomineralizovane vode je najčešće manja od 0,02, dok je jonska sila morske vode oko 0,7.

Najčešće upotrebljavana jednačina za proračun koeficijenta aktivnosti, na osnovu vrednosti jonske sile rastvora, jeste:

$$\log \gamma_i = -A \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right)$$

A – koeficijent koji zavisi od temperature (za 25 °C iznosi 0,5085)

Opisana jednačina je primenljiva na rastvore čija jonska sila ne prelazi 0.5.

Da bismo ilustrovali kako jonska sila rastvora utiče na rastvorljivost fluorita, primenićemo gore navedene relacije za proračun rastvorljivosti fluorita u rastvoru elektrolita koji sadrži 10 mmol/l NaCl. Najpre računamo jonsku silu pomenutog rastvora:

$$I = \frac{1}{2} \left[m_{Na^+} \cdot (1)^2 + m_{Cl^-} \cdot (-1)^2 \right] = 0,01$$

Zatim računamo koeficijent aktivnosti Ca^{2+} :

$$\log \gamma_{Ca^{2+}} = -0,5085 \cdot (2)^2 \left(\frac{\sqrt{0,01}}{1+\sqrt{0,01}} - 0,3 \cdot (0,01) \right) = -0,179$$

to jest:

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0,66$$

Isti postupak ponavljamo i za F^- :

$$\log \gamma_{F^-} = -0,5085 \cdot (-1)^2 \left(\frac{\sqrt{0,01}}{1+\sqrt{0,01}} - 0,3 \cdot (0,01) \right) = -0,0447$$

$$\gamma_{F^-} = 0,90$$

Važno je uočiti da je koeficijent aktivnosti jednovalentnog jona (F^-) znatno veći od koeficijenta aktivnosti dvovalentnog jona (Ca^{2+}). Proizvod rastvorljivosti fluorita izražava se jednačinom:

$$K_{sp,fluorit} = [Ca^{2+}] [F^-]^2 = 10^{-10,57} \quad \text{na } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ako aktivnosti jona izrazimo preko koeficijenta aktivnosti, gornja jednačina dobija sledeći oblik:

$$\gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{F^-}^2 \cdot m_{F^-}^2 = K_{sp,fluorit}$$

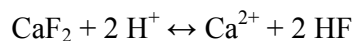
$$m_{Ca^{2+}} \cdot m_{F^-}^2 = \frac{1}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{F^-}^2} \cdot K_{sp,fluorit}$$

Konačno, zamenom proračunatih vrednosti za koeficijente aktivnosti jona u prethodnu jednačinu, dobijamo:

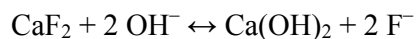
$$m_{Ca^{2+}} \cdot m_{F^-}^2 = \frac{1}{(0,66) \cdot (0,90)^2} \cdot K_{sp,fluorit} = 1,87 \cdot K_{sp,fluorit}$$

U destilovanoj vodi su koncentracije kalcijuma i fluora, koje su u ravnoteži sa fluoritom, toliko niske, da vrednost jonske sile teži nuli, a vrednost koeficijenta aktivnosti jedinici. Međutim, rezultat gore izvedenog proračuna pokazuje da se, u rastvoru koji sadrži 10 mmol/l NaCl, rastvorljivost fluorita skoro dvostruko uvećala (Appelo and Postma 1996).

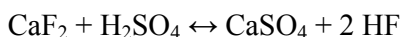
Razlaganje fluorita znatno se intenzivira u kiseloj i baznoj sredini, što je u vezi sa osobinama hidrolize ovog minerala (Крайнов 1973). U kiseloj sredini hidroliza se odvija na sledeći način:



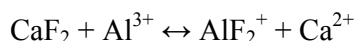
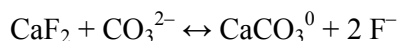
a u baznoj sredini:



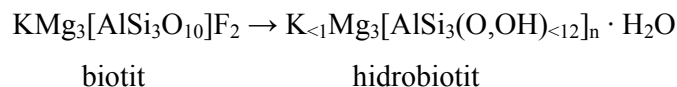
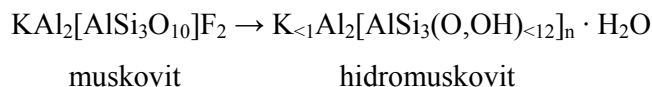
Iz navedenih reakcija proizilazi da uvećanje koncentracija H^+ i OH^- jona pomera reakcije u desnu stranu, tj. dovodi do intenziviranja rastvaranja fluorita. U kiseloj sredini, u kojoj su prisutni disulfidi metala, njihovom oksidacijom stvara se slobodna sumporna kiselina, koja dalje razlaže fluorit (Parić 1993, Крайнов 1973):



Rastvorljivost fluorita raste i u prisustvu karbonatnih jona, kao i jona aluminijuma (Крайнов 1973):

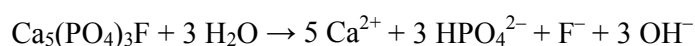


Proces hidratacije naročito je značajan pri prelasku fluora iz silikata i fosfata u podzemne vode, na primer:



Iz prikazanih šema vidi se da se hidratacijom silikata koji sadrže fluor, dobija niz minerala koji su osiromašeni fluorom ili ga uopšte ne sadrže (Крайнов 1973).

Najstabilniji u odnosu na dejstvo voda su upravo fosfatni minerali koji sadrže fluor, u prvom redu, fluor-apatit. Ovaj mineral je prilično otporan na površinsko raspadanje i ne podleže značajnim izmenama, pri čemu njegova rastvorljivost dodatno opada sa porastom temperature. Zato hladne vode imaju maksimalnu sposobnost izvlačenja fluora iz fluor-apatita (Крайнов 1973):



2.1.4.2. Oblici migracije fluora u podzemnim vodama

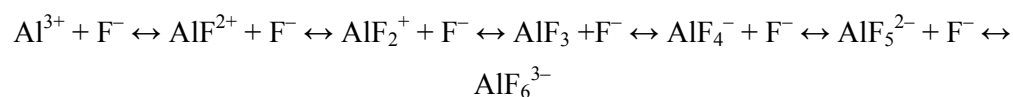
Kao najelektronegativniji element, fluor se u vodenim rastvorima javlja u obliku F^- jona. Međutim, pri većim vrednostima jonske sile rastvora, fluor formira različite jonske parove i komplekse, između ostalog sa aluminijumom, gvoždem, silicijumom, borom, berilijumom itd. (Hitchon 1999).

Razmotrićemo najpre komplekse koje fluor formira sa aluminijumom i gvoždem. Upoređivanjem konstanti stabilnosti pomenutih kompleksa u podzemnim vodama (Tabela 2.2), može se zaključiti da je formiranje gvoždevitih kompleksa fluora malo verovatno. Naime, konstante stabilnosti alumofluoridnih kompleksa su po nekoliko desetina i stotina puta veće od konstanti stabilnosti gvoždefluoridnih kompleksa. Kao posledica ovakvog odnosa, postojanje gvoždefluoridnih kompleksa u podzemnim vodama moguće je tek pri znatno većim aktivnostima jona gvožđa u odnosu na jone aluminijuma. Formiranje alumofluoridnih kompleksa jeste dominantno i zbog činjenice da su konstante stabilnosti hidrosilnih kompleksa gvožđa nekoliko hiljada puta veće od analognih vrednosti za aluminijum, što znači da je znatan deo gvožđa vezan u hidrosilne komplekse (Appelo and Postma 1996, Крайнов 1973).

Tabela 2.2. Odnos konstanti stabilnosti alumofluoridnih i gvožđefluoridnih kompleksa (modifikovano prema: Appelo and Postma 1996, Крайнов 1973).

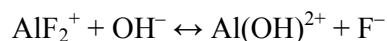
Kompleks	Konstanta stabilnosti	Odnos konstanti stabilnosti
AlF^{2+}	$10^{7,0}$	6
FeF^{2+}	$10^{6,2}$	
AlF_2^+	$10^{12,7}$	80
FeF_2^+	$10^{10,8}$	
AlF_3	$10^{16,8}$	630
FeF_3	$10^{14,0}$	

Aluminijum i fluor formiraju niz kompleksa, pri čemu se u rastvoru, koji sadrži fluor i aluminijum, može obrazovati sledeća ravnoteža:



Pri uvećanju koncentracija fluora, ravnoteža se sve više pomera u desnu stranu, ka krajnjem članu niza. Navedeni kompleksi odlikuju se različitom postojanošću – najstabilniji su prvi članovi niza, a sa porastom stepena obrazovanja kompleksa (broj jona fluora koji se vezuju sa jednim jonom aluminijuma), stabilnost opada (Крайнов 1973).

Razlaganje alumofluoridnih kompleksa odvija se prema sledećoj šemi:



pri čemu, u sistemu koji sadrži Al, OH i F, pri $\text{pH} < 7$, prevlađuju alumofluoridni kompleksi, a pri $\text{pH} > 7$, alumohidroksilni kompleksi (Крайнов 1973).

Formiranje borfluoridnih kompleksa je u vezi sa paragenezom bora i fluora. Krajnov navodi da je migracija fluora neodvojiva od migracije bora, to jest da se u mineralnim vodama sa anomalnim koncentracijama fluora, može uočiti korelacija između sadržaja fluora i bora. Najčešći borfluoridni kompleksi su: BF_4^- , $\text{BF}_3(\text{OH})^-$ i $\text{BF}_2(\text{OH})$, a karakteristični su za kisele i slabokisele podzemne vode. Neki od njih, npr. BF_4^- , grade sa jonima kalcijuma dobro rastvorljiva jedinjenja. Kao posledica toga, u kiselim bornim mineralnim vodama količina fluora nije ograničena rastvorljivošću CaF_2 , već rastvorljivošću jedinjenja kalcijuma i borfluoridnih kompleksa (Крайнов 1973).

Kompleksi koje fluor formira sa silicijumom manje su zastupljeni u prirodi. Naime, anjon SiF_6^{2-} se u podzemnim vodama javlja samo pri niskim pH vrednostima (Papić 1993).

Generalno, za kiselu sredinu (pH = 2–6) karakteristično je prisustvo fluora u vidu kompleksnih oblika, dok je u baznoj sredini dominantan F^- jon (Papić 1993). U Tabeli 2.3. dati su oblici migracije fluora koji imaju najveću verovatnoću pojavljivanja pri navedenim pH vrednostima.

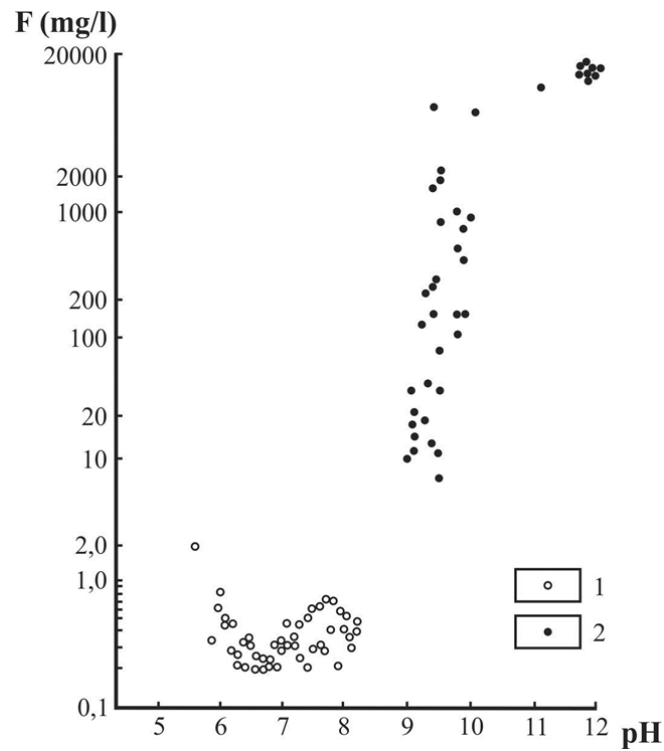
Tabela 2.3. Najverovatnije forme migracije fluora u podzemnim vodama (Крайнов 1973).

pH	< 4 – 5	5 – 9	> 9
Najverovatnije forme migracije fluora	HF SiF_6^{2-} AlF_n^{3-n} BF_n^{3-n}	AlF_n^{3-n} $\text{BF}_n(\text{OH})_n^{q-}$	F^-

Na kraju, važno je sagledati, već pomenutu, negativnu korelaciju između koncentracija fluora i kalcijuma u prirodnim vodama, sa aspekta obrazovanja fluoridnih kompleksa u rastvorima. Naime, iz teorije o kompleksnim jedinjenjima poznato je da stabilnost određenog kompleksa u rastvoru ne zavisi samo od njegove konstante nestabilnosti, već i od prisustva drugih jona u rastvoru. To znači da katjoni, koji sa fluorom obrazuju malorastvorljiva jedinjenja, imaju sposobnost da razaraju kompleksne oblike fluora i dovode do njegovog istaložavanja. Pri tom, što je veća koncentracija datog katjona i što je manji proizvod rastvorljivosti razmatranog jedinjenja, to je intenzivnije razlaganje fluoridnog kompleksa. Tako, dodavanjem kalcijuma u rastvor, dolazi do razaranja fluoridnih kompleksa tipa $\text{MeF}_{n>3}^{(3-n)-}$ i do obrazovanja CaF_2 , što znači da je u malomineralizovanim vodama, bez obzira na kompleksne forme migracije fluora, njegova koncentracija, u suštini, ograničena proizvodom rastvorljivosti fluorita. Međutim, povećanje koncentracije natrijuma u vodi pogoduje nakupljanju fluora, jer rastvorljivost fluorita raste u prisustvu soli natrijuma³. U vezi sa tim, sadržaj fluora u podzemnim vodama raste sa porastom odnosa $r\text{Na}/r\text{Ca}$ (r , %ekv) (Крайнов 1973).

Ako se sadržaj fluora u podzemnim vodama posmatra u zavisnosti od veličine pH, zapaža se pojava većih koncentracija fluora u kiselim i u baznim vodama, dok su za neutralne vode karakteristične niže koncentracije ovog mikroelementa (Крайнов 1973). Ovo je prikazano i na Slici 2.3. Povišeni sadržaji fluora u baznim vodama su u vezi sa povišenim koncentracijama jona Na^+ i OH^- , koji se u ovim vodama nalaze. Ovakvi uslovi pogoduju povećanju rastvorljivosti fluorita, a samim tim, i pojavi voda sa povišenim koncentracijama fluora. U kiselim vodama, povišeni sadržaji fluora uzrokovani su intenzivnim razlaganjem fluorita u prisustvu sumporne kiseline (nastaje oksidacijom disulfida metala), kao i prisustvom značajnih količina elemenata sa kojima fluor gradi komplekse (Al i dr.) (Крайнов 1973).

³ Ovo je i dokazano u poglavlju 2.1.4.1.



Slika 2.3. Dijagram zavisnosti sadržaja fluora u podzemnim vodama od pH vrednosti. 1 – vode poreklom iz kiselih magmatskih stena; 2 – vode poreklom iz bazičnih magmatskih stena (Крайнов 1973).

2.1.4.3. Taloženje fluora iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)

Hidrogeohemijska barijera je zona u kojoj dolazi do naglog slabljenja intenziteta vodne migracije nekog elementa, a samim tim, i do naglog snižavanja njegove koncentracije, tj. do njegovog taloženja. Radi se o mestu gde jedan geohemijski proces naglo smenjuje drugi (Перельман 1972). Hidrogeohemijske barijere koje su važne za migraciju fluora su sledeće (Papić 1993):

- **bazna hidrolitička barijera** – nastaje pri uvećanju pH vrednosti podzemnih voda i dovodi do razaranja kompleksnih jedinjenja fluora;
- **sorpciona hidroksidna barijera** – nastaje na kontaktu podzemnih voda sa stenama bogatim hidroksidima gvožđa, mangana i aluminijuma, koji efikasno sorbiraju fluor;
- **sorpciona glinovita barijera** – nastaje na kontaktu podzemnih voda sa glinama, koje takođe sorbiraju fluor;
- **sorpciona karbonatna barijera** – taloženje fluora zajedno sa kalcijum-karbonatom;
- **zemnoalkalna barijera** – negativan uticaj kalcijuma, kao zemnoalkalnog elementa, na migraciju fluora, usled male rastvorljivosti CaF_2 (o čemu je detaljnije bilo reči u poglavljima 2.1.4.1. i 2.1.4.2).

2.1.4.4. Hidrohemijski tipovi fluoridnih voda

Malomineralizovane bazne azotne terme odlikuju se najvišim koncentracijama fluora. U poređenju sa njima, ugljikisele vode sadrže znatno manje koncentracije ovog mikroelementa. Razlog tome je činjenica da veće količine ugljen-dioksida pomeraju karbonatnu ravnotežu u stranu rastvaranja karbonata, što ima za posledicu obogaćivanje voda kalcijumom, odnosno njihovo osiromašenje fluorom. Sadržaj fluora u ugljikiselim vodama najčešće ne prelazi 7–8 mg/l (Крайнов 1973).

Moguće je izdvojiti pet osnovnih tipova azotnih termi, u odnosu na uslove njihovog formiranja (Овчинников 1963):

1. malomineralizovane bazne azotne terme u pukotinskim izdanima formiranim u okviru kristalastih stena (pre svega, granitnih masiva);
2. malomineralizovane bazne azotne terme, obogaćene vodonik-sulfidom, u izdanima formiranim u okviru kristalastih metamorfnih, delimično metamorfisanih sedimentnih, kao i efuzivnih magmatskih stena;
3. mineralne termalne azotno-metanske vode, hloridno-kalcijumsko-natrijumskog sastava, u izdanima u okviru vulkanogeno-sedimentnih stena;
4. malomineralizovane termalne vode, najčešće kalcijumskog sastava, u karstnim izdanima;
5. termalne vode koje se javljaju po obodu ležišta nafte i gasa, u okviru peskovito-glinovitih zbijenih izdani.

Najveće koncentracije fluora karakteristične su za termalne bazne vode formirane u kristalastim stenama. Radi se o malomineralizovanim vodama, koje se odlikuju povišenim pH vrednostima (do 9–10) i visokim temperaturama (do 90–100 °C). Najčešće su hidrokarbonatno-natrijumskog ili sulfatno-natrijumskog sastava, sa značajnim koncentracijama silikata (i preko 100 mg/l SiO₂) i niskim koncentracijama kalcijuma. U gasnom sastavu ovih voda preovlađuje azot (95–100 zapr.%). Sadržaj fluora u njima može da dostigne i vrednosti > 20 mg/l, mada su najčešće koncentracije do 10 mg/l (Крайнов 1973).

Sadržaj fluora u baznim azotnim termama kristalastih stena zavisi od sledećih faktora (Крайнов 1973):

- **hemijski sastav podzemnih voda** – ključne komponente u ovom smislu su kalcijum i natrijum. Za malomineralizovane vode važi zakonitost da je sadržaj fluora u njima ograničen proizvodom rastvorljivosti CaF_2 . S druge strane, porast koncentracija natrijuma u ovim vodama, praćen uvećanjem pH vrednosti, pogoduje nagomilavanju fluora u njima. Zato se najveći sadržaji fluora javljaju upravo u azotnim termama monokatjonskog, i to natrijumskog sastava.
- **temperatura podzemnih voda** – pozitivno je korelisana sa sadržajem fluora u njima. Najviše koncentracije fluora karakteristične su upravo za vode čija temperatura prelazi 50 °C.
- **geohemijske karakteristike kristalastih stena** – utiču dvojako na sadržaj fluora u azotnim termama. Posredni uticaj se ogleda u tome što formiranje podzemnih voda u ispucalim kristalastim stenama uslovljava takav hemijski sastav i temperature podzemnih voda, koji su najpovoljniji za migraciju i koncentrovanje fluora. Naime, u uslovima visokih temperatura i pritisaka u Zemljinoj kori, natrijum intenzivnije prelazi iz kristalastih stena u podzemnu vodu, nego kalcijum, usled čega se uvećava i pH vrednost. Neposredni uticaj geohemijskih karakteristika kristalastih stena na sadržaj fluora u azotnim termama ogleda se u činjenici da su ove stene najbogatije fluorom: oko 850 ppm fluora u granitima (Hitchon 1999). Znači, postoji pozitivna korelacija između sadržaja fluora u kristalastim stenama i sadržaja fluora u azotnim termama, formiranim u ovim stenama.

2.2. Bor

Osnovne karakteristike	
Simbol	B
Atomski broj	5
Relativna atomska masa	10,81
Valenca	+3
Izotopi	^{10}B (19,78%); ^{11}B (80,22%)
Geohemijska klasifikacija	Litofilni element
Rasprostranjenost u prirodi (ppm)⁴	
Kontinentalna kora	10
Graniti	10
Kvarcdioriti	9
Bazalti	5
Ultramafiti	2
Peščari	35
Glinci	100
Karbonatne stene	20
Dubokomorske gline	230
Morska voda	4,5
Rečna voda	0,01
Podzemna voda (pijaća)	0,05–1,0

Bor je jedini nemetal u IIIA grupi periodnog sistema elemenata, a pokazuje dosta sličnosti sa svojim susedima, ugljenikom i silicijumom (sličnost sa silicijumom je najviše izražena u građenju jedinjenja sa kiseonikom) (Nešić, Marinković i Kostić-Pulek 2001, Hitchon 1999). Bor je zapravo miks svoja dva stabilna izotopa: ^{10}B (19,8%) i ^{11}B (80,2%) (WHO 2003). U prirodi se javlja u oksidacionom stanju +3. Ima tendenciju da formira stabilne kovalentne veze sa elementima kao što je kiseonik, u trougaonom (BO_3^{3-}) ili tetraedarskom (BO_4^{5-}) rasporedu. Tetraedarski raspoređeni oblici su najčešći u silikatnim mineralima (Aggarwal 1999). Bor ima nekoliko alotropskih modifikacija, pri čemu se najčešće javlja amorfni bor – tamni prah, koji ne reaguje sa kiseonikom, vodom, kiselinama, ni sa bazama (WHO 2003, Aggarwal 1999).

⁴ (Hitchon 1999)

2.2.1. Geohemija bora

Među najranijim istraživanjima rasprostranjenosti bora u litosferi jeste studija koju su 1932. godine objavili Goldšmit i Peters i u njoj se navodi da je ovaj element znatno zastupljeniji u sedimentnim (300 ppm), nego u magmatskim stenama (3 ppm). Velike varijacije u sadržaju bora u različitim tipovima stena su posledica sledećih njegovih karakteristika: izražene separacije bora u magmatskim rastopima, njegove velike mobilnosti u vodenim rastvorima, kao i naglašenog afiniteta ovog elementa prema glinovitim mineralima (Aggarwal 1999).

Bor je element karakterističan za kasne faze kristalizacije magme, pa se u najvećem broju slučajeva minerali bora ne obrazuju pre pegmatitske ili hidrotermalne faze (Rankama and Sahama 1950). Naime, bor se odlikuje relativno niskim partitionim koeficijentom, pa se u maloj meri ugrađuje u strukturu silikatnih minerala koji se formiraju u glavnoj fazi kristalizacije. Kao posledica toga, on se koncentriše u ostatku magmatskog rastopa, koji preostaje nakon kristalizacije minerala u magmatskom stadijumu. To potvrđuju relativno niske koncentracije bora u bazaltima (0,1–6 ppm), naspram koncentracija ovog elementa u stenama nastalim u kasnijim fazama procesa kristalizacije, npr. granitima (85 ppm) (Aggarwal 1999). Još jedan od razloga povišenih koncentracija bora u granitima jeste činjenica da S-graniti mogu nastati stapanjem sedimentnog materijala bogatog borom (Aggarwal 1999, Đorđević, Đorđević i Milovanović 1990). Tokom glavne faze kristalizacije magme, međutim, neki minerali (npr. biotit i amfiboli, koji sadrže hidroksilne grupe u svojoj strukturi) ipak vezuju manje količine bora (Matthess 1982). Tako se bor javlja i u pojedinim bazičnim stenama, kao što je gabro (Rankama and Sahama 1950). Relativno velike količine bora mogu se naći u serpentinitima, stenama nastalim autometamorfizmom preobražajem peridotita. Smatra se da je bor u ovim stenama poreklom iz vode koja je primarno bila prisutna u peridotitima i koja je reagovala sa olivinom stvarajući serpentin. Naime, bor se ne vezuje za frakcije siromašne silicijumom, koje grade peridotite, već ulazi u sastav serpentina naknadno, u procesu autometamorfizma (Đorđević, Đorđević i Milovanović 1990, Rankama and Sahama 1950).

Krajnji ostaci magmatskog rastopa, obogaćeni borom, često formiraju pegmatite, koji mogu da sadrže i do 1360 ppm ovog elementa, koncentrisanog u turmalinu (sadržaj B i do 4%) (Aggarwal 1999). Turmalin je najznačajniji i najzastupljeniji mineral bora. Po hemijskom sastavu je složeni hidratizirani boroalumosilikat, pri čemu je najzastupljeniji crni, gvožđem obogaćeni varijetet – šerl (Babič 2003). Kristališe na niskim temperaturama, u pneumatolitsko-hidrotermalnoj i hidrotermalnoj fazi. Veoma je otporan na fizičko-hemijsko raspadanje. Bazične stene ga ne sadrže, ali se zato nalazi u granitima (turmalinski graniti), koji predstavljaju krajnji produkt glavne faze kristalizacije magme. Turmalin je jedan od najistaknutijih sastojaka pegmatita. Prisustvo ovog minerala u hidrotermalnim naslagama i kvarcnim žicama predstavlja dokaz izražene mobilnosti bora, koji lako migrira daleko od mesta nastanka (Babič 2003, Hitchon 1999, Rankama and Sahama 1950).

Bor se, osim u turmalinu, javlja kao sastojak u brojnim borosilikatima ili kao primesa u raznim silikatnim mineralima. Aksinit ($4,5\text{--}6,5\%$ B_2O_3) i datolit ($20\text{--}22\%$ B_2O_3) nalaze se uglavnom u bazičnim stenama, kao što su bazalti i dijabazi. Ovi minerali su, međutim, znatno ređi i imaju manji geohemijski značaj u odnosu na turmalin. Datolit i danburgit su pravi borosilikati, u kojima bor formira BO_4 tetraedre u okviru kristalne rešetke sačinjene od SiO_4 tetraedara, to jest, bor zamenjuje silicijum u strukturi ovih minerala (Rankama and Sahama 1950). Značajno je spomenuti i litijumski borosilikat jadarit, $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$, koji je 2006. godine otkriven u Jadarskoj oblasti, u Srbiji (Whitfield 2007).

Sadržaj bora u sedimentnim stenama delimično je u vezi sa količinom i vrstom prisutnih glinovitih minerala. Ilit, smektit, montmorijonit i dr. vezuju bor iz vode, tako što ga površinski adsorbuju, ali takođe i ugrađuju u svoju strukturu, tj. apsorbuju. Morski sedimenti sadrže više bora nego rečni i jezerski sedimenti, zbog povišenog sadržaja ovog elementa u morskoj vodi (Aggarwal 1999). Kao posledica toga javljaju se povišeni sadržaji bora u glincima i dubokomorskim glinama (Hitchon 1999). Matthes (1982) navodi podatke o koncentraciji bora u pešćarima (90 mg/kg) i argilošistima (194 mg/kg) i objašnjava ove povišene vrednosti činjenicom da je turmalin, sadržan u ovim stenama, izuzetno otporan na površinsko raspadanje. Međutim, treba imati u vidu podatak da se

adsorpcija bora vrši samo na temperaturama do 40 °C, a da na višim temperaturama (>150 °C) može doći do njegovog oslobađanja iz glinovitih minerala, to jest stena. Kao posledica toga, bor se stalno oslobađa iz stena u hidrogeotermalnim sistemima (Aggarwal 1999).

Tokom metamorfizma sedimentnih stena, veliki deo adsorbovanog bora se oslobađa zajedno sa vodom, a sa intenziviranjem procesa metamorfizma, oslobađa se i apsorbovani, tj. strukturno vezani bor. Usled toga, metamorfisani sedimenti imaju najčešće veoma niske sadržaje bora (Aggarwal 1999).

Značajne količine bora prisutne su u evaporatima različitog porekla: evaporatima nataloženim u zatvorenim basenima, morskim evaporatima kao i u evaporatima genetski vezanim za vulkansku aktivnost (Rankama and Sahama 1950). Baseni mnogih jezera širom sveta, kao i pustinjske plaje, sadrže ekonomski značajne naslage minerala bora. Poznata su ležišta borata u jugoistočnoj Kaliforniji, Nevadi i Oregonu, kao i u Turskoj, a ovo su ujedno i najveći proizvođači minerala bora u svetu (Tabela 2.4). U njima se naročito ističu minerali kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (EPA 2008, Aggarwal 1999). Minerali bora istaloženi u zatvorenim basenima najčešće su kalcijumski borati, usled njihove male rastvorljivosti. Pošto su značajne količine bora prisutne u morskoj vodi, minerali bora se javljaju i u morskim evaporatima. Za razliku od kopnenih evaporata, ovde su dominantni magnezijumski borati, jer je u morskoj vodi magnezijum prisutniji od kalcijuma (Rankama and Sahama 1950).

Bor se taloži i u obliku ortoborne kiseline ($\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{B}(\text{OH})_3$) u okolini centara vulkanske aktivnosti. Takvih naslaga ima u Toskani, u Italiji, gde su fumarole, u oblasti ugašenih vulkana, izvor taloženja ortoborne kiseline (Aggarwal 1999, Rankama and Sahama 1950).

Tabela 2.4. Ekonomski značajni minerali bora (Aggarwal 1999).

Mineral		Hemijski sastav	% B ₂ O ₃	Lokacije
Na-borati	Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36,5	Boron, Kalifornija (SAD); Tinkalaju, Argentina; Kirka, Turska
	Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51,0	Kern, Kalifornija (SAD)
Na-Ca-borati	Uleksit	NaCaB ₅ O ₉ ·8H ₂ O	43,0	Južna Amerika
Ca-borati	Priceit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ ·7H ₂ O	49,8	Bigadik, Turska
	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50,8	Turska; Dolina Smrti, SAD
Ostali borati	Sasolit	B(OH) ₃	56,4	Lardarelo, Italija
	Ašarit	MgBO ₂ (OH)	41,4	Rusija

2.2.2. Biogeochemija bora

Bor je esencijalan element za rast biljaka (EPA 2008). Neophodan je za proces razvoja viših biljaka. Iz tog razloga se đubriva obogaćena boratima dodaju zemljištu sa niskim prirodnim sadržajem bora. Međutim, bor može imati i štetno dejstvo, s obzirom na to da pojedine biljke imaju veoma nisku toleranciju prema ovom elementu. Zato je važno da koncentracija bora u vodi za navodnjavanje ne bude veća od 1 mg/l (Weinthal, et al. 2005). Naime, pojedine biljke imaju naglašenu sposobnost vezivanja bora iz zemljišta, čak i ako su njegove koncentracije u zemljištu male. Pri tome, treba imati u vidu da su zemljišta u blizini mora i okeana između deset i čak pedeset puta bogatija borom nego zemljišta u okviru kopna. Bor je takođe koncentrisan i u raznim vrstama uglja (i do 3100 g/t B), a sadrže ga i morske alge (Rankama and Sahama 1950).

Bor je prisutan i u životinjskom organizmu. Određeni koralni sadrže i do 310 g/t B u svom karbonatnom skeletu, a silikatni suđeri čak i do 1550 g/t B. Kod kičmenjaka je sadržaj bora znatno niži, pri čemu su velike doze ovog elementa toksične (Rankama and Sahama 1950).

Podaci o visokim koncentracijama bora u naftnim vodama ukazuju na njegovo organsko poreklo. Morski organizmi akumuliraju bor u svojim ljušturicama, koji se, prilikom njihovog raspadanja, vraća nazad u okolnu sredinu, što znači da su ovi organizmi aktivni učesnici ciklusa bora u prirodi (Rankama and Sahama 1950).

Postoje podaci koji ukazuju na to da je bor esencijalni mikroelement za ljude. Američki Institut za medicinu (Nacionalna akademija nauka, SAD) svrstao je bor u mikroelemente *potencijalno* esencijalne za ljudski organizam. Studije koje su proučavale efekte nedostatka bora kod ljudi i životinja, pokazale su da smanjeni unos bora ima uticaja na ćelijske funkcije i na metabolizam drugih nutrijenata. Bor može da reaguje sa vitaminom D i kalcijumom, da utiče na metabolizam estrogena, kao i na kognitivne funkcije (EPA 2008). Istraživanja Svetske zdravstvene organizacije (WHO 2003) ukazuju na to da je bor dinamični mikroelement, koji može da određuje način na koji se u organizmu iskorišćavaju brojne supstance, između ostalih, bakar, magnezijum, azot, glukoza, trigliceridi itd.

Načini unošenja bora u organizam su sledeći: putem vazduha, pijaće vode, hrane, kao i kroz različite kozmetičke i druge proizvode za svakodnevnu upotrebu (EPA 2008, WHO 2003).

Bor se oslobađa u **vazduh** putem isparavanja sa površine mora i okeana, kroz vulkanske emanacije, kao posledica rudarske aktivnosti, rada termoelektrana, proizvodnje stakla i keramike itd. Međutim, u najvećem broju slučajeva bor nije prisutan u atmosferi u značajnijim koncentracijama (WHO 2003).

Prirodni sadržaj bora u podzemnim i površinskim **vodama** je najčešće mali. Prosečne vrednosti u površinskim vodama, u evropskim zemljama, u najvećem broju slučajeva ne prelaze 0,6 mg/l B, vrednosti u Japanu su ispod 0,01 mg/l B, dok površinske vode u južnoj Africi uglavnom sadrže manje od 0,3 mg/l B. Većina prosečnih koncentracija zabeleženih u SAD i Kanadi ne prelazi 0,4 mg/l B (WHO 2003).

Prosečan dnevni unos bora putem **ishrane**, kod odraslih osoba, procenjuje se na oko 1,2 mg/dan (Anderson, Cunningham and Lindstrom 1994) i za većinu ljudi, to je glavni način unošenja bora u organizam. Veće koncentracije bora nalaze se u sledećim namirnicama: voću, povrću, različitim mahunarkama, nekim žitaricama, orašastim plodovima i sl. (EPA 2008), dok su mlečni proizvodi, riba, meso i većina žitarica relativno siromašni borom (WHO 2003). Pojedine namirnice sa izuzetno visokim

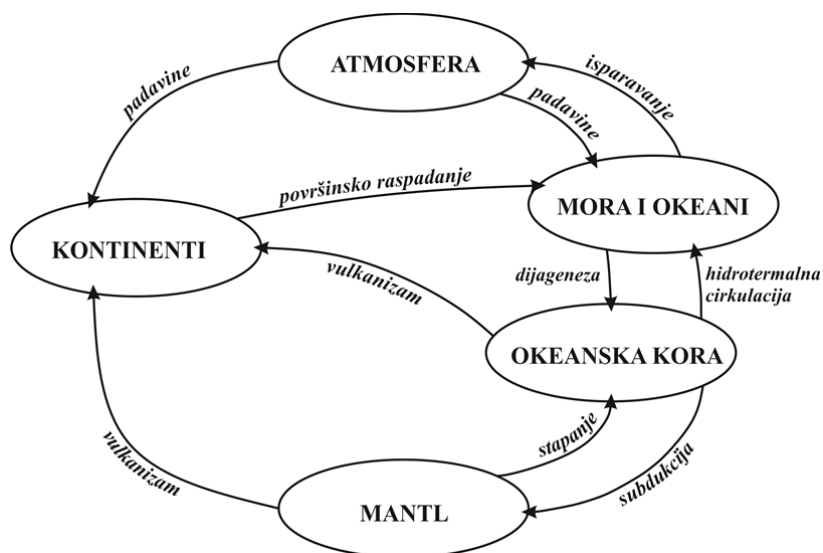
koncentracijama bora, kao što su suvo stono vino (0,42 mg B po čaši) ili avokado (1,11 mg B po porciji), mogu značajno da povećaju dnevni unos bora (Anderson, Cunningham and Lindstrom 1994).

U ostale izvore unošenja bora u organizam spadaju mnogi **kozmetički preparati**: šamponi, sapuni, kupke, deterdženti, dezodoransi i drugo, ali je apsorpcija bora putem kože, iz ovih preparata najčešće vrlo niska (EPA 2008).

Sumarno, procenjuje se da je unos bora putem vazduha i kozmetičkih preparata praktično zanemarljiv, dok se vodom za piće u proseku unosi između 0,1 i 0,3 mg/l, a hranom oko 1,2 mg/dan bora. Sabiranjem navedenih vrednosti dobija se ukupni dnevni unos bora u organizam, koji se kreće u intervalu 1,5–2 mg (WHO 2003).

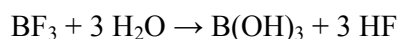
2.2.3. Ciklus bora u prirodi

Postoji velika varijabilnost u koncentracijama bora, kao i u intenzitetu protoka ovog mikroelementa, između različitih delova Zemljinog omotača (Aggarwal 1999). Hidrogeohemijski ciklus bora u prirodi prikazan je na Slici 2.4.



Slika 2.4. Hidrogeohemijski ciklus bora u prirodi (modifikovano prema: Aggarwal 1999).

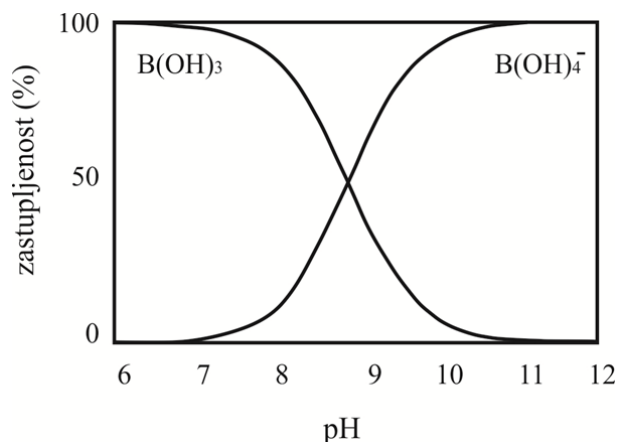
Tokom kristalizacije magme deo bora se ugrađuje u magmatske stene, a drugi deo se oslobađa u vidu vulkanskih emanacija, koje su izuzetno bogate ovim elementom. Pri povišenim temperaturama bor prelazi iz magme direktno u atmosferu, dok ga pri nižim temperaturama hidrotermalni rastvori transportuju do hidrosfere (Rankama and Sahama 1950). Sublimacijom vulkanskih gasova stvaraju se naslage ortoborne kiseline (sasolit, $B(OH)_3$) i različitih borata, u okolini vulkanskih kratera i fumarola. Naime, ortoborna kiselina je lakoisparljiva, već pri 100 °C, ali se smatra da je bor prvobitno prisutan u vulkanskim gasovima u obliku BCl_3 i BF_3 , koji su veoma lakoisparljivi. Oni reaguju sa vodenom parom i grade $B(OH)_3$ (Aggarwal 1999, Rankama and Sahama 1950):



Sadržaj bora u atmosferi je, generalno posmatrano, mali. Pored vulkanske aktivnosti, izvor bora u atmosferi su još i: isparavanje sa površine mora i okeana, sagorevanje uglja u termoelektranama, primena različitih hemikalija u poljoprivredi i sl. Najveći deo bora prisutnog u troposferi je u gasovitom stanju (97%), a ostatak čini bor u obliku čestica. Koncentracija bora u kišnici može dosta da varira, u zavisnosti od lokacije, a zavisi od sadržaja morskih aerosola (EPA 2008, WHO 2003, Aggarwal 1999).

Prilikom hemijskog raspadanja stena, bor prelazi u rastvor u obliku ortoborne kiseline i rastvorljivih borata, da bi, na kraju, bio transportovan do mora. Kao posledica mehaničkog raspadanja stena, bor se taloži u sedimentima, sačinjenim prvenstveno od minerala otpornih na površinsko raspadanje, kao što je turmalin. Zemljišta formirana raspadanjem magmatskih stena sadrže znatno niže koncentracije bora (do 3 g/t B) u odnosu na zemljišta formirana u aridnim predelima ili raspadanjem marinskih sedimenata (i do 31 g/t B) (EPA 2008, Rankama and Sahama 1950).

Bor je u morskoj vodi prisutan u dva hidratizovana oblika: trougaonom $B(OH)_3$ i tetragonalnom $B(OH)_4^-$. U kom će odnosu ova dva oblika biti prisutna u morskoj vodi zavisi od njene pH vrednosti (Slika 2.5).



Slika 2.5. Procentualna zastupljenost hidratiranih oblika bora u morskoj vodi (Aggarwal 1999).

Prosečna koncentracija bora u morima i okeanima iznosi 4,5 ppm. Za bor je karakteristično to da se intenzivno adsorbuje na sekundarnim mineralima (npr. glinovitim mineralima), što donekle umanjuje njegov sadržaj u morskoj vodi. Kao posledica pomenute adsorpcije, morska voda je izvor praktično kompletne količine bora prisutnog u izmenjenoj okeanskoj kori, kao i većeg dela bora u području ostrvskih lukova (Aggarwal 1999).

Jedna od karakteristika ciklusa bora u prirodi jeste njegov prelazak iz litosfere u biosferu, gde se koncentriše, da bi se kasnije, prilikom raspadanja organizama, oslobađao u hidrosferu. Uopšte, u hidrogeohemijskom ciklusu bora, hidrosfera zauzima centralno mesto (Rankama and Sahama 1950).

2.2.4. Hidrogeohemija bora

Sadržaj bora u površinskim i podzemnim vodama uglavnom je mali. Površinske vode mogu da sadrže značajno povišene koncentracije bora u slučaju kontaminacije otpadnim vodama, s obzirom da bor ulazi u sastav mnogih kozmetičkih sredstava i preparata za domaćinstvo (WHO 2003). Morska voda sadrži u proseku 4,5 mg/l B.

Ovaj mikroelement je prirodno prisutan u podzemnim vodama prvenstveno kao rezultat izluživanja iz stena i zemljišta koji sadrže borate i borosilikate (WHO 2003). Pri tom su povišene koncentracije bora karakteristične za: termalne vode u oblastima vulkanske aktivnosti, podzemne vode genetski vezane za ležišta evaporata, podzemne vode poreklom iz serpentinita, naftne vode (rasole) i sl. U literaturi se mogu naći brojni primeri ovakvih voda. Matthes (1982) navodi podatak o termalnoj vodi na Obali sumpora, u Okrugu Lejk, u Kaliforniji, koja sadrži 660 mg/l bora, a Hitchon (1999) daje primer podzemne vode u geotermalnom području Oku-ajzu, u Fukušimi, u Japanu, sa 155 mg/l bora. Borom su obogaćene i podzemne vode poreklom iz serpentinita, u Vilbur Springu (293 mg/l bora) i Salt Springu (200 mg/l bora), obe u Kaliforniji (Hitchon 1999), kao i naftne vode, tj. rasoli, u blizini grada Išimbaj, u Rusiji, sa 234 mg/l bora (Matthes 1982).

Medijana koncentracija bora u površinskim vodama u Evropi iznosi 15,6 $\mu\text{g/l}$, dok je medijana za flaširane vode koje se proizvode u evropskim zemljama 39,2 $\mu\text{g/l}$ (Reimann and Birke 2010). Na karti koncentracija bora u evropskim flaširanim vodama, jasno je izražen istočno–zapadni gradijent koncentracija, to jest, uzorci voda proizvedenih u istočnoj Evropi sadrže znatno više bora od onih iz zapadne Evrope. Ovo je suprotno od očekivanog – s obzirom na povišene koncentracije bora u morskoj vodi, moglo bi se pretpostaviti da će veći sadržaji bora biti u priobalnom području, a ne duboko u kopnu. Reimann i Birke, autori „Geohemije evropskih flaširanih voda“ (2010) navode dva moguća objašnjenja: 1) tradicionalna sklonost žitelja istočnoevropskih zemalja prema jačim, mineralizovanim vodama, što je, dakle, stvar ukusa; 2) geološka građa, to jest prisustvo dubokih sedimentacionih basena u ovom području. Naravno, oba navedena faktora mogu biti istovremeno tačna. Najviša zabeležena vrednost koncentracije bora navedena u pomenutoj publikaciji iznosi 120 mg/l, a registrovana je u Slovačkoj. Sve koncentracije veće od 10 mg/l bora konstatovane su u bunarima u istočnoj Evropi. Na karti koncentracija bora u evropskim flaširanim vodama zapaža se još i niz visokih sadržaja bora duž Karpata i Dinarida (Reimann and Birke 2010).

2.2.4.1. Razlaganje minerala bora

Prilikom procesa površinskog raspadanja, borati podležu rastvaranju i hidrolizi (Крайнов 1973). U vodi je dobro rastvorljivo svega nekoliko borata alkalnih metala (boraks, kernit, uleksit), dok su borati zemnoalkalnih metala slabo rastvorljivi ili nerastvorljivi u hladnoj vodi (Перельман 1972). Iz tog razloga borati kalcijuma i magnezijuma predstavljaju limitirajući faktor, kada je u pitanju koncentracija bora u podzemnim vodama, pa su otuda te koncentracije u većini podzemnih voda male. Obrnuto, sadržaj bora može biti značajno povišen u uslovima niskih koncentracija zemnoalkalnih metala. Ovo je slučaj sa pojedinim slanim jezerima, koja su praktično bez kalcijuma i magnezijuma, kao što je jezero Magadi, u Keniji, gde je koncentracija bora čak 118 mg/l (ukupna mineralizacija: 420 g/l) (Hitchon 1999).

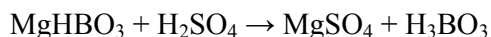
Rastvorljivost većine borata raste sa porastom temperature, što važi i za ortobornu kiselinu, pa je zbog toga migracija bora najintenzivnija u termalnim vodama (Перельман 1972).

Hemijski sastav vode ima značajan uticaj na rastvorljivost borata, prvenstveno prisustvo NaCl i MgSO₄. Naime, u prisustvu NaCl, rastvaranje većine borata se intenzivira, pri sadržaju od 10–20% NaCl njihova rastvorljivost dostiže maksimum, a zatim se naglo snižava. Takođe, primećeno je da je rastvorljivost pojedinih borata manja u rastvoru gipsa, nego u čistoj vodi (Крайнов 1973).

Borati predstavljaju soli slabe ortoborne kiseline, koju jače kiseline, uključujući tu i ugljenu kiselinu, mogu potisnuti iz njenih jedinjenja. Iz tog razloga su mnogi borati u interakciji sa podzemnim vodama relativno nestabilni. Transformacija jednog od najčešćih borata, minerala ašarita (MgHBO₃), prilikom dejstva podzemnih voda na stene halogeno-sedimentnih ležišta, može se opisati sledećom reakcijom (Крайнов 1973):



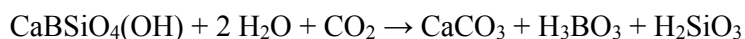
Rezultat prikazanog preobražaja ašarita jeste kalcijum-karbonat, pri čemu u podzemnu vodu prelazi ortoborna kiselina. Ašarit takođe podleže i procesu sumporokiselinskog razlaganja, prema sledećoj reakciji (Крайнов 1973):



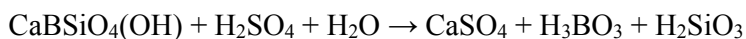
Jedna od glavnih karakteristika procesa preobražaja borata jeste njegova stupnjevitost, tj. odvijanje procesa u nekoliko faza. Primera radi, mineral kaliborit ($\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) pod dejstvom podzemnih voda prelazi u uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) i ašarit (MgHBO_3), uz oslobađanje ortoborne kiseline. Dalje uleksit, pod dejstvom kalcijumskih voda, prelazi u kalcijumske borate (kolemanit i dr.) i kalcijum-karbonat, dok se ašarit razlaže po gore prikazanoj šemi ili takođe biva zamenjen kalcijumskim boratima. Na ovaj način se složeniji borati transformišu i prelaze u prostije borate, koji su stabilniji u datim hidrohemijskim uslovima, ali sadrže sve manji udeo bora (Крайнов 1973).

Prilikom dejstva podzemnih voda na određene borosilikate (naročito datolit) dolazi do intenzivnog prelaska bora iz stena u vodu. Pošto se borosilikati, kao hidrotermalni minerali, često u stenama javljaju zajedno sa sulfidima, u uslovima površinskog raspadanja oni podležu ugljokiselinskom i sumporokiselinskom razlaganju (Крайнов 1973):

- ugljokiselinsko razlaganje:



- sumporokiselinsko razlaganje:



Redosled najzastupljenijih borosilikata i boroalumosilikata, na osnovu njihove podložnosti površinskom raspadanju, jeste sledeći: datolit – danburgit – aksinit – turmalin, pri čemu je datolit najpodložniji raspadanju. Rastvorljivost svakog od navedenih minerala se uvećava u kiselim rastvorima. Ipak, većina boroalumosilikata se teško razlaže u vodi. Prelazak bora iz aksinita u podzemnu vodu odvija se samo u kiseloj sredini, pri $\text{pH} < 4,2$, a turmalin se u malomineralizovanoj vodi, pri neutralnim pH vrednostima, uopšte ne razlaže (Крайнов 1973).

2.2.4.2. *Oblici migracije bora u podzemnim vodama*

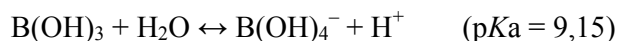
Literaturni podaci ukazuju na to da se bor u podzemnim vodama najčešće javlja u obliku neke od bornih kiselina i njihovih anjona, ali je u određenim uslovima moguće formiranje i kompleksnih jedinjenja bora, u prvom redu sa fluorom i organskim jedinjenjima. Oblici migracije bora zavise od pH vrednosti sredine, temperature, koncentracija različitih katjona itd. (Крайнов 1973).

Ukoliko su koncentracije bora u podzemnim vodama niske, njegova migracija se odvija prvenstveno u obliku molekula ortoborne kiseline i njenih anjona. Ortoborna kiselina (H_3BO_3) predstavlja jedan od proizvoda razlaganja mnogih minerala bora, ali istovremeno i polazno jedinjenje za njihovo formiranje. Rastvorljivost ortoborne kiseline u vodi data je u Tabeli 2.5. Kao i za borate, i za bornu kiselinu je karakteristično da joj se rastvorljivost znatno povećava pri porastu temperature.

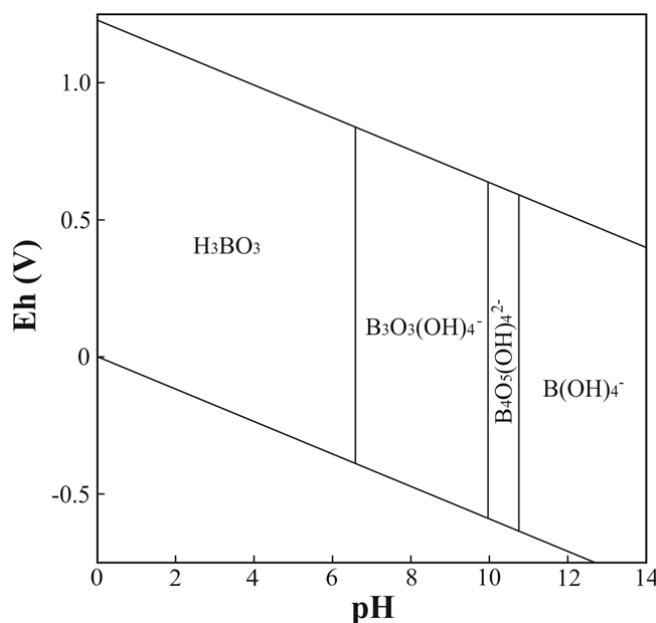
Tabela 2.5. Rastvorljivost ortoborne kiseline u vodi (EPA 2008).

Temperatura (°C)	0	10	20	30	70	100
Rastvorljivost (%)	2,52	3,49	4,72	6,23	15,75	27,53

Ortoborna kiselina se u prirodi javlja i u čvrstom agregatnom stanju, u obliku minerala sasolina, kao i u gasovitom stanju, u vulkanskim gasovima, zajedno sa vodenom parom (Nešić, Marinković i Kostić-Pulek 2001). Radi se o veoma slaboj kiselini ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3$; $pK_a = 9,15$)⁵, pa je u podzemnim vodama, pri maloj mineralizaciji i $pH < 7$, dominantan njen nedisosovani oblik (WHO 2003). Disocijacija ortoborne kiseline se u značajnijoj meri odvija tek pri pH vrednostima većim od 9,24 (Hitchon 1999) i tom prilikom se formira tetrahidroksiboratni anjon (WHO 2003, Крайнов 1973):



Smatra se da je anjon B(OH)_4^- dominantan u vodenim rastvorima pri $pH > 10$. U intervalu pH vrednosti od 6 do 11, u mineralnim vodama, pri većim koncentracijama bora, formiraju se dobro rastvorljivi joni poliborata, kao što su: $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-$, BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (Slika 2.6) (WHO 2003, Matthes 1982, Крайнов 1973).

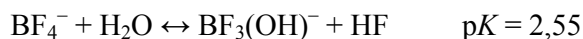


Slika 2.6. Eh-pH dijagram za sistem B–O–H (25°C, 1 bar), modifikovano prema: Hitchon 1999.

⁵ K_a – konstanta disocijacije kiseline; pK_a – logaritmovana vrednost konstante disocijacije kiseline. Slabe kiseline: $-2 < pK_a < 12$; jake kiseline: $pK_a < -2$.

Polimerizacija je karakteristična za kiseline bora (Крайнов 1973). Prilikom zagrevanja iznad 170 °C, ortoborna kiselina gubi vodu prelazeći u metabornu kiselinu (HBO₂), pri čemu je njena dehidratacija praćena kondenzacijom, pa je stoga metaborna kiselina polimerizovano jedinjenje (Nešić, Marinković i Kostić-Pulek 2001). Javlja se u nedisosovanom obliku, u mineralnim vodama (Matthess 1982). Pri zagrevanju metaborne kiseline iznad 300 °C, dešava se dalja dehidratacija i nastaje tetraborna kiselina (H₂B₄O₇), koja se u prirodi javlja u baznim vodama, pri visokim koncentracijama bora (Крайнов 1973).

Među kompleksnim jedinjenjima koje formira bor najznačajnija su ona sa fluorom, među kojima su: BF₄⁻, BF₃(OH)⁻, BF₂(OH). Obrazovanje kompleksnog anjona BF₄⁻ karakteristično je za kisele vode, pri čemu, pri povećanju pH, pomenuti anjon podleže hidrolizi (Крайнов 1973):



2.2.4.3. Taloženje bora iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)

Taloženje bora iz podzemnih voda može biti posledica nekog od sledećih procesa: a) koncentrovanja ovog mikroelementa u podzemnim vodama; b) uzajamnog dejstva boronosnih podzemnih voda sa drugim vodama i okolnim stenama, koje sadrže određene komponente koje izazivaju taloženje bora; c) sorpcije i izomorfne izmene, prilikom obrazovanja određenih minerala, pri površinskom raspadanju; d) promene temperaturnih uslova itd. (Крайнов 1973).

Taloženje bora usled njegovog koncentrovanja u visokomineralizovanim prirodnim vodama dešava se u morskim lagunama i u jezerima, koje prihranjuju boronosne podzemne vode ili su u kontaktu sa produktima vulkanskih emanacija u područjima kvartarnog vulkanizma (jezera Toskane, južnoameričkih Kordiljera itd.). Do porasta mineralizacije u pomenutim uslovima dolazi zbog intenzivnog isparavanja u uslovima aridne klime, ali i zbog uticaja vrelih gasova iz fumarola (što je slučaj sa jezerima u Toskani). Kao rezultat ovog procesa talože se sasolin, boraks, uleksit i drugi minerali. Red veličina koncentracija bora u vodi, potrebnih da bi do istaložavanja uopšte i došlo, dat je u Tabeli 2.6. Navedeni podaci su u skladu sa hemijskim analizama voda iz kojih se talože borati na različitim lokacijama u Turskoj, Iranu, Italiji itd. (Крайнов 1973).

Tabela 2.6. Red veličina koncentracija bora u vodi, potrebnih za taloženje nekih borata (modifikovano prema: Крайнов 1973).

Mineral	Rastvorljivost u vodi (na 10°C, u g/kg)	Količina bora u vodi, neophodna za taloženje borata (g/l)
Sasolin	36	10^0-10^1
Boraks	16	$10^{-1}-10^0$
Uleksit	2-4	10^{-1}

Koncentrovanje bora u podzemnim vodama u zoni aeracije takođe dovodi do taloženja borata. U područjima sa suvom klimom, pri plitkom zaleganju podzemnih voda (manje od 2-3 m), pored CaSO_4 i NaCl , u zemljištu se talože i borati, prvenstveno natrijumski i natrijumsko-kalijumski. Ovakva zemljišta se sreću u Iraku, Kazahstanu itd. (Крайнов 1973).

Još jedan od procesa koji dovode do taloženja bora jeste mešanje boronosnih podzemnih voda sa vodama koje sadrže određene katjone, koji dovode do istaložavanja bora. Npr. u slučaju dospevanja voda, sa visokim koncentracijama bora, u basen u kome je u toku taloženje gipsa, dolazi do formiranja hidroboracita ($\text{CaMgB}_6\text{O}_8(\text{OH})_6 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$). Ako boronosne podzemne vode dospevaju u basen, u kome se vrši taloženje halita, pored hidroboracita, obrazovaće se i boracit ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$). Kao proizvod reakcija izomorfne izmene, u rastvorima zasićenim CaSO_4 , a koji sadrže i stroncijum, obrazuje se stroncijumski borat – kurgantait ($\text{CaSrB}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Горбов 1976, Крайнов 1973).

Značajnu ulogu u taloženju bora imaju procesi međusobne interakcije boronosnih podzemnih voda i okolnih stena. Tako se pri dejstvu boronosnih voda na gips i kalcit obrazuju kalcijumski borati različitog stepena složenosti (kolemanit i dr.). Termalne boronosne vode u kontaktu sa tufogenim stenama obrazuju sirlezit ($\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$). Prilikom cirkulacije boronosnih podzemnih voda kroz pukotinsku sredinu, koju grade stene sa povišenim sadržajem fosfora (0,1–0,3% P_2O_5), izdvaja se fosforni borat – luneburgit ($\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{OH})_6(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Крайнов 1973).

Važan proces izdvajanja bora iz podzemnih voda predstavlja njegova sorpcija na glinama i hidroksidima gvožđa, mangana i magnezijuma. Ustanovljeno je da se najintenzivnija sorpcija bora hidroksidima gvožđa, pri koncentracijama 4–20 mg/l bora u vodi, odvija u intervalu pH 4–7, pri čemu se intenzitet sorpcije značajno snižava u prisustvu jona sulfata (Александров, Барсуков и Щербина 1968).

Na pojedinim mestima isticanja ugljikiselih termalnih voda, koje sadrže povišene koncentracije bora, konstatovano je istaložavanje ovog mikroelementa u travertinima, koji se formiraju oko izvora. Brzo hlađenje boronosnih podzemnih voda, prilikom njihovog dospevanja na površinu, rezultuje snižavanjem rastvorljivosti borata i taloženjem bora (Крайнов 1973).

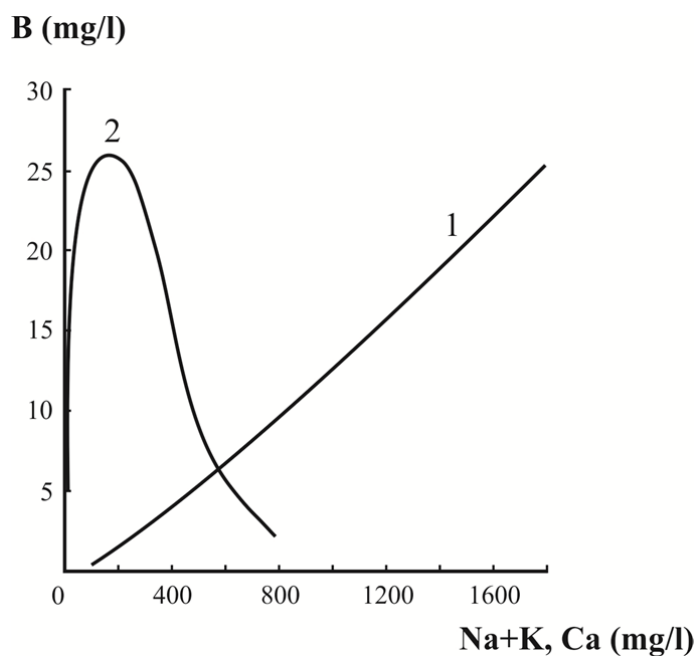
2.2.4.4. Faktori formiranja boronosnih voda⁶

Litologija izdani je od jedan od ključnih faktora formiranja podzemnih voda obogaćenih borom. Najveće koncentracije ovog mikroelementa najčešće se sreću u ugljikiselim vodama, poreklom iz halogenih i peskovito-glinovitih stena. Naime, koncentracija bora u npr. glincima zavisi od zasoljenosti basena, u kome se odvijalo njihovo taloženje, ali i od frakcije glinovitih čestica. Glinci formirani u facijama laguna spadaju u najboronosnije. Pri tom, što su frakcije glinovitih čestica sitnije, to je veći njihov sadržaj bora: frakcije veličine $< 0,006$ mm i 0,006–0,015 mm sadrže i do 90% bora vezanog u

⁶ Specifičnosti formiranja boronosnih voda obrađene su na osnovu podataka i tumačenja datih u: „Геохимия бора в углекислых и термальных водах“, u knjizi: *Геохимия редких элементов в подземных водах*, С. Р. Крайнов, 1973, „Недра“, Москва, 192–205.

glinama. Iz tog razloga su najveći sadržaji bora karakteristični za ugljikisele vode sedimentnih stena fine granulacije, nastalih u zasoljenim basenima.

Za svaki hidrogeološki basen je karakteristično da se najvećim koncentracijama bora odlikuju visokomineralizovane vode vezane za najdublje vodonosne horizonte, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ i $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ sastava. Hidrodinamički uslovi formiranja ugljikiselih voda takođe utiču na njihovu boronosnost. Ustanovljeno je da se hidrogeološke strukture, u kojima se formiraju boronosne ugljikisele vode, odlikuju izuzetno sporom vodozamenom. U smislu hidrohemijske zonalnosti, karakteristične za hidrogeološke basene, uvećanje sadržaja natrijuma u podzemnim vodama doprinosi uvećanju sadržaja bora u njima. Obrnuto, sa porastom koncentracija kalcijuma (iznad 300–500 mg/l), boronosnost podzemnih voda naglo opada (Slika 2.7).



Slika 2.7. Zavisnost boronosnosti podzemnih voda od sadržaja natrijuma (1), odnosno, kalcijuma (2) u njima (modifikovano prema: Крайнов 1973).

Gasni sastav razmatranih ugljikiselih boronosnih voda vrlo je specifičan: pored ugljen-dioksida, one najčešće sadrže i različite ugljovodonike (metan i dr.), a ponekad i arsin (AsH_3). Ustanovljena je pozitivna korelacija između sadržaja metana i koncentracije bora u ugljikiselim vodama, genetski vezanih za debe naslage škriljaca.

Istraživanja boronosnosti ugljikiselih voda u različitim predelima rasprostranjenja kvartarnog magmatizma pokazala su da postoji nesumnjiva veza između povišenih sadržaja bora u podzemnim vodama i mladog magmatizma. Naime, nakupljanje bora u ugljikiselim vodama značajno se intenzivira u područjima skorije magmatske aktivnosti. Međutim, važno je naglasiti da je za formiranje ugljikiselih voda sa visokim sadržajima bora, pored uticaja kvartarnog i savremenog magmatizma, neophodno i prisustvo sedimentnih stena u izdani. Elis i Mahon (1966) navode primer područja savremenog magmatizma na Novom Zelandu, gde je koncentracija bora u termalnim vodama koje se formiraju u magmatskim stenama oko 50 mg/l. Ovo su male koncentracije bora u poređenju sa ugljikiselim termalnim vodama na lokaciji Nafa Springs (Novi Zeland), koje sadrže > 1200 mg/l bora, a genetski su vezane za kredne i paleogene pešcare, škriljce i karbonate. Zaključak je da pojave magmatizma same po sebi, tj. bez prisustva sedimentnih stena, ne dovode do formiranja visokih koncentracija bora u podzemnim vodama. Za nastanak ovakvih voda potrebna je kombinacija moćnih kompleksa sedimentnih stena, rasprostranjenih u okviru arteskih basena, sa manifestacijama mladog magmatizma.

Uloga magmatskih procesa u formiranju pomenutih voda jeste stvaranje takvih temperatura i pritisaka, koji pogoduju prelasku bora iz stena u podzemnu vodu. Pojave magmatizma značajno remete temperaturni režim Zemljine kore, pa se u novonastalim uslovima anomalnog geotermalnog režima intenzivira izluživanje bora. Tome doprinose i veće količine ugljen-dioksida termometamorfno porekla, koji je pratilac magmatskih procesa. Efekat ovako nastalih geotermalnih anomalija sporo jenjava, pa se i danas može detektovati uticaj toplote korenih delova efuziva mlađeg kvartara i intruziva mlađeg neogena, a takođe i dotok termometamorfno ugljen-dioksida i metana.

U ugljikiselim vodama koje se javljaju u područjima mladog magmatizma zapažena je parageneza bora, kalijuma i hlora. Nesumnjivo je da se najveće koncentracije bora u pomenutim vodama vezuju upravo za hloridne vode, ali je odnos bora i hlora u njima specifičan. Naime, u mineralnim vodama, sa porastom sadržaja hlora, odnos B/Cl se smanjuje, dok se u ugljikiselim vodama, u zonama mladog magmatizma, ovaj odnos naglo povećava. Odnos B/Cl u vulkanskim termalnim vodama dostiže vrednost i do 0,1 (Matthess 1982). Takođe, boronosne ugljikisele vode često sadrže i značajne koncentracije kalijuma. Odnos Na/K u takvim vodama ide i do 10 i manje.

Sumiranjem iznetih konstatacija o hidrogeohemiji ugljikiselih boronosnih voda, mogu se izdvojiti sledeći faktori, to jest procesi, koji dovode do njihovog formiranja:

1. povoljni uslovi sedimentacije, koji dovode do obogaćenja sedimentnih stena borom;
2. uticaj magmatskih procesa na formiranje ugljikiselih voda u okviru hidrogeoloških struktura, izgrađenih od pomenutih sedimentnih stena;
3. hidrogeohemijski i hidrodinamički uslovi, koji pogoduju uvećanju koncentracija bora u podzemnim vodama, u okviru datih hidrogeoloških struktura.

2.3. Litijum

Osnovne karakteristike	
Simbol	Li
Atomski broj	3
Relativna atomska masa	6,941
Valenca	+1
Izotopi	${}^6\text{Li}$ (7,42%); ${}^7\text{Li}$ (92,58%)
Geohemijska klasifikacija	Litofilni element
Rasprostranjenost u prirodi (ppm)⁷	
Kontinentalna kora	13
Graniti	40
Kvarcdioriti	24
Bazalti	16
Ultramafiti	0,5
Peščari	15
Glinci	66
Karbonatne stene	5
Dubokomorske gline	57
Morska voda	0,17
Rečna voda	0,003
Podzemna voda (pijaća)	0,01–0,5

Litijum se nalazi u IA grupi periodnog sistema elemenata i najlakši je metal u prirodi. Pokazuje dosta sličnosti sa ostalim alkalinim metalima, pri čemu im je glavna zajednička karakteristika prisustvo jednog valentnog elektrona u spoljašnjem sloju atoma, što ih čini veoma reaktivnim metalima. Ipak, ono što izdvaja litijum jeste mali radijus atoma, to jest Li^+ jona. Iz tog razloga litijum pokazuje veću sličnost sa magnezijumom, koji mu je bliži po veličini jonskog radijusa, pa njega često i zamenjuje u kristalnim rešetkama minerala (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Chen 1999).

⁷ (Hitchon 1999)

2.3.1. Geohemija litijuma

Litijum se koncentriše u kasnim fazama magmatskog procesa, naročito u granitnim stenama, u prvom redu pegmatitima. Ovaj mikroelement se u značajnijim koncentracijama javlja i u sijenitima i alkalnim sijenitima, ali u manjoj meri nego u granitima. Magmaški sulfidni minerali su u potpunosti bez litijuma (Hitchon 1999, Chen 1999, Đorđević, Đorđević i Milovanović 1990, Rankama and Sahama 1950). Ono po čemu se litijum razlikuje od ostalih alkalnih metala, jeste njegovo slabo učešće u strukturi feldspata. Alkalni feldspati i plagioklasi, formirani tokom glavne faze kristalizacije magme, najčešće ne sadrže litijum. Takođe, iako litijum često formira sopstvene minerale u pegmatitskoj fazi, ni u njoj se ne ugrađuje u feldspate. Generalno pravilo pojavljivanja litijuma u magmatskim stenama jeste da se ovaj metal retko javlja u svetlim, tj. salskim mineralima (feldspati, feldspatoidi), a da je znatno češći u tamnim komponentama, tzv. femskim mineralima (biotit, pirokseni i sl.). Čak i ako hemijski sastav magmatskog rastopa omogućava potencijalno formiranje litijumskog feldspata, umesto njega će kristalisati litijumski piroksen, spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), ili feldspatoid petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) (Babič 2003, Đorđević, Đorđević i Milovanović 1990, Rankama and Sahama 1950).

Slični jonski radijusi Li^+ , Fe^{2+} i Mg^{2+} omogućavaju litijumu da ulazi u kristalne rešetke magnezijumsko-gvoždevitih silikata. Kao posledica toga, tokom kristalizacije magme značajne količine litijuma ugrađuju se u kristalne rešetke amfibola i piroksena. U kiselim stenama veliki deo litijuma se nalazi u okviru biotita, muskovita i drugih alumosilikata, gde zamenjuje Al^{3+} (Перельман 1972). Međutim, sve pomenute izmene se uglavnom dešavaju pri relativno niskim temperaturama, pri kraju glavne faze kristalizacije magme. Zato su tamni magnezijumski minerali (u prvom redu liskuni), koji se javljaju u granitima, pegmatitima i grajzenima, najbogatiji litijumom (Rankama and Sahama 1950).

Bazične i ultrabazične stene su, generalno, siromašne litijumom, u poređenju sa kiselim stenama (Reimann and Birke 2010). Međutim, pošto litijum može da menja magnezijum u kristalnim rešetkama nekih silikata, veće koncentracije litijuma zabeležene su u spilitima (i do 200 ppm), u poređenju sa bazaltima (16 ppm) (Chen 1999).

Litijum se u pegmatitima često javlja u vidu sopstvenih minerala. Pored već spomenutog spodumena i petalita, tu su još i: lepidolit ($\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), cinvaldit ($\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), kriolitionit ($\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$), trifilit ($\text{LiFe}^{2+}(\text{PO}_4)$), litiofilit (LiMnPO_4), ambligonit ($(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$) i dr. Pegmatitski minerali ambligonit (8–10% Li_2O), spodumen (4,5–7,5% Li_2O) i lepidolit (3–10% Li_2O) značajni su industrijski izvori litijuma (Babič 2003, Rankama and Sahama 1950).

U morskoj sredini dolazi do sorpcije litijuma od strane glinovitih minerala, hidroksida magnezijuma i glaukonita. Zbog toga su glinci i rude gvožđa morskog porekla, kao i dubokomorske gline, obogaćeni ovim mikroelementom. Prilikom isparavanja morske vode u lagunama, litijum se ponaša analogno boru i bromu, tj. ostaje u rasolima koji nastaju usled isparavanja. Krajnji rezultat ovog procesa jeste formiranje evaporata (npr. halita), gde litijum, u manjim količinama, zamenjuje natrijum (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Перельман 1972). Litijum je sadržan i u litijumskom borosilikatu jadaritu, koji je 2006. godine otkriven u Jadarskoj oblasti u Srbiji (Whitfield 2007).

2.3.2. Biohemija litijuma

Procesima površinskog raspadanja stena, posredstvom površinskih i podzemnih voda, litijum dospeva u zemljište, odakle ga apsorbuju biljke i tako ovaj mikroelement ulazi u lanac ishrane (G. N. Schrauzer 2002). Koncentracije litijuma u zemljištu variraju u intervalu 7–200 mg/kg, pri čemu je veći deo litijuma vezan za glinovite frakcije, a nešto manji deo za organske frakcije zemljišta (Schrauzer and Klippel 1991, Bowen 1966). Esencijalnost litijuma za rast i razvoj biljaka nije u potpunosti dokazana, ali je zabeležen povoljan uticaj malih količina ovog mikroelementa na prinos i kvalitet proizvodnje

određenih gajenih biljaka: duvana, šećerne repe, paradajza, krompira i dr. (Перельман 1972). Litijum je u većim koncentracijama toksičan za biljke, a osetljivost pojedinih vrsta na ovaj mikroelement se razlikuje (G. N. Schrauzer 2002). Uopšteno posmatrano, biljke koje rastu na kiselim zemljištima unose više litijuma od biljaka na baznim zemljištima. S obzirom na to da kiselost zemljišta utiče i na povećanje rastvorljivosti minerala teških metala, nivo litijuma u tkivima biljaka direktno je proporcionalan nivou gvožđa, nikla, kobalta, mangana i molibdena, a u izvesnoj meri i aluminijuma, olova i kadmijuma (Kabata-Pendias and Pendias 2001, Lambert 1983). Zabeležene su povišene koncentracije litijuma u različitim vrstama uglja (Rankama and Sahama 1950).

Američka Agencija za zaštitu životne sredine objavila je 1985. godine procenu da odrastao čovek, težine 70 kg, dnevno unosi između 0,65 i 3,1 mg litijuma (G. N. Schrauzer 2002). Međutim, s obzirom na neravnomeran raspored litijuma u Zemljinoj kori, procenjeni dnevni unos ovog mikroelementa, u različitim delovima sveta, varira u širokom opsegu. Primarni izvor unosa litijuma su žitarice i povrće (66–90% ukupnog unosa litijuma), a ostatak se unese kroz hranu životinjskog porekla (Tabela 2.7). Mineralne vode i ostala pića mogu značajno da doprinesu količini unetog litijuma (G. N. Schrauzer 2002).

Tabela 2.7. Unos litijuma kroz različite vrste namirnica (modifikovano prema: G. N. Schrauzer 2002).

Vrsta namirnica	Uneta količina hrane (kg/dan)	Koncentracija Li (mg/kg hrane)	Uneta količina Li (mg/dan)
Žitarice	0,85	0,5–3,4	0,43–2,9
Mlečni proizvodi	0,44	0,5	0,22
Meso	0,21	0,012	0,0025
Ukupno			0,65–3,1

Litijum još uvek nije zvanično svrstan među mikroelemente esencijalne za ljude, ali se na osnovu dosadašnjih istraživanja može zaključiti da je adekvatan unos litijuma značajan za pravilno funkcionisanje organizma. Preporučeni maksimalni dnevni unos litijuma u organizam jeste 0,02 mg/kg/dan (EPA 2007), dok optimalna doza ovog mikroelementa iznosi 1 mg/Li/dan za odraslog čoveka od 70 kg težine (G. N. Schrauzer 2002).

2.3.3. Hidrogeohemija litijuma

Sadržaj litijuma u prirodnim vodama je u većini slučajeva mali. Izuzetno niske koncentracije litijuma javljaju se u kišnici: 0,0005 mg/l, dok sadržaj ovog mikroelementa u rekama može značajno da varira, kako u prostoru, tako i u vremenu, pri čemu najmanje mineralizovane rečne vode sadrže između 0,001 i 0,005 mg/l (Hitchon 1999). Medijana koncentracije za evropske površinske vode iznosi 0,0021 mg/l (Salminen, et al. 2005). Za razliku od slatkih voda, morske vode su znatno bogatije litijumom (0,17 mg/l) (Hem 1992), dok malomineralizovane podzemne vode sadrže između 0,01 i 0,5 mg/l litijuma (Hitchon 1999).

Povišeni sadržaji litijuma u prirodnim vodama mogu biti posledica: evaporacije (u slučaju slanih jezera), priliva konatnih voda bogatih litijumom sa većih dubina, geotermalnih procesa vezanih za savremeni magmatizam i vulkanizam, prisustva u izdani stena bogatih litijumom (npr. pegmatita) i dr. (Hitchon 1999). U slanom jezeru Salar de Atakama, u Čileu, zabeležen je sadržaj litijuma od 7000 ppm (Kunasz 1994), a podzemne vode, koje se mogu okarakterisati kao litijumski rasoli, u dolini Klejton, u Nevadi, sadrže i do 320 mg/l ovog mikroelementa (Hitchon 1999). Konatne termalne vode iz dubljih slojeva Alberta basena (sedimentacioni basen u zapadnoj Kanadi) sadrže od 0,1 do čak 140 mg/l litijuma (maksimalna temperatura vode iznosi 118 °C) (Hitchon 1999). Geotermalne vode takođe mogu biti obogaćene litijumom: izvor Stimbout, u Nevadi, sadrži 8 mg/l litijuma (186 °C, ukupna mineralizacija 2360 mg/l) (Hem 1992); izvor Porkčop, u nacionalnom parku Jeloustoun (SAD), sadrži 7,4 mg/l litijuma (72 °C, ukupna mineralizacija 1952 mg/l) (Fournier, Thompson and Hutchinson 1992) itd. Povišene koncentracije ovog mikroelementa javljaju se i u podzemnim vodama koje dreniraju ležišta minerala litijuma, kao i u podzemnim vodama koje su u hidrauličkoj vezi sa slanim jezerima.

Ono što je karakteristično za litijum jeste da njegovi sadržaji u različitim prirodnim vodama variraju u jako velikom dijapazonu vrednosti, od hiljaditih delova mg/l pa do čak nekoliko stotina mg/l (Tabela 2.8).

Tabela 2.8. Koncentracije litijuma (mg/l) u različitim prirodnim vodama (modifikovano prema: Солодов, Балашов и Кременецкий 1980).

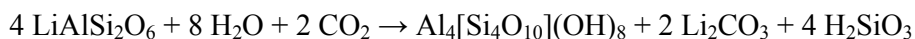
Vode	Li (mg/l)
Okeani	0,17–0,20
Reke	0,0004–0,4
Jezero	0,01–100
Ugljokisele vode	0,1–100
Termalne vode	0,1–60
Vode arteskkih basena	0,1–700

Medijana koncentracije litijuma u flaširanim vodama koje se proizvode u Evropi iznosi 0,01 mg/l (Reimann and Birke 2010). Najviše koncentracije litijuma (prate ih i povišeni sadržaji kalijuma, cezijuma i rubidijuma) javljaju se u mineralnim vodama koje su genetski vezane za mlade granitne intruzije na severu Portugala, u Francuskoj itd. U mineralnim vodama sa područja Karpata i Dinarida, takođe su zabeleženi povišeni sadržaji litijuma. Uopšte, litijum je jedan od elemenata (zajedno sa borom, bromom, cezijumom, kalijumom i dr.) čiji su povišeni sadržaji karakteristični upravo za mineralne vode (Reimann and Birke 2010).

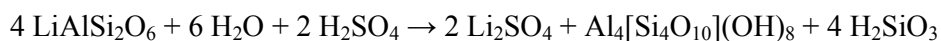
2.3.3.1. Razlaganje minerala litijuma

Među mineralima koji sadrže litijum preovlađuju silikati. Razlaganje silikatnih minerala, usled procesa površinskog raspadanja, odvija se tako da, kao krajnji produkt, nastaju glinoviti minerali. Spodumen je jedan od osnovnih minerala litijuma i on podleže ugljokiselinskom i sumporokiselinskom razlaganju, pri čemu u oba slučaja nastaje mineral kaolinit (Крайнов 1973):

- ugljokiselinsko razlaganje:



- sumporokiselinsko razlaganje:



U okolini ležišta bakra, volframa, žive, molibdena, zlata i sl. često se javljaju oreoli litijumskih voda, što je posledica sumporokiselinskog razlaganja minerala koji sadrže litijum. Konstatovana je pozitivna korelacija između sadržaja litijuma u pomenutim vodama, njihove pH vrednosti i sadržaja sulfata u njima. Prisustvo oreola litijumskih voda ima praktičnu primenu u hidrogeohemijskim metodama istraživanja ležišta retkih metala (Перельман 1972).

Intenzitet razlaganja silikata litijuma zavisi od pH vrednosti sredine: što je sredina kiselija ili baznija, to je intenzivnije razlaganje primarnih silikatnih minerala. Zato se najintenzivnije razlaganje silikata litijuma odvija u ležištima disulfida (npr. pirita) ili ležištima minerala koji dovode do značajnog povišavanja pH vrednosti sredine (nefelin i dr.) (Крайнов 1973).

Na razlaganje silikata značajno utiče i mineralizacija podzemnih voda: ono je najintenzivnije u malomineralizovanim vodama (50–100 mg/l). Naime, malomineralizovane vode se odlikuju niskim koncentracijama HCO_3^- , zbog čega je količina ugljen-dioksida, neophodna za postizanje karbonatne ravnoteže, u ovakvim vodama mala. To znači da se preostali, veliki deo ugljen-dioksida nalazi u tzv. „agresivnom“ obliku, pa tako malomineralizovane vode imaju značajan potencijal, kada je u pitanju ugljokiselinsko razlaganje silikata. Obrnuto, u slučaju podzemnih voda čija mineralizacija prelazi 500 mg/l, veliki deo ugljen-dioksida učestvuje u karbonatnoj ravnoteži, pa samim tim ovakve vode nisu agresivne, u smislu ugljokiselinskog razlaganja silikata (Dimitrijević 1988, Крайнов 1973).

Može se zaključiti da malomineralizovane podzemne vode, koje sadrže ugljen-dioksid i koje se odlikuju nižim pH vrednostima, imaju najveći potencijal za razlaganje silikata litijuma i u njima se odvija najintenzivniji prelazak ovog mikroelementa iz stena u vodu (Крайнов 1973).

Pored neposrednog razlaganja minerala litijuma, njegov prelazak iz stene u podzemnu vodu moguć je i procesima jonske izmene (između natrijuma i kalijuma, iz vode, i litijuma, iz minerala), koji se intenziviraju sa porastom temperature (Крайнов 1973).

Rastvorljivost jedinjenja koja litijum obrazuje sa različitim anjonima prirodnih voda, uglavnom je velika (Tabela 2.9). Zato podzemne vode nikada nisu prezasićene litijumom, jer se on koncentruje i u vodama sa povišenom mineralizacijom, što znači da čak ni u rasolima ne dolazi do njegovog taloženja (Крайнов 1973).

Tabela 2.9. Rastvorljivost nekih jedinjenja litijuma (modifikovano prema: Лурье 1965).

Jedinjenje	Rastvorljivost (g/l)	
	10 °C	20 °C
Li ₂ CO ₃	14,3	13,3
Li ₂ SO ₄	350	342
LiCl	720	785

2.3.3.2. *Oblici migracije litijuma u podzemnim vodama*

Kao rezultat procesa površinskog raspadanja, litijum se, iz primarnih silikata, oslobađa u hidrosferu, to jest u podzemne vode, i to u obliku monovalentnog katjona Li⁺. Radi se o mikroelementu koji, kada se jednom nađe u vodenom rastvoru, izrazito teži da ostane u rastvorenom stanju (Hitchon 1999, Matthess 1982).

Litijum može da formira i sledeće kompleksne oblike: LiOH⁰, LiSO₄⁻ i LiPO₄²⁻. Međutim, nijedan od nabrojanih kompleksa nije potvrđen u podzemnim vodama čija je mineralizacija manja od mineralizacije morske vode, tj. u podzemnim vodama sa niskim sadržajem litijuma. Naime, značajniji sadržaji LiOH javljaju se tek pri pH vrednostima većim od 12, a sulfatni kompleksi litijuma mogući su jedino u slučaju da koncentracije sulfata dostižu red veličine 10²–10³ mg/l (Hitchon 1999, Крайнов 1973). Može se, dakle, zaključiti da je monovalentni katjon Li⁺ dominantni oblik migracije litijuma u većini podzemnih voda.

2.3.3.3. Taloženje litijuma iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)

Glavnu hidrogeohemijsku barijeru za litijum predstavljaju gline, tačnije minerali glina i zeoliti. Intenzitet sorpcije litijuma mineralima glina zavisi od hemijskog sastava podzemnih voda. U slučaju da su u podzemnim vodama prisutni elementi koji se odlikuju većom energijom sorpcije (npr. kalcijum, aluminijum i dr.), oni su konkurent litijumu i značaj sorpcione barijere se umanjuje. Tačnije, sorpcija litijuma iz $\text{HCO}_3\text{-Na}$ voda je izraženija nego u slučaju $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ voda. Ustanovljeno je i da je sorpcija litijuma maksimalna na montmorionitu, bez obzira na hemijski tip podzemnih voda (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Крайнов 1973).

Za litijum je karakteristična i manganova barijera – sorpcija litijuma od strane hidroksida mangana. Litijumski hidroksidi mangana koji sadrže više od 0,5% Li čine mineral litioforit $(\text{Al,Li})\text{Mn}^{4+}\text{O}_2(\text{OH})_2$. Međutim, za razliku od glina, hidroksidi mangana nemaju regionalno rasprostranjenje, pa je njihova uloga u taloženju litijuma mala (Крайнов 1973, Перельман 1972).

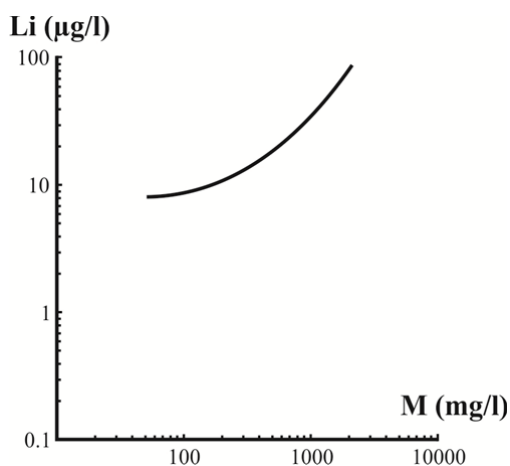
2.3.3.4. Hidrohemijski tipovi litijumskih voda

Moguće je izdvojiti nekoliko hidrohemijskih tipova litijumskih voda, pri čemu se ističu (Солодов, Балашов и Кременецкий 1980, Крайнов 1973):

- hloridni rasoli arteskih basena i
- ugljokisele i termalne vode u oblastima kvartarnog magmatizma i u zonama neotektonskih pokreta.

Hloridni rasoli arteskih basena odlikuju se najvišim koncentracijama litijuma. Radi se o hloridno-kalcijumsko-natrijumskim i hloridno-magnezijumsko-kalcijumskim vodama. U njima su zabeležene koncentracije od čak 300–500 mg/l litijuma. Ustanovljena je pozitivna korelacija između sadržaja litijuma u formacionim vodama hloridne klase i dubine njihovog zaleganja, a u manjoj meri i između sadržaja litijuma u pomenutim vodama i temperature. Tačnije, vertikalna hidrogeohemijska zonalnost u arteskim basenima odražava se u vidu porasta opšte mineralizacije voda sa porastom dubine, a paralelno s tim povećavaju se i koncentracije litijuma. Ustanovljeno je da se proces prelaska litijuma iz stena u vodu intenzivira u prisustvu visokih koncentracija hlorida u podzemnim vodama, a tome pogoduju i povišene temperature, prisustvo ugljen-dioksida i niske pH vrednosti podzemnih voda (Солодов, Балашов и Кременецкий 1980, Крайнов 1973, Перельман 1972).

Ugljikisele termalne vode u oblastima kvartarnog magmatizma i u zonama neotektonskih pokreta odlikuju se intenzivnom migracijom litijuma. Maksimalne koncentracije litijuma u ovim vodama dostižu i po nekoliko desetina mg/l, a preovlađujući oblik njegove migracije jeste Li^+ katjon. Sa porastom ukupne mineralizacije pomenutih voda, uvećavaju se i koncentracije litijuma (Slika 2.8). Iz tog razloga se najveći sadržaji ovog mikroelementa sreću u mineralizovanim $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ i $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ ugljikiselim vodama, dubljih vodonosnih horizonata (Солодов, Балашов и Кременецкий 1980, Крайнов 1973, Перельман 1972).



Slika 2.8. Zavisnost koncentracije litijuma od ukupne mineralizacije podzemnih voda (modifikovano prema: Крайнов 1973).

Važnu ulogu u obogaćivanju podzemnih voda litijumom imaju duboki regionalni rasedi, posredstvom kojih može doći do priliva različitih gasova, u prvom redu ugljen-dioksida, kao i termalnih litijumskih rasola u pliće vodonosne horizonte. Najveće koncentracije litijuma u ugljokiselim termalnim vodama vezuju se za oblasti kvartarnog magmatizma. Međutim, treba imati u vidu da su pojave savremenog magmatizma i neotektonskih pokreta značajne pre svega sa aspekta intenziviranja hidrogeohemijskih procesa koji dovode do obogaćivanja podzemnih voda litijumom. Slično kao kod formiranja boronosnih voda, magmatski i seizmički procesi stvaraju takve temperature i pritiske u Zemljinoj kori, koji pogoduju izluživanju litijuma iz stena. Dakle, magmatska i seizmička aktivnost predstavljaju potreban, ali ne i dovoljan uslov za formiranje litijumskih voda. Ključni faktor ipak čine litološko-geohemijske osobine stena prisutnih u izdani, to jest sadržaj litijuma u njima. U tom smislu se kao najpovoljnije izdvajaju granitne stene, pre svega pegmatiti. Takođe, treba imati u vidu i pozitivnu korelaciju između koncentracija litijuma i hlora, u ugljokiselim termama u oblastima kvartarnog magmatizma. Крайнов (1973) navodi hipotezu o mogućoj aktivirajućoj ulozi hlora prilikom prelaska litijuma iz stena u vodu, u opisanim uslovima visokih temperatura i pritisaka (Солодов, Балашов и Кременецкий 1980, Крайнов 1973).

2.4. Kalijum

Osnovne karakteristike	
Simbol	K
Atomski broj	19
Relativna atomska masa	39,10
Valenca	+1
Izotopi	^{39}K (93,1%), ^{40}K (0,01%), ^{41}K (6,9%)
Geohemijska klasifikacija	Litofilni element
Rasprostranjenost u prirodi (ppm)⁸	
Kontinentalna kora	9000
Graniti	42000
Kvarcdioriti	25200
Bazalti	8300
Ultramafiti	170
Peščari	10700
Glinci	26600
Karbonatne stene	2700
Dubokomorske gline	25000
Evaporati	4280
Morska voda	399
Rečna voda	2,3
Podzemna voda (pijaća)	0,5–12

Kalijum je veoma reaktivan metal, male gustine, koji pripada IA grupi periodnog sistema elemenata. Kao i ostali alkalni metali, poseduje jedan valentni elektron i javlja se isključivo u oksidacionom stanju K^+ . Odlikuje se izraženim afinitetom prema kiseoniku i halogenim elementima. Izomorfna zamena Na^+ i K^+ , u kristalnim rešetkama minerala, odvija se u maloj meri, dok je izomorfna zamena Ba^{2+} i K^+ verovatnija, zbog njihovih sličnih karakteristika. Osim barijuma, ovo važi i za stroncijum, rubidijum i olovo, koji su takođe bliski kalijumu po veličini jonskog radijusa. Međutim, ovi elementi su znatno manje zastupljeni u prirodi nego kalijum, pa se njihova sličnost sa kalijumom najčešće manifestuje samo u vidu primesa pomenutih elemenata u kalijumskim mineralima. Kalijum se javlja u obliku tri prirodna izotopa, čiji su maseni brojevi: **39** (93,2581%), **40** (0,012%) i **41** (6,7302%). Procentualno najmanje zastupljeni izotop ^{40}K je radioaktivan (period poluraspada iznosi $1,25 \cdot 10^9$ godina) i značajno doprinosi Zemljinom toplotnom bilansu, sa oko 15% radioaktivne toplote koja se

⁸ (Hitchon 1999, Hem 1992)

generiše u Zemljinoj kori (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Mittlefehldt 1999, Перельман 1972, Rankama and Sahama 1950).

2.4.1. Geohemija kalijuma

Prosečna koncentracija kalijuma u magmatskim stenama iznosi 25700 ppm, što je samo malo niža vrednost u odnosu na analognu koncentraciju natrijuma od 28100 ppm (Hem 1992). Tokom diferencijacije magme, kalijum se naročito koncentriše u ostacima magmatskog rastopa, odnosno, najveći broj minerala kalijuma kristališe pred kraj glavne faze kristalizacije magme. Kisele magmatske stene (u prvom redu, graniti) najbogatije su ovim elementom, dok ga bazične stene sadrže u znatno manjoj meri. Kalijum je u kiselim magmatskim stenama prisutan u najvećoj meri u alkalnim feldspatima (ortoklas i mikroklin), a po zastupljenosti slede i drugi kalijumski silikati: liskuni (muskovit i biotit), feldspatoidi (leucit i nefelin), alkalni pirokseni i amfiboli i dr. (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Matthess 1982, Rankama and Sahama 1950).

Dominantna osobina kalijuma u sedimentnoj sredini jeste njegova sorpcija na glinama i koloidima. Posledica ovog svojstva su male koncentracije kalijuma u moru (399 ppm), u poređenju sa visokim koncentracijama ovog elementa u mineralima glina (24900 ppm), što se vidi i iz molarnog odnosa K/Na, koji u moru iznosi 0,0216, dok je u glincima 1,63. U sedimentnim stenama kalijum je najzastupljeniji u mineralima glina, ali se relativno visoke koncentracije javljaju i u peščarima (13200 ppm), kao posledica adsorpcije kalijuma u cementacionom materijalu i prisustva alkalnih feldspata i liskuna, koji nisu podlegli površinskom raspadanju (Hitchon 1999, Hem 1992, Matthess 1982, Rankama and Sahama 1950).

Naslage evaporata takođe mogu biti obogaćene kalijumom (prosečan sadržaj iznosi 4280 ppm). Najznačajniji minerali kalijuma koji se javljaju u evaporatima su: karnalit ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), silvin (KCl), kainit ($\text{KCl}\cdot\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) i druge dvostruke i trostruke soli sa kalcijumom, magnezijumom i natrijumom. Naslage šalitre (KNO_3) su isključivo kopnenog porekla (Hem 1992, Matthess 1982).

2.4.2. Biohemija kalijuma

Kalijum je esencijalni element za biljke. Veći deo kalijuma u biljkama nalazi se u obliku jona K^+ i neophodan je za sintezu hlorofila i njegovo pravilno funkcionisanje u procesu fotosinteze. On se koncentriše u izdancima, mladom lišću, kao i u semenu i plodu. Bez obzira na relativno visoke sadržaje kalijuma u zemljištu, male količine ovog elementa su dostupne biljkama, pa otuda pojava deficita kalijuma, kada su u pitanju gajene biljke, i potreba za dodavanjem veštačkih đubriva. Kalijum ulazi i u sastav ćelija svih životinjskih organizama, gde predstavlja jedan od glavnih katjona (Перельман 1972, Rankama and Sahama 1950).

Kalijum je esencijalni element i za čoveka. U ljudskom organizmu je zastupljen sa oko 0,2%, što ga svrstava u esencijalne makroelemente (Koraćević, et al. 2003). Joni K^+ igraju važnu ulogu u brojnim fiziološkim procesima: kontrakcijama mišića, normalnom funkcionisanju srca, provođenju nervnih impulsa, metabolizmu različitih supstanci i dr. Takođe, kalijum je neophodan aktivator pojedinih enzima, koji se nalaze unutar ćelija. Pošto je široko rasprostranjen u hrani biljnog i životinjskog porekla, deficiti kalijuma su retka pojava. U mešovitoj ishrani, kalijuma najviše ima u voću. Odrastao čovek kroz hranu unosi u proseku 2–3 g kalijuma dnevno (Jović i Jovanović 2004, Перельман 1972). Mišljenje Svetske zdravstvene organizacije (SZO) jeste da se kalijum u pijaćoj vodi praktično nikad ne javlja u koncentracijama koje bi mogle da predstavljaju rizik za zdrave ljude. Iz tog razloga SZO i ne postavlja preporučeni gornji limit za sadržaj kalijuma u vodi za piće (WHO 2011).

2.4.3. Ciklus kalijuma u prirodi

Kalijum dospeva u podzemne vode u procesu površinskog raspadanja stena. Tom prilikom se određeni silikatni minerali, kao što su alkalni feldspati i feldspatoidi, u potpunosti rastvaraju i kalijum se oslobađa u jonskom obliku K^+ . Površinsko razlaganje liskuna odvija se nešto drugačije, tj. mala količina kalijuma ostaje u alumosilikatnoj strukturi, od koje se dalje, kada se stvore odgovarajući uslovi, formiraju minerali glina.

Joni kalijuma nošeni površinskim tokovima dospevaju do mora (Rankama and Sahama 1950).

Minerali kalijuma su uglavnom dobro rastvorljivi u vodi, međutim, ono što ograničava migraciju ovog elementa jeste njegova sorpcija na mineralima glina, kao i učešće u biološkom ciklusu (Reimann and Birke 2010). Naime, uprkos većem jonskom radijusu u odnosu na natrijum, kalijum u većoj meri učestvuje u reakcijama jonske izmene. On se na poseban način ugrađuje u strukturu pojedinih glinovitih minerala (u slučaju ilita, u prostor između kristalnih slojeva), čime se ograničava njegova dalja migracija. Takođe, kalijum je esencijalni element za biljke i one ga izvlače iz zemljišta i podzemnih voda, jedan deo vezuju u vidu relativno nerastvornih organskih jedinjenja i na taj način odstranjuju iz hidrološkog ciklusa. Sve ovo je razlog znatno viših koncentracija natrijuma u odnosu na kalijum u prirodnim vodama, iako je u početnim fazama površinskog raspadanja njihovo ponašanje slično (Hitchon 1999, Matthes 1982, Rankama and Sahama 1950).

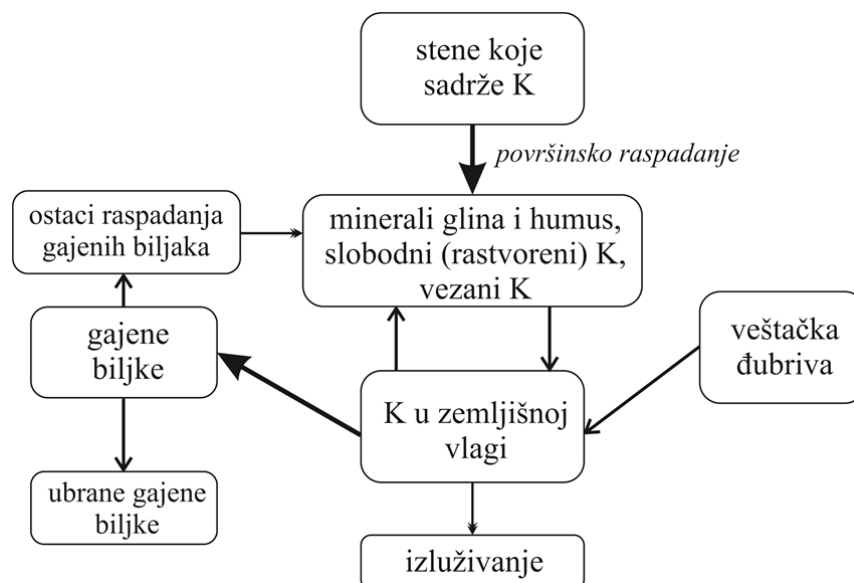
U Tabeli 2.10. dat je molarni odnos natrijuma i kalijuma u pojedinim sredinama, u okviru hidrogeohemijskog ciklusa kalijuma. U magmatskim stenama je neznatna razlika između prosečnih sadržaja natrijuma i kalijuma. U rekama i jezerima, koji su prva karika na putu rastvorenih soli natrijuma i kalijuma prema moru, već je primetno manje kalijuma u odnosu na natrijum. Do mora i okeana dospeva samo mali deo prvobitno rastvorenog kalijuma i dominacija natrijuma je ovde očigledna. Iz izloženog se vidi da sorpcija kalijuma na glinama počinje već od trenutka dospevanja ovog metala u jonski rastvor, prilikom površinskog raspadanja. Adsorpcija kalijuma se završava u morskoj sredini i kao posledica toga, on dominira u odnosu na natrijum u glincima i dubokomorskim glinama (Rankama and Sahama 1950).

Tabela 2.10. Prosečne vrednosti molarnog odnosa Na/K u različitim hidrogeohemijskim sredinama (Rankama and Sahama 1950).

Sredina	Na/K
Magmatske stene	1,09
Reke i jezera	2,73
Mora i okeani	27,84
Glinci	0,36

Veštački faktori, to jest ljudska aktivnost, takođe utiču na ciklus kalijuma u prirodi. Kalijum je jedna od sirovina za izradu veštačkih đubriva, što može da dovede do značajno povišenih koncentracija ovog metala u podzemnim vodama koje su u kontaktu sa obradivim površinama. Kalijum se javlja u organskom otpadu, a ulazi i u sastav mnogih farmaceutskih proizvoda, baruta, soli za posipanje puteva itd. (Reimann and Birke 2010, Matthes 1982).

Šematski prikaz dela hidrogeohemijskog ciklusa kalijuma, koji se odnosi na njegovu migraciju u zemljištu, dat je na Slici 2.9. Prikazani su izvori obogaćivanja kalijumom zemljišta i zemljišne vlage, to jest podzemnih voda zone aeracije, kao i uzroci promene nivoa slobodnog (rastvorenog) kalijuma u zemljištu (Murdock and Wells 1973).



Slika 2.9. Ciklus kalijuma u zemljištu (modifikovano prema: Murdock and Wells 1973).

2.4.4. Hidrogeohemija kalijuma

Usled svoje ograničene migrativnosti, kalijum se u prirodnim vodama retko nalazi u većim ili jednakim koncentracijama u odnosu na natrijum. U malomineralizovanim prirodnim vodama, u kojima je suma Na+K manja od 10 mg/l, količina kalijuma može da premaši količinu natrijuma. Međutim, u najvećem broju slučajeva, podzemne vode u kojima je sadržaj natrijuma manji od 10 mg/l, sadrže svega 1–5 mg/l kalijuma. Pri višim sadržajima ova dva alkalna metala, koncentracije kalijuma su značajno niže u odnosu na koncentracije natrijuma, pri čemu se molarni odnos K/Na kreće između 0,01 i 0,1, a samo se u retkim slučajevima približava jedinici. Takve su, na primer, formacione vode vezane za ležišta soli natrijuma i kalijuma, gde molarni odnos K/Na iznosi 0,64. Vrednost pomenutog odnosa od čak 7,84 zabeležena je u podzemnim vodama koje su vezane za intenzivno površinsko razlaganje hidrotermalno promenjenih i mineralizovanih kompleksa fonolita. Još jedan primer neuobičajeno visokog molarnog odnosa K/Na (0,56) jesu vode termalnog izvora u karbonskim krečnjacima, u renomiranoj britanskoj banji Bat (Hitchon 1999, Matthes 1982, Погохов 1975).

Koncentracije kalijuma u kišnici kreću se od 0,1 do nekoliko mg/l. U podzemnim vodama sadržaj ovog metala može da varira između 0,3 mg/l (što je svetski prosek koncentracije kalijuma u kišnici) i vrednosti od nekoliko stotina, pa čak i hiljada mg/l, u zavisnosti od hidrogeohemijskih uslova. Međutim, pomenute ekstremne koncentracije su retkost i vezuju se uglavnom za pojave termalnih mineralnih voda, često u zatvorenim basenima, bez prihranjivanja. Na primer, podzemne vode u geotermalnom području Oku-ajzu, u Fukušimi (Japan), sadrže 2050 mg/l kalijuma. U Tabeli 2.11. date su okvirne vrednosti koncentracija kalijuma u podzemnim vodama pojedinih hidrogeohemijskih sredina, u kojima su mogući povišeni sadržaji ovog metala (Hitchon 1999, Matthes 1982, Перельман 1972).

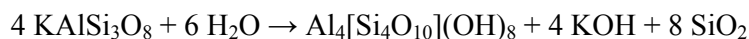
Tabela 2.11. Opseg mogućih koncentracija kalijuma (mg/l) u različitim podzemnim vodama (modifikovano prema: Перельман 1972).

Vode	K (mg/l)
Mineralizovane podzemne vode u kristalastim stenama, u zonama dubokih raseda	$10^{-1}-10^2$
Podzemne vode arteskkih basena, sa otežanom vodozamenom	10^0-10^3
Hloridno-natrijumski i hloridno-kalcijumski rasoli	10^1-10^3

Medijana koncentracija kalijuma u evropskim flaširanim vodama iznosi 2,1 mg/l. Slično kao i kod bora, povišene koncentracije kalijuma tipične su za severoistočne delove Evrope i najverovatnije su vezane za duboke sedimentacione basene. Takođe, pojave povišenih koncentracija kalijuma u podzemnim vodama vezanim za mlade granitne intruzije na severu Portugala i u Francuskoj, kao i za područje Karpata i Dinarida, podudaraju se sa pojavama povišenih koncentracija litijuma. Podzemne vode vezane za mlade alkalne vulkanske stene u Italiji takođe su obogaćene kalijumom (Reimann and Birke 2010).

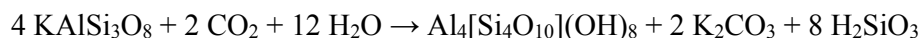
2.4.4.1. Razlaganje minerala kalijuma

Alkalni feldspati se relativno lako razlažu u procesu površinskog raspadanja stena. Krajnji produkt njihovog razlaganja jeste mineral kaolinit. Dat je šematski prikaz hidrolize ortoklasa, uz nastajanje kaolinita i oslobađanje jona kalijuma u podzemne vode (Крайнов 1973):



Proces hidrolize alkalnih feldspata dodatno se usložnjava u prisustvu ugljen-dioksida ili sumporne kiseline, pri čemu se intenzivira prelazak kalijuma u vodeni rastvor (Крайнов 1973):

- ugljokiselinsko razlaganje:



- sumporokiselinsko razlaganje:



Kalijum, kao i natrijum, obrazuje lakorastvorljiva jedinjenja sa većinom prostih anjona u prirodnim vodama (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} i dr.). Međutim, ono po čemu se kalijum razlikuje od natrijuma, jeste činjenica da dobra rastvorljivost kalijumovih soli nema odlučujuću ulogu u njegovoj migraciji u vodenoj sredini, već su glavni faktori sorpcija kalijuma na mineralima glina, kao i njegovo učešće u biološkom ciklusu (Посохов 1975, Перельман 1972).

2.4.4.2. Oblici migracije kalijuma u podzemnim vodama

Kalijum može da formira različite kompleksne oblike i jonske parove, ali samo u slučaju veoma mineralizovanih podzemnih voda, kao što su rasoli i formacione vode. Tu spadaju: KCl^0 , KCO_3^- , KHSO_4^0 , KSO_4^- i KHPO_4^- . Međutim, verovatnoća pojave ovih oblika izuzetno je mala, ako se radi o podzemnim vodama čija je mineralizacija ispod vrednosti saliniteta morske vode. Dominantan oblik migracije kalijuma u većini podzemnih voda jeste K^+ jon (Hitchon 1999).

2.4.4.3. Taloženje kalijuma iz podzemnih voda (hidrogeohemijske barijere)

Glavne hidrogeohemijske barijere za kalijum su sorpciona barijera (sorpcija na glinama) i biogeohemijska barijera (vezivanje od strane biljaka). Znatno manji uticaj imaju barijera isparavanja (slana jezera, rasoli) i sulfatna barijera (jarozit, alunit i dr.) (Перельман 1972).

Kalijum intenzivno adsorbuj (površinsko vezivanje) i apsorbuju (vezivanje unutar kristalne rešetke) različiti minerali glina. Već je bilo reči o ugrađivanju kalijuma u prostor između slojeva u kristalnoj rešetki ilita, što sprečava dalje učešće kalijuma u reakcijama jonske izmene između stene i podzemne vode, to jest onemogućava njegovu dalju migraciju. Dejstvo biogeohemijske barijere ogleda se u činjenici da kalijum vezuju biljke, kao jedan od esencijalnih elemenata u njihovoj ishrani. Ugrađivanje kalijuma u vegetaciju rezultuje njegovim „izvlačenjem“ iz hidrološkog ciklusa i samim tim, ograničava njegovu dalju migraciju. Međutim, uticaj isključivo ove barijere nije dovoljan za značajnije smanjenje koncentracija kalijuma u podzemnim vodama, jer se raspadanjem biljaka vezani kalijum ponovo vraća u zemljište, odakle dolazi do njegovog izluživanja (Hitchon 1999, Matthes 1982).

Barijera isparavanja dolazi do izražaja samo na područjima savremenog magmatizma i u zonama neotektonskih pokreta, gde se javljaju podzemne vode obogaćene kalijumom. Prilikom isparavanja tih voda moguće je taloženje soli kalijuma. U slučaju slanih jezera i rasola, koji su u vezi sa ležištima soli kalijuma, takođe može doći do nakupljanja soli kalijuma, kao posledica isparavanja (Перельман 1972).

U uslovima oksidacije sulfidnih ležišta, kao i u zonama oksidacije piritonosnih škriljaca i glina, može doći do taloženja jarozita, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, a za sumporokiselinske procese vezuje se i taloženje alunita, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. Učešće kalijuma u formiranju ovih sekundarnih minerala (sulfatna barijera) svakako utiče na smanjenje njegove koncentracije u podzemnim vodama.

2.5. Stroncijum

Osnovne karakteristike	
Simbol	Sr
Atomski broj	38
Relativna atomska masa	87,62
Valenca	+2
Izotopi	^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,02%) i ^{88}Sr (82,56%)
Geohemijska klasifikacija	Litofilni element
Rasprostranjenost u prirodi (ppm)⁹	
Kontinentalna kora	260
Graniti	100
Kvarcdioriti	440
Bazalti	452
Ultramafiti	5,5
Peščari	20
Glinci	300
Karbonatne stene	610
Dubokomorske gline	180
Morska voda	7,6
Rečna voda	0,07
Podzemna voda (pijaća)	<0,01–5

Stroncijum je zemnoalkalni metal i po zastupljenosti u prirodi je na petnaestom mestu. Nalazi se u IIA grupi periodnog sistema elemenata i po hemijskim svojstvima je sličan kalcijumu, čak se često smatra njegovim pratiocem u različitim geohemijskim sredinama. Po veličini jonskog radijusa stroncijum je blizak kalcijumu i kalijumu, pa može da zamenjuje ova dva makroelementa u kristalnim rešetkama mnogih glavnih i akcesornih minerala. Izomorfna izmena je takođe moguća i između stroncijuma i barijuma, kao i između stroncijuma i olova. Kao i ostali zemnoalkalni metali, stroncijum se javlja u oksidacionom stanju +2 i pokazuje izraženu tendenciju prema vezivanju sa kiseonikom. Stroncijum ima četiri stabilna izotopa: ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,02%) i ^{88}Sr (82,56%). Pored nabrojanih, postoje još 24 kratkoživeća radioaktivna izotopa stroncijuma, među kojima je i ^{90}Sr (vreme poluraspada: 29,1 godina), koji se javlja u tzv. nuklearnim padavinama i predstavlja rizik po zdravlje ljudi

⁹ (Hitchon 1999)

i životinja, jer se koncentriše u kostima. Udeo izotopa ^{87}Sr u prirodi podleže manjim varijacijama, jer se radi o proizvodu β -raspada ^{87}Rb (period poluraspada: $4,88 \cdot 10^{10}$ godina). Na ovome se bazira rubidijum-stroncijum metoda određivanja starosti stena i minerala (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Simmons 1999, Перельман 1972, Rankama and Sahama 1950).

2.5.1. Geohemija stroncijuma

Prosečan sadržaj stroncijuma u magmatskim stenama iznosi 368 mg/kg, pri čemu su ultrabazične stene najsiromašnije ovim metalom (<10 mg/kg), a najviše ga ima u bazičnim i intermedijarnim stenama (do 400 mg/kg), naročito u sijenitima i alkalnim sijenitima. Za stroncijum je karakteristično da su izlivne stene bogatije ovim metalom od dubinskih magmatskih stena (Reimann and Birke 2010, Hem 1992, Rankama and Sahama 1950).

Feldspati su glavni nosioci stroncijuma u magmatskim stenama. Prisustvo stroncijuma u alkalnim feldspatima posledica je njegove izomorfne zamene sa kalijumom, dok je sadržaj stroncijuma u plagioklasima rezultat izomorfne izmene ovog metala sa kalcijumom. Činjenica da je stroncijum stalni pratilac kalcijuma u različitim mineralima ima za posledicu i prisustvo stroncijuma u apatitu, kao i u kalcijumskim piroksenima i amfibolima (Simmons 1999, Rankama and Sahama 1950).

Stroncijum se intenzivno nagomilava pred kraj procesa kristalizacije magme, u pegmatitsko-pneumatolitskoj i hidrotermalnoj fazi, i tom prilikom se formiraju samostalni minerali stroncijuma: stroncijanit (SrCO_3) i celestin (SrSO_4). Stroncijum takođe može da zameni kalcijum u aragonitu, kalcitu i fluoritu, u hidrotermalnim žicama, a primese stroncijuma moguće su i u viteritu (BaCO_3). Iako su stroncijanit i celestin najznačajniji hidrotermalni minerali stroncijuma, oni se ipak mnogo češće javljaju u sedimentnim stenama, nego u hidrotermalnim žicama. Celestin je najvažniji rudni mineral stroncijuma (Rankama and Sahama 1950).

U sedimentnim stenama stroncijum je maksimalno koncentrisan u karbonatima, sačinjenim od minerala kalcita, aragonita i dolomita (u kojima stroncijum zamenjuje kalcijum), kao i od minerala stroncijanita. Stroncijum se takođe javlja i u karbonatnom vezivu različitih sedimentnih stena, a podleže i adsorpciji na glinama. Evaporati mogu da sadrže značajne količine stroncijuma (Brand, Morrison and Campbell 1999, Simmons 1999).

2.5.2. Biohemija stroncijuma

Stroncijum se javlja kako u kopnenim, tako i u morskim biljkama, s tim što ga ove druge sadrže u većim količinama. Kulture koje rastu na zemljištu ispod koga zaležu sedimenti bogati mineralom celestinom, mogu biti obogaćene stroncijumom. Sadržaj stroncijuma u zemljištu uopšte, kreće se u intervalu 50–5000 ppm. Ovaj metal je koncentrisan i u određenim vrstama uglja. Stroncijum se, kao mikroelement, javlja i u organizmu životinja i to prvenstveno u koštanom tkivu. On se koncentriše u aragonitskim ljušturama različitih morskih organizama, kao što su koralji, školjke i brahiopode, u kojima zamenjuje kalcijum (u 1–2% skeleta). Karakteristično je da se izomorfna zamena stroncijuma i kalcijuma ne odvija u kalcitskim ljušturama. Skelet radiolarija sačinjen je skoro u potpunosti od stroncijum-sulfata (Перельман 1972, Rankama and Sahama 1950).

Stroncijum se ubraja u esencijalne mikroelemente za ljudski organizam. Prisutan je u koštanom tkivu, gde delimično zamenjuje kalcijum, zahvaljujući sličnim hemijskim svojstvima ova dva elementa (Koraćević, et al. 2003). Smatra se čak da stroncijum time doprinosi čvrstini kostiju. Novija istraživanja ukazuju na to da je ovaj mikroelement veoma efikasan u prevenciji i lečenju osteoporoze i drugih bolesti kostiju. Takođe, studija koju je sprovedla Zubarska služba američke mornarice pokazala je da stroncijum smanjuje rizik od zubnog karijesa i to upravo konzumiranjem vode sa povišenim sadržajem ovog mikroelementa (Ward 2004).

2.5.3. Ciklus stroncijuma u prirodi

Stroncijum se lako mobilize iz stena prilikom njihovog površinskog raspadanja, naročito u kiseloj sredini. Međutim, u određenim uslovima može doći i do taloženja stroncijuma, u vidu stroncijum-karbonata (prilikom gubitka ugljen-dioksida iz hidrokarbonatnih voda) ili stroncijum-sulfata (u prisustvu sumporne kiseline ili jona sulfata). Ipak, proizvod rastvorljivosti karbonatnih i sulfatnih minerala stroncijuma retko biva dostignut u prirodnim vodama, tako da se stroncijum u njima akumulira i najvećim delom dospeva do mora i okeana (prosek za svetsko more: 8 mg/l Sr). Poređenja radi, prosečan odnos Ca/Sr u magmatskim stenama iznosi 242, dok je u morskoj vodi samo 30,8, što pokazuje da se stroncijum intenzivnije koncentriše u morskoj vodi, u odnosu na kalcijum (Reimann and Birke 2010, Rankama and Sahama 1950).

Stroncijum se iz mora i okeana uklanja taloženjem u vidu različitih hemijskih sedimenata, a deo izvlače radiolarije, za izgradnju svoje stroncijum-sulfatne ljuštore. Kalcit, dolomit, gips i soli kalijuma, u pomenutim sedimentima, ne odlikuju se značajnijim sadržajima stroncijuma. To je zato što se izomorfna izmena stroncijuma i kalcijuma, odnosno kalijuma, odvija u manjoj meri pri niskim temperaturama, koje vladaju prilikom nastanka ovih minerala. Aragonit i anhidrit su glavni nosioci stroncijuma među mineralima formiranim u egzogenom delu ciklusa. Stroncijumovi minerali, celestin i stroncijanit, prilično često formiraju se u egzogenom delu ciklusa, za razliku od njihovog retkog pojavljivanja u magmatskim stenama. Tokom metamorfnih procesa, stroncijum ne formira nove minerale (Rankama and Sahama 1950). Migraciju stroncijuma delimično ograničava sorpcija na mineralima glina i organskoj materiji (Reimann and Birke 2010).

U industriji se stroncijum koristi prilikom izrade različitih legura (npr. sa aluminijumom i magnezijumom), kao pirotehnički materijal, u nekim zubnim pastama za osetljive zube i u određenom broju lekova (Reimann and Birke 2010).

2.5.4. Hidrogeohemija stroncijuma

Koncentracija stroncijuma u prirodnim vodama je u većini slučajeva ograničena proizvodom rastvorljivosti ili stroncijanita ili celestina, međutim, te vrednosti se retko dostižu u podzemnim vodama. Generalno, sadržaj stroncijuma u većini podzemnih voda reda je veličina 0,01–1,0 mg/l. Podzemne vode iz gornjosilurskih krečnjaka i dolomita bogatih celestinom, u okrugu Šampanj, u Ohaju, sadrže i do 30 mg/l Sr^{2+} . Formacione vode granitoidnih i bazičnih magmatskih stena Kanadskog štita sadrže i do 1600 mg/l stroncijuma (Hitchon 1999, Matthes 1982).

Medijana koncentracija stroncijuma u evropskim flaširanim vodama iznosi 326 $\mu\text{g/l}$. Raspored koncentracija ovog metala na području Evrope pokazuje izraženu lokalnu varijabilnost i odsustvo bilo kakve regionalne pravilnosti. Flaširane vode koje se mogu naći na skandinavskom tržištu izuzetno su siromašne stroncijumom. U Italiji se najviše koncentracije ovog mikroelementa vezuju za podzemne vode poreklom iz permskih evaporata. Većina flaširanih voda sa izuzetno visokim sadržajem stroncijuma konzumira se u Nemačkoj i često su poreklom iz formacija bogatih gipsom i karbonatima. Stroncijum je jedan od elemenata (kao i bor i litijum) koji se naročito koncentrišu u hidrohemijski „zrelim“ podzemnim vodama (Reimann and Birke 2010).

2.5.4.1. Faktori migracije stroncijuma u podzemnim vodama

Mala rastvorljivost sulfata stroncijuma (132 mg/l SrSO_4 na 20 °C) umanjuje intenzitet njegove vodne migracije. Samostalni minerali stroncijuma, celestin i stroncijanit, odlikuju se neznatnom rastvorljivošću, reda veličine svega desetih delova miligrama na litar (Посохов 1975, Перельман 1972). Međutim, površinskim raspadanjem alkalnih feldspata i plagioklasa, kao i kalcita i dolomita, stroncijum se oslobađa u vodenu sredinu i otpočinje migraciju u obliku jona Sr^{2+} (Reimann and Birke 2010). Pri većim jonskim jačinama rastvora moguće je formiranje jonskih parova i kompleksnih oblika stroncijuma, npr. $\text{Sr}(\text{OH})^-$, SrCO_3^0 , SrHCO_3^+ , SrSO_4^0 i dr. (Hitchon 1999).

Hemijski sastav podzemnih voda utiče na migraciju stroncijuma u njima. Naime, naročito povoljnim uslovima za migraciju ovog metala odlikuju se hloridne vode, usled dobre rastvorljivosti SrCl_2 , kao i male koncentracije u tim vodama anjona CO_3^{2-} i SO_4^{2-} , koji dovode do istaložavanja ovog mikroelementa. Visoke koncentracije stroncijuma zabeležene su u hloridnim rasolima, na većim dubinama u okviru arteskkih basena, to jest u formacionim vodama. Vertikalna hidrogeohemijska zonalnost u arteskkih basenima podrazumeva porast mineralizacije voda sa porastom dubine, a paralelno s tim raste i sadržaj stroncijuma, koji često dostiže desetine i stotine mg/l. Hidrokarbonatne ugljikisele vode takođe mogu biti obogaćene stroncijumom, jer je $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ relativno dobro rastvorljiv. Sulfatne vode su najsiromašnije stroncijumom, zbog male rastvorljivosti celestina (Посохов 1975, Перельман 1972).

Negativan uticaj na migraciju stroncijuma ima, pre svega, sulfatna barijera. Ukoliko vode obogaćene stroncijumom dođu u kontakt sa sulfatnim vodama, dolazi do taloženja celestina, zajedno sa gipsom. Na stroncijum takođe deluje i karbonatna barijera, usled male rastvorljivosti stroncijanita, tako da, na primer, u slučaju gubitka ugljen-dioksida iz hidrokarbonatnih ugljikiselih voda, dolazi do taloženja stroncijum-karbonata. Dejstvo biogeochemijske barijere na migraciju stroncijuma manifestuje se njegovim vezivanjem od strane biljnih i životinjskih organizama, naročito onih koji nastanjuju mora i okeane. Barijera isparavanja dolazi do izražaja kod rasola obogaćenih stroncijumom, koji se nalaze u zatvorenim strukturama, a takođe i kod termalnih voda sa povišenim sadržajem stroncijuma. U oba slučaja zajedno se talože celestin i gips (Посохов 1975, Перельман 1972, Rankama and Sahama 1950).

2.6. Silicijum

Osnovne karakteristike	
Simbol	Si
Atomski broj	14
Relativna atomska masa	28,09
Valenca	+4
Izotopi	^{28}Si (92,21%), ^{29}Si (4,70%) i ^{30}Si (3,09%)
Geohemijska klasifikacija	Litofilni element
Rasprostranjenost u prirodi (ppm)¹⁰	
Kontinentalna kora	268000
Graniti	347000
Kvarcdioriti	314000
Bazalti	235000
Ultramafiti	198000
Peščari	368000
Glinci	73000
Karbonatne stene	24000
Dubokomorske gline	250000
Morska voda	2,8
Rečna voda	6,5
Podzemna voda (SiO₂ u pijaćoj vodi)	5–50

Silicijum je drugi po rasprostranjenosti element (prvi je kiseonik) u Zemljinoj kori. Radi se o metaloidu, koji se u periodnom sistemu elemenata nalazi ispod ugljenika, a između aluminijuma i fosfora, pa iz tog razloga ispoljava osobine i metala i nemetala. U pitanju je i te kako značajan element u geohemiji, jer silikati predstavljaju veoma rasprostranjenu klasu minerala u prirodi. Naime, procenjuje se da je oko 75% Zemljine kore izgrađeno od različitih silikatnih mineralnih vrsta. Silicijum se najčešće javlja sa oksidacionim brojem +4, mada su moguća i oksidaciona stanja –4 i +2. Ovo je tipičan oksifilni element i retko se javlja u elementarnom stanju, već je uglavnom sjedinjen sa kiseonikom, i to: sa dva atoma kiseonika, u obliku SiO₂ (silicijum-dioksid; eng. *silica*) ili sa četiri atoma kiseonika, u obliku tetraedra SiO₄⁴⁻ (eng. *silicate*). U izvesnoj meri je moguća izomorfna zamena silicijuma i aluminijuma u SiO₄⁴⁻ tetraedrima. Silicijum se u prirodi javlja u obliku sledećih stabilnih izotopa: ^{28}Si (92,21%), ^{29}Si (4,70%) i ^{30}Si

¹⁰ (Hitchon 1999)

(3,09%). Radioaktivni izotop ^{32}Si (period poluraspara: ~650 godina) nastaje u gornjim slojevima atmosfere, dejstvom kosmičkih zraka (Reimann and Birke 2010, Babič 2003, Hinman 1999, Hitchon 1999, Rankama and Sahama 1950).

2.6.1. Geohemija silicijuma

Silicijum je makrokomponenta velikog broja petrogenih minerala i zbog toga je široko rasprostranjen u magmatskim, metamorfnim i sedimentnim stenama. Iako se u hemijskim analizama uglavnom prikazuje kao SiO_2 , silicijum se u stenama najčešće javlja u obliku SiO_4^{4-} tetraedara (Si^{4+} u centru, a četiri O^{2-} na rogljevima tetraedra), koji se na različite načine kombinuju i povezuju u strukturama silikatnih minerala. Povezivanje se ostvaruje polimerizacijom SiO_4^{4-} tetraedara, to jest njihovim sjedinjavanjem, preko O^{2-} anjona, u složenije grupacije. Aluminijum takođe ulazi u sastav mnogih silikata, tako što gradi AlO_4^{5-} tetraedre, sa izrazitom sposobnošću zamene SiO_4^{4-} tetraedara u strukturi minerala (Babič 2003, Hinman 1999, Rankama and Sahama 1950).

Koncentracija silicijuma veoma je izražena pred kraj glavne faze kristalizacije magme. Sadržaj silicijuma je najviši u granitima i primetna je tendencija njegovog opadanja od kiselih ka bazičnim i ultrabazičnim magmatskim stenama. Značajne količine silicijuma nalaze se i u granitnim pegmatitima. Najrasprostranjenija grupa silikatnih minerala u magmatskim stenama jesu plagioklasi i oni sadrže najveći deo silicijuma prisutnog u kontinentalnoj kori. Značajno je i rasprostranjenje alkalnih feldspata i kvarca, pri čemu ove dve grupe minerala, zajedno sa plagioklasima, pripadaju tektosilikatima (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Rankama and Sahama 1950).

Krečnjaci i evaporati sadrže silicijum samo u tragovima, osim u slučaju sočiva ili proslojaka roznaca u nekim karbonatnim stenama (Reimann and Birke 2010, Đorđević, Đorđević i Milovanović 1990).

2.6.2. Biohemija silicijuma

Silicijum je univerzalna strukturna komponenta svih biljaka. Naročito visoke koncentracije javljaju se u stabljikama rastavića i nekih trava. Silicijum-dioksid ulazi u sastav skeleta mnogih nižih organizama. Alge dijatomeje i radiolarije ugrađuju SiO_2 u svoje ljušturice, a silikatni sunderi imaju bodlje sačinjene od silicijum-dioksida. Kao posledica toga, ovi organizmi mogu značajno da snize sadržaj silicijum-dioksida kako u slatkovodnoj, tako i u morskoj sredini. Silicijum je biološki esencijalni mikroelement i za kičmenjake, ali je većini organizama potreban u malim koncentracijama (Reimann and Birke 2010, Langmuir 1997, Rankama and Sahama 1950).

Silicijum je još jedan mikroelement značajan za kalcifikaciju kostiju. Pomaže zarastanju rana i ulazi u sastav kolagena, proteina sadržanog u svim vezivnim tkivima. Istraživanja ukazuju na to da silicijum može da doprinese smanjenju rizika od kardiovaskularnih bolesti, kao i od Alchajmerove bolesti. Ovaj mikroelement takođe podstiče revitalizaciju kože, kose i noktiju. Glavni izvor silicijuma su voda za piće i namirnice bogate vlaknima, a preporučuje se dnevni unos od 0,6 od 1,2 mg (Scheer 1997).

Dokumentovano je blagotvorno dejstvo na ljudski organizam slabomineralizovanih termalnih voda, sa povišenim koncentracijama silicijumove kiseline, posebno kod lečenja kožnih oboljenja, različitih povreda i nekih poremećaja digestivnog trakta (Иванов и Невраев 1964).

2.6.3. Ciklus silicijuma u prirodi

Površinsko razlaganje silikatnih minerala, naročito feldspata, glavni je način dospevanja silicijuma u prirodne vode. Silicijum se u njima javlja u obliku pravih rastvora, koji vremenom, ukoliko prostanu prezasićeni, mogu da se transformišu u koloide. Međutim, silicijum u koloidnoj formi retko prelazi 30–40% zapr. (Reimann and Birke 2010, Посохов 1985, Matthes 1982). Sadržaj silicijuma u okviru zemljišne vlage

najverovatnije je kontrolisan procesima adsorpcije i oslobađanja SiO_2 na površini sitnozrnih čestica zemljišta (minerali glina i različiti hidroksidi) (Langmuir 1997).

Naročito je naglašena koncentracija silicijuma u terigenim sedimentima, koji nastaju transportom i sedimentacijom ostataka raspadanja, tj. mehaničkog detritusa. Među pomenutim sedimentima, maksimalnim sadržajem SiO_2 odlikuju se peščari. Koncentrovanje silicijuma kod mehaničkih sedimenata objašnjava se izuzetnom stabilnošću kvarca prema procesima fizičkog i hemijskog raspadanja. Naime, kristalasti SiO_2 je otporan na hemijsko razlaganje, prilikom procesa površinskog raspadanja, s obzirom na to da mu je rastvorljivost u vodi neznatna, naročito u poređenju sa ostalim silikatnim mineralima. Takođe, kvarc je bez cepljivosti, koja bi doprinela njegovom mehaničkom razlaganju. Zato je kristalasti SiO_2 najtipičniji sastojak svih terigenih sedimenata. Mnogi peščari se sastoje od 70–90% kvarca, a kvarciti (nastali metamorfozom kvarcnih peščara sa silicijskim vezivom) često su takoreći monomineralne stene (Đorđević, Đorđević i Milovanović 1990, Rankama and Sahama 1950).

Najveći deo silicijuma, po nekim procenama čak i preko 95%, ostaje u čvrstim ostacima formiranim tokom površinskog raspadanja, a samo mali deo prelazi u rastvor (Rankama and Sahama 1950). Ako se tome doda činjenica da se radi o biološki esencijalnom elementu za mnoge vodene organizme, jasno je zašto su koncentracije silicijuma u prirodnim vodama uglavnom male (reda veličine nekoliko mg/l), uprkos njegovoj širokoj rasprostranjenosti u različitim stenama i zemljištu.

Vode mora i okeana sadrže znatno manje silicijuma (<1 ppm) od rečnih voda (6–16 ppm) (Hinman 1999). Razlog tome je upravo ugradnja silicijuma u ljuštore različitih morskih organizama. Morski silicijumski sedimenti formiraju se uz učešće biljaka i životinja (dijatomeje, radiolarije, sunđer i dr.), a ostaci njihovih skeleta bitna su komponenta marinskih sedimenata (Rankama and Sahama 1950). Neorganski silicijumski sedimenti stvaraju se taloženjem SiO_2 u blizini gejjira, koji su često bogati silicijumom (Посохов 1975).

Silicijum ima izuzetno široku primenu u mnogim granama industrije, u prvom redu u proizvodnji stakla, cementa, keramike, kao i različitih poluprovodnika. Uprkos učestaloj upotrebi ovog metaloida, zagađenje životne sredine silicijumom teško je detektovati, upravo zbog njegove velike prirodne rasprostranjenosti (u stenama, zemljištu itd.), kao i zbog male rastvorljivosti silicijumovih jedinjenja (Reimann and Birke 2010).

2.6.4. Hidrogeohemija silicijuma

Usled male rastvorljivosti silikatnih minerala, ali i zbog činjenice da ga različiti vodeni organizmi koriste za izgradnju svog skeleta, silicijum se u prirodnim vodama nalazi u relativno malim koncentracijama (Посохов 1985). Sadržaj rastvorenog SiO_2 u različitim prirodnim vodama dat je u Tabeli 2.12.

Tabela 2.12. Koncentracije (ppm) rastvorenog SiO_2 u nekim prirodnim vodama (Langmuir 1997).

Tip vode	Opseg koncentracija	Medijana
Reke i jezera	5–25	14
Morska voda	0,01–7	1
Zemljišna vlaga	<1–117	54
Podzemne vode	5–85	17
Naftne vode (rasoli)	5–60	/
Termalni izvori i gejziri	100–600	/

Medijana koncentracija silicijum-dioksida u površinskim vodama iznosi 14 mg/l, dok je u podzemnim vodama analogna vrednost 17 mg/l (Langmuir 1997). Povišene koncentracije silicijuma javljaju se, između ostalog, u geotermalnim vodama, kao što je slučaj sa gejzirima u nacionalnom parku Jeloustoun (SAD), gde sadržaj SiO_2 dostiže 570 mg/l (Посохов 1975). U termalnim vodama Kamčatke zabeležene su koncentracije SiO_2 i do 300 mg/l (Matthess 1982). Visoki sadržaji silicijuma karakteristični su i za izrazito bazne vode (pH > 9), koje se veoma retko sreću u prirodi. Primer je voda sa izvora Maunt Šasta, u Kaliforniji, čija je pH vrednost 11,6, a sadržaj SiO_2 iznosi 3970 mg/kg (Matthess 1982).

Medijana koncentracija silicijuma u evropskim površinskim vodama iznosi 3,75 mg/l (8,03 mg/l SiO₂), dok je medijana za flaširane vode na evropskom tržištu 6,5 mg/l Si. Povišeni sadržaji silicijuma u flaširanim vodama vezuju se za vulkanski aktivna područja i mlade vulkanske stene Kanarskih ostrva, južnog dela centralne Italije i Kipra. Anomalne vrednosti karakteristične su i za vulkanske stene Centralnog masiva u Francuskoj, Karpate i Dinaride, kao i za tercijarne vulkanite i izmenjene gnajseve u Nemačkoj (Reimann and Birke 2010).

2.6.4.1. Razlaganje silikatnih minerala

Površinsko razlaganje (tj. hidroliza) silikatnih minerala jedan je od najznačajnijih procesa dospevanja jona različitih hemijskih elemenata u hidrosferu. Redosled kojim silikati podležu površinskom raspadanju, to jest oslobađaju svoje jone u okolnu vodenu sredinu, u vezi je sa njihovom termodinamičkom stabilnošću. Dat je uopšteni prikaz tog redosleda, od najpodložnijih do najotpornijih minerala (Hitchon 1999):

olivin = anortit > diopsid, hornblenda > pirokseni, tremolit > albit, alkalni feldspati,
liskuni > kvarc, rutil, cirkon

Uz manje modifikacije, ovo je zapravo isti redosled minerala kao i u Bovenovom reakcionom nizu. Naime, minerali koji kristališu rano i na visokim temperaturama (olivin, bazični plagioklasi) podložniji su površinskom razlaganju od minerala koji se formiraju u kasnijim fazama magmatskog procesa, na relativno nižim temperaturama (muskovit, kvarc) (Babič 2003, Hitchon 1999).

Silikatni minerali se, generalno, mogu podeliti u tri grupe, na osnovu toga kako reaguju kada dođu u dodir sa vodom, to jest kiseonikom, u uslovima površinskog raspadanja. U prvu grupu spadaju minerali čiji su produkti razlaganja najvećim delom rastvorljivi i ovi minerali se razlažu ravnomerno (olivin, pirokseni). Minerali, čiji je određeni deo produkata razlaganja nerastvoran u vodi, razlažu se neravnomerno, tj. transformišu se u nove minerale. U ovu grupu spadaju feldspati, koji se prilikom površinskog raspadanja transformišu u minerale glina.

Treću grupu čine silikati koji su izuzetno otporni na površinsko raspadanje, praktično su nerastvorljivi u vodi i mogu se smatrati nereaktivnim. Kvarc je tipičan predstavnik ove grupe i ostaje u kori raspadanja i nakon transformacije ili rastvaranja drugih minerala (Hinman 1999).

Rastvorljivost amornog SiO_2 (60–80 mg/l na 0 °C; 100–140 mg/l na 25 °C; 300–380 mg/l na 90 °C) značajno je veća u poređenju sa, takoreći, nerastvornim kristalastim SiO_2 , naročito kvarcom (6 mg/l na 25 °C) (Matthess 1982). Rastvorljivost SiO_2 , kako amornog, tako i kristalastog, uvećava se sa porastom temperature, pa se iz tog razloga u termalnim vodama javljaju povišene koncentracije silicijuma. Takođe, zavisnost između sadržaja SiO_2 u podzemnim vodama i temperature koristi se kao geotermometar i ima široku primenu kod ispitivanja geotermalnih resursa (Stojković, et al. 2013, Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999).

Osim temperature, na rastvorljivost SiO_2 utiče i pH vrednost rastvora, kao i prisustvo različitih soli u njemu. Silicijum-dioksid se intenzivno rastvara u vodama sa niskim pH vrednostima, kao što je slučaj sa rudničkim vodama ili vodama sa povišenim koncentracijama ugljen-dioksida. Rastvorljivost SiO_2 višestruko se uvećava i u podzemnim vodama koje sadrže Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaOH i NaCl (Reimann and Birke 2010, Посохов 1985).

Sadržaj SiO_2 u većini prirodnih voda kreće se između minimalnih vrednosti, koje odgovaraju zasićenju u odnosu na kvarc, i maksimalnih vrednosti, koje odgovaraju zasićenju u odnosu na amorfni SiO_2 . Kvarc relativno sporo dostiže ekvilibrijum, dok se amorfni SiO_2 rastvara i taloži znatno brže. Zato su prirodne vode uglavnom izrazito prezasićene u odnosu na kvarc, a nezasićene ili blizu zasićenja u odnosu na amorfni silicijum-dioksid (Hinman 1999, Hitchon 1999).

2.6.4.2. Oblici migracije silicijuma u podzemnim vodama

Silicijum se u prirodnim vodama uglavnom javlja u obliku pravih rastvora (molekulskih disperznih sistema), sačinjenih od hidratiziranih molekula silicijumove kiseline (H_4SiO_4), a moguće je i njegovo pojavljivanje u vidu koloida. Pri niskim pH vrednostima, u podzemnim vodama sa povišenim koncentracijama fluora, moguće je pojavljivanje kompleksnog oblika SiF_6^{2-} . Na rastvorljivost amorfno silicijum-dioksida ne utiču promene pH vrednosti u intervalu od 0 do 9, ali se, pri porastu pH iznad 9, njegova rastvorljivost naglo povećava, a silicijumova kiselina u znatnoj meri disosuje, stvarajući H_3SiO_4^- jon (Reimann and Birke 2010, Hitchon 1999, Hem 1992, Matthes 1982).

Vremenom može da dođe do prelaska prezasićenih rastvora silicijuma u koloide, koji podležu flokulaciji u blago baznoj sredini, to jest prelaze u gel u blago kiselj sredini. Prevođenje pravih rastvora silicijuma u koloide zavisi od pH, temperature, stepena prezasićenja rastvora i prisustva već formiranih koloida silicijuma. Uzrok formiranja koloida može da bude hlađenje termalnih voda sa visokim sadržajem silicijuma ili porast koncentracije silicijuma u podzemnim vodama usled isparavanja. Inače, transformacija pravih rastvora SiO_2 u koloide veoma je spor proces, koji može da traje danima, pa i godinama (Matthes 1982).

2.6.4.3. Faktori migracije silicijuma u podzemnim vodama

Koncentracije silicijuma u podzemnim vodama prvenstveno zavise od litologije izdani (Tabela 2.13). Najveći sadržaji SiO_2 vezuju se za procese površinskog raspadanja visokotemperaturnih minerala, kao što su olivin i pirokseni, koji su česti u piroklastičnim i bazičnim stenama. Razlaganje visokotemperaturnih plagioklasa, prisutnih u različitim dubinskim magmatskim stenama, kao i u arkozama i grauvakama, takođe doprinosi visokim koncentracijama SiO_2 u podzemnim vodama. Najsiromašnije silicijumom su podzemne vode iz stena u čijem sastavu dominira kvarc, uz manje količine minerala glina, kao što su kvarcni peščari. Mali sadržaji silicijuma su i u vodama iz krečnjaka (Langmuir 1997).

Tabela 2.13. Prosečne koncentracije (ppm) rastvorenog SiO₂ u podzemnim vodama iz različitih tipova stena (Langmuir 1997).

Tip stene	Koncentracije
Piroklastični vulkaniti	85
Bazalti	50
Dubinske kisele stene, arkoze i grauvake	50
Marinski sedimenti	15
Krečnjaci i dolomiti	5–14

Sumarno posmatrano, najniži sadržaji silicijuma u prirodnim vodama (manje od nekoliko ppm) vezuju se za sledeće procese, tj. pojave (Langmuir 1997):

- u površinskim vodama i u morskoj sredini – izvlačenje silicijuma iz vode od strane organizama čiji je skelet sačinjen od silicijum-dioksida (alge dijatomeje, radiolarije, silikatni sunđer i itd.);
- u podzemnim vodama – odsustvo dobro rastvorljivih silikatnih minerala, to jest, dominantno prisustvo praktično nerastvornog kvarca.

Najviše koncentracije silicijuma u podzemnim vodama (≥ 50 ppm) rezultat su površinskog razlaganja stena koje sadrže visokotemperaturne silikatne minerale. Silicijumom su bogate i termalne, kao i izrazito bazne podzemne vode, zbog povećane rastvorljivosti SiO₂ na visokim temperaturama i pri visokim pH vrednostima (Langmuir 1997).

Tabela 2.14. Kratak izvod iz hidrogeohemije razmatranih mikroelemenata.

		Oblici migracije		Hidrogeohemijske barijere	Najpovoljniji uslovi migracije
F		HF, SiF ₆ ²⁻ , AlF _n ³⁻ⁿ , BF _n ³⁻ⁿ	pH < 4–5	bazna hidrolitička barijera – pri uvećanju pH dolazi do razaranja kompleksnih jedinjenja; sorpciona hidroksidna barijera – na kontaktu sa stenama bogatim hidroksidima Fe, Mn, Al; sorpciona glinovita barijera – na kontaktu sa glinama; sorpciona karbonatna barijera – taloženje fluora zajedno sa kalcijum-karbonatom; zemnoalkalna barijera – negativan uticaj Ca na migraciju fluora, usled male rastvorljivosti CaF ₂	malomineralizovane, bazne (pH do 9–10), azotne (95–100 zapr.% N ₂), termalne (>50 °C), HCO ₃ (SO ₄)–Na, > 100 mg/l SiO ₂ , niske konc. Ca
		AlF _n ³⁻ⁿ , BF _n (OH) _n ^{q-}	pH 5–9		
		F ⁻	pH > 9		
B		H ₃ BO ₃	niske konc. B, mala M, pH < 7	barijera isparavanja – taloženje usled koncentovanja, pri velikim M i visokim t° (lagune, slana jezera, p.v. zone aeracije u aridnim oblastima); koprecipitacija sa drugim solima u sedimentac. basenima interakcija boronosnih p.v. i okolnih stena; sorpciona barijera – sorpcija na glinama i hidroksidima Fe, Mn, Mg; temperaturna barijera – taloženje B (u travertinima), usled naglog hlađenja, na mestima isticanja ugljikiseli termalnih voda	najdublji horizonti arteskkih basena; <u>litologija izdani</u> : halogeni i peskovito-glinoviti sedimenti (fina granulacija, zasoljeni baseni); CO₂ , metan i dr. ugljovodonici; visoka M; spora vodozamena; HCO ₃ –Cl–Na ili Cl–HCO ₃ –Na; kvartarni (savremeni) magmatizam; parageneza sa K i Cl <u>(u opisanim uslovima)</u>
		B(OH) ₄ ⁻	pH > 10		
	dobro rastvorljivi joni poliborata	B ₃ O ₃ (OH) ₄ ⁻ , B ₄ O ₅ (OH) ₄ ²⁻ , B ₅ O ₆ (OH) ₄ ⁻ , BO ₂ ⁻ , B ₄ O ₇ ²⁻	visoke konc. B, povišena M, pH 6–11		
	kompleksni oblici	BF ₄ ⁻ , BF ₃ (OH) ⁻ , BF ₂ (OH)	kisele vode		

Tabela 2.14. Kratak izvod iz hidrogeohemije razmatranih mikroelemenata (nastavak).

		Oblici migracije		Hidrogeohemijske barijere	Najpovoljniji uslovi migracije
Li	Li^+	dominantan oblik		sorpciona barijera – sorpcija na mineralima glina (max na montmorijonitu; veća iz $\text{HCO}_3\text{-Na}$ nego iz $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ voda), zeolitima i hidroksidima Mn	hloridni rasoli arteskkih basena: Cl–Ca–Na i Cl–Mg–Ca vode, dublji horizonti, visoka M, CO_2 , niske pH; ugljokisele termalne vode: kvartarni magmatizam, neotektonski pokreti, <u>graniti i pegmatiti</u> , Cl– $\text{HCO}_3\text{-Na}$ i $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ vode, dublji horizonti, visoka M, CO_2 , parageneza sa Cl, B, K (u mineralnim vodama)
	LiOH^0 ,	pH > 12	M ~ morska voda, visoke konc. Li		
	LiSO_4^- ,	SO_4 : $10^2\text{--}10^3$ mg/l			
	LiPO_4^{2-}				
K	K^+	dominantan oblik		sorpciona barijera – intenzivna adsorpcija i apsorpcija glinama; biogeohemijska barijera – vezivanje od strane biljaka; barijera isparavanja – taloženje soli K iz voda obogaćenih K (slana jezera, rasoli); sulfatna barijera – taloženje jarozita, alunita i dr. u zonama oksidacije sulfidnih ležišta, piritonosnih škriljaca i glina ili dejstvom sumporokiselinskih procesa	ograničena migrativnost uslovljava male konc. K u većini prirodnih voda! <u>retke</u> pojave ekstremnih konc.: formacione vode vezane za ležišta soli natrijuma i kalijuma; pojave termalnih mineralnih voda, često u zatvorenim basenima, bez prihranjivanja
	KCl^0 , KCO_3^- , KHSO_4^0 , KSO_4^- , KHPO_4^-	M ~ morska voda			

Tabela 2.14. Kratak izvod iz hidrogeohemije razmatranih mikroelemenata (nastavak).

	Oblici migracije		Hidrogeohemijske barijere	Najpovoljniji uslovi migracije
Sr	Sr^{2+}	dominantan oblik	sulfatna barijera – taloženje slabo rastvorljivog celestina; karbonatna barijera – taloženje slabo rastvorljivog stroncijanita; biogeohemijska barijera – vezivanje od strane vodenih organizama;	Cl-rasoli i formacione vode (dobro rastvorljiv SrCl_2 , male konc. CO_3^{2-} i SO_4^{2-}): na velikim dubinama, u arteskim basenima, povišena M; HCO₃ CO₂ vode (relativno dobro rastvorljiv $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$) parageneza sa B i Li (u mineralnim CO ₂ vodama)
	$\text{Sr}(\text{OH})^-$, SrCO_3^0 , SrHCO_3^+ , SrSO_4^0	pri većim jonskim jačinama rastvora	barijera isparavanja – koprecipitacija celestina i gipsa kod rasola obogaćenih Sr, u zatvorenim strukturama, i kod termalnih voda sa povišenim koncentracijama Sr	
Si	pravi rastvori H_4SiO_4 , ređe koloidi		biogeohemijska barijera – vezivanje od strane vodenih organizama	male konc. Si u većini prirodnih voda! (mala rastvorljivost silikatnih minerala i vezivanje Si od strane vodenih organizama) <u>retke</u> pojave povišenih konc.: razlaganje visokotemperaturnih silikatnih minerala; termalne p.v.; izrazito bazne p.v.
	SiF_6^{2-}	niske pH vrednosti		
	H_3SiO_4^-	pH > 9		

**3. PRIMENA MULTIVARIJANTNE
STATISTIČKE ANALIZE U CILJU
DEFINISANJA USLOVA MIGRACIJE I
RASPROSTRANJENJA ESENCIJALNIH
MIKROELEMENATA U ISPITIVANIM
MINERALNIM VODAMA**

U ovom delu rada prikazani su rezultati statističke obrade hidrohemijskih podataka, tj. fizičko-hemijskih karakteristika 110 uzoraka mineralnih voda sa teritorije Srbije. S obzirom da se radi o velikom skupu podataka, primenjene su multivarijantne statističke metode (faktorna analiza i klaster analiza), kako bi se bolje i sveobuhvatnije sagledale raspoložive informacije. Cilj ovakvog pristupa jeste identifikacija statističkih relacija između ispitivanih uzoraka mineralnih voda, pri čemu se polazi od pretpostavke da su vode sličnog hemizma genetski vezane za izdani sličnih litološko-mineraloških, hidrogeoloških i dr. karakteristika. Drugi važan cilj jeste tumačenje uspostavljenih relacija sa aspekta hidrogeohemijskih procesa, koji utiču na migraciju i rasprostranjenje ispitivanih esencijalnih mikroelemenata.

Pored primene multivarijantne statističke analize, dat je i prikaz zakonomernosti raspodele šest analiziranih mikroelemenata u mineralnim vodama Srbije, i to pomoću statističkih dijagrama (histograma i dijagrama kumulativne frekvence) i karata distribucije koncentracija elemenata. Takođe, razmatran je i uticaj ovih esencijalnih mikroelemenata na zdravlje ljudi i efekti njihovog unošenja u organizam putem pijaće vode. Sagledani su domaći i strani pravilnici i smernice koji se odnose na maksimalne dozvoljene, odnosno preporučene koncentracije ovih elemenata, kako u vodi za piće iz javnih vodovoda, tako i u flaširanoj vodi.

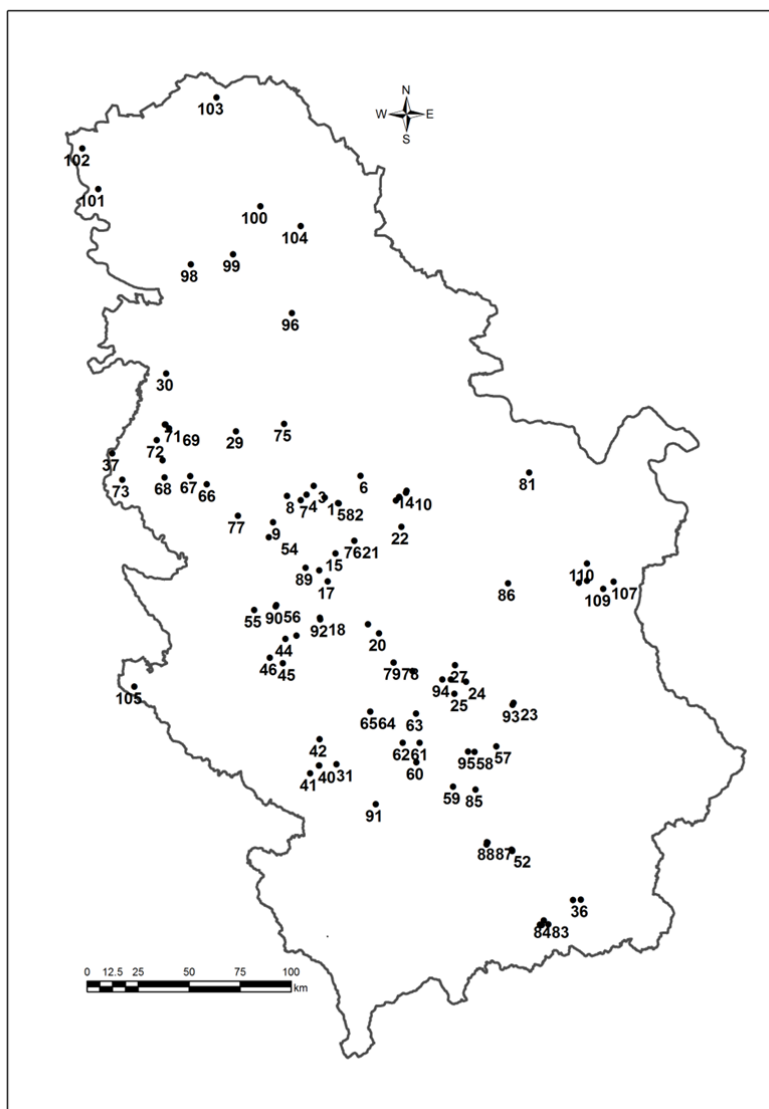
3.1. Prikupljanje, verifikacija i sistematizacija hidrohemijskih podataka

U okviru ovog istraživanja ispitivane su fizičko-hemijske karakteristike pojava mineralnih voda na teritoriji Srbije, u cilju definisanja faktora koji utiču na migraciju odabrane grupe mikroelemenata. Uzorci mineralnih voda uzimani su sa izvora i iz kopanih i bušenih bunara. Uzorkovanje je vršeno u periodu 2008–2012. godine, širom teritorije Srbije, pri čemu je prikupljeno preko 130 uzoraka mineralnih voda iz različitih geoloških sredina (magnetske, metamorfne i sedimentne stene).

Prilikom prikupljanja, konzerviranja i transporta uzoraka mineralnih voda poštovani su uobičajeni postupci, a sve analize vršene su primenom standardnih metoda, u akreditovanoj Laboratoriji Gradskog zavoda za javno zdravlje, Beograd, kao i u Laboratoriji za hidrohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu. Uzorci su filtrirani na mestu uzorkovanja, a nestabilni fizičko-hemijski parametri mereni su *in situ*, na sirovim uzorcima. Potenciometrijskom metodom određivan je pH indeks, konduktometrijskom metodom – specifična elektroprovodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$), a koncentracija slobodnog CO_2 (mg/l) određivana je volumetrijskom metodom, titracijom standardnim rastvorom 0,1M NaOH, uz fenolftalein kao indikator. Takođe, na svakoj lokaciji merene su temperature vode i vazduha, kao i X, Y i Z koordinate uzorkovane pojave.

U laboratoriji su određivane koncentracije sledećih elemenata, to jest jona: Ca (mg/l), Mg (mg/l), Na (mg/l), Cl (mg/l), HCO_3 (mg/l), SO_4 (mg/l), K (mg/l), Si (mg/l), F (mg/l), B ($\mu\text{g}/\text{l}$), Li ($\mu\text{g}/\text{l}$), Sr ($\mu\text{g}/\text{l}$) i Al ($\mu\text{g}/\text{l}$). Hidrokarbonati su određivani volumetrijski, titracijom sa 0,1M HCl, uz metil-oranž kao indikator. Za određivanje koncentracija anjona primenjivana je metoda jonske hromatografije (Dionex ICS-3000 DC), a za katjone – metoda ICP-OES (Varian). Mineralizacija analiziranih voda dobijena je računskim putem.

Po završetku terenskog dela istraživanja i nakon prikupljanja svih laboratorijskih analiza, izvršena je sistematizacija raspoloživih hidrohemijskih podataka. Izvestan broj uzoraka mineralnih voda izuzet je iz dalje statističke obrade podataka. Uzorci su najčešće odbacivani iz sledećih razloga: nekompletne hemijske analize, elektro-neutralnost (greška u jonskom balansu) veća od 5 %, slični ili gotovo isti uzorci na bliskim lokacijama, neprecizno određene koordinate lokacija uzorkovanih voda i sl. Nakon pomenute eliminacije, raspoloživi skup podataka sastojao se od 110 uzoraka mineralnih voda, čije su lokacije prikazane na Slici 3.1, a nazivi dati u Prilogu 1.



Slika 3.1. Lokacije ispitivanih mineralnih voda.

Od ukupno 18 analiziranih fizičko-hemijskih parametara, četiri parametra nisu razmatrana prilikom dalje statističke obrade podataka. Sadržaj slobodnog CO₂ i elektroprovodljivost su isključeni usled nekompletnih merenja (nedostajalo je preko 30 % merenja), računski određena mineralizacija je izbačena da bi se izbegla multikolinearnost prilikom primene statističkih metoda, a sadržaj aluminijuma je izbačen jer je više od 30 % vrednosti bilo ispod nivoa detekcije. Kod preostalih 14 parametara, podaci koji nedostaju procenjeni su na jedan od sledećih načina: vrednosti koje su ispod nivoa detekcije zamenjene su sa $\frac{3}{4}$ vrednosti nivoa detekcije, a vrednosti koje nisu merene zamenjene sa prosečnom vrednošću (tačnije, medijanom) za dati parametar. Takođe, izvršeno je i usklađivanje mernih jedinica, svi analizirani parametri izraženi su u mg/l.

Prilikom preliminarne obrade hidrohemijskih podataka korišćeni su softveri AquaChem 5.1 (Schlumberger Water Services) i PHREEQC 2.18 (U.S. Geological Survey).

Rezultat opisane sistematizacije jeste skup hidrohemijskih podataka sačinjen od 14 parametara hemijskog sastava merenih na 110 uzoraka mineralnih voda sa teritorije Srbije.

3.2. Priprema podataka za multivarijantnu statističku analizu

Obrada rezultata hemijskih analiza podzemnih voda često podrazumeva sagledavanje velikog broja podataka, što otežava interpretaciju i prikaz svih informacija kojima istraživač raspolaže. Multivarijantne statističke metode veoma su korisna alatka u hidrogeohemijskim istraživanjima, jer omogućavaju organizovanje i pojednostavljivanje velikih skupova podataka. One značajno doprinose uočavanju korelacija između analiziranih hemijskih parametara, ali i proceni sličnosti između uzoraka, tj. pojava podzemnih voda. Multivarijantne statističke metode imaju za cilj identifikaciju hidrogeohemijskih procesa odgovornih za formiranje sastava podzemnih voda. Njihovom primenom, uz prethodno poznavanje geoloških i hidrogeoloških karakteristika izdani, moguće je rešiti pitanje porekla podzemnih voda, kao i putanje njihove cirkulacije. Multivarijantne statističke metode se koriste i za definisanje faktora migracije i rasprostranjenja određenih elemenata. Mogu da ukažu na izvesne anomalije u hemijskom sastavu podzemnih voda, prouzrokovane npr. antropogenim uticajem (Suvedha, et al. 2009, Cloutier, et al. 2008, Yidana, Ophori and Banoeng-Yakubo 2008, Helena, et al. 1999).

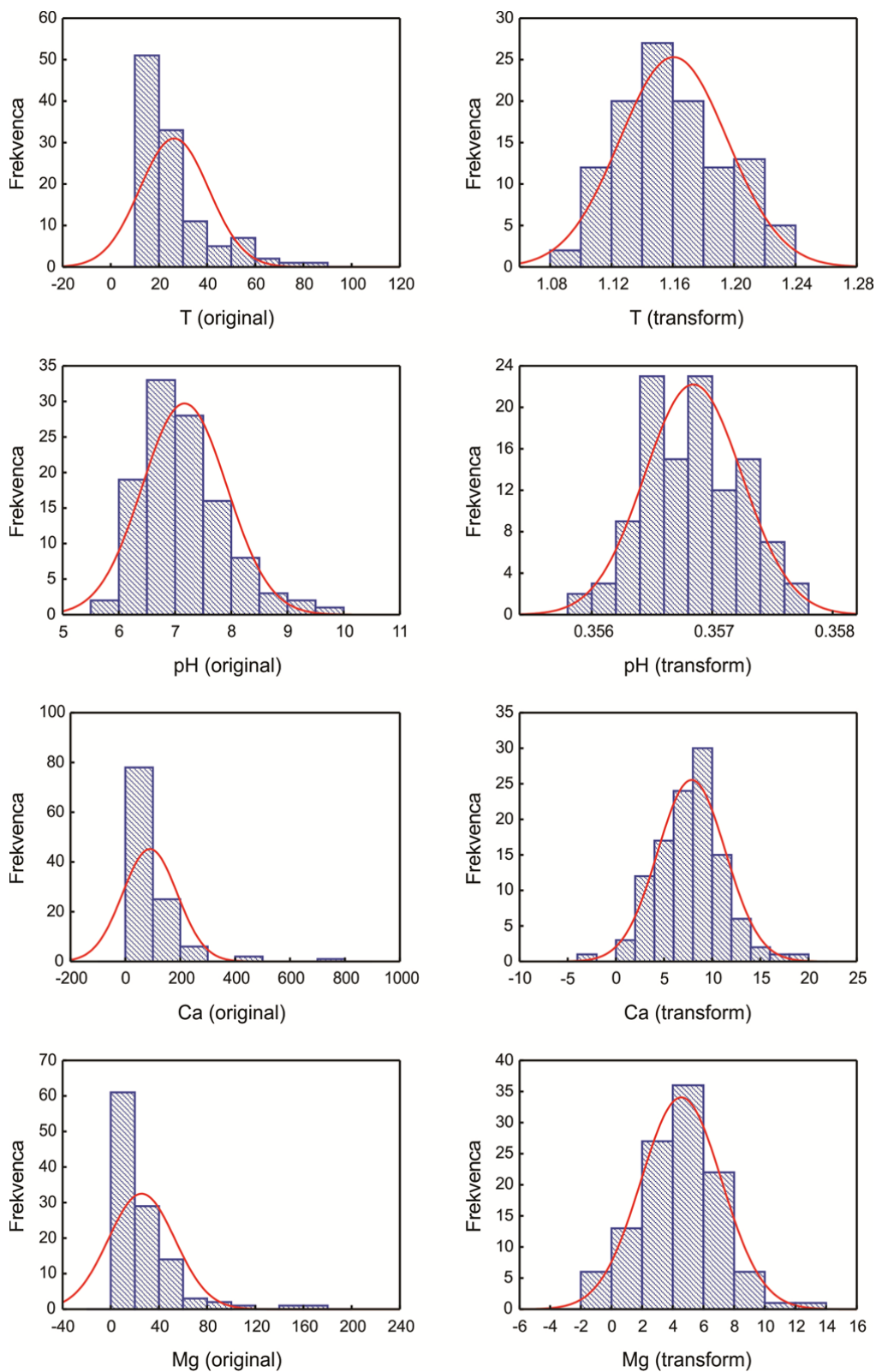
Za statističke proračune korišćeni su softverski paketi IBM SPSS Statistics 19.0 i StatSoft STATISTICA 10.0.

Za raspoloživi skup hidrohemijjskih podataka određene su elementarne statističke veličine: aritmetička i geometrijska sredina, medijana, minimalna i maksimalna vrednost, opseg i koeficijent asimetrije (Tabela 3.1). Na osnovu vrednosti prikazanih u Tabeli 3.1. konstatovano je da se koncentracije merenih parametara ne pokoravaju normalnom zakonu raspodele. Naime, koeficijenti asimetrije su izrazito pozitivni, a uočljiva su i značajna neslaganja između aritmetičke sredine, geometrijske sredine i medijane, što su sve pokazatelji odstupanja od normalne raspodele. Ovo je potvrđeno i primenom Kolmogorov-Smirnov testa normalnosti raspodele.

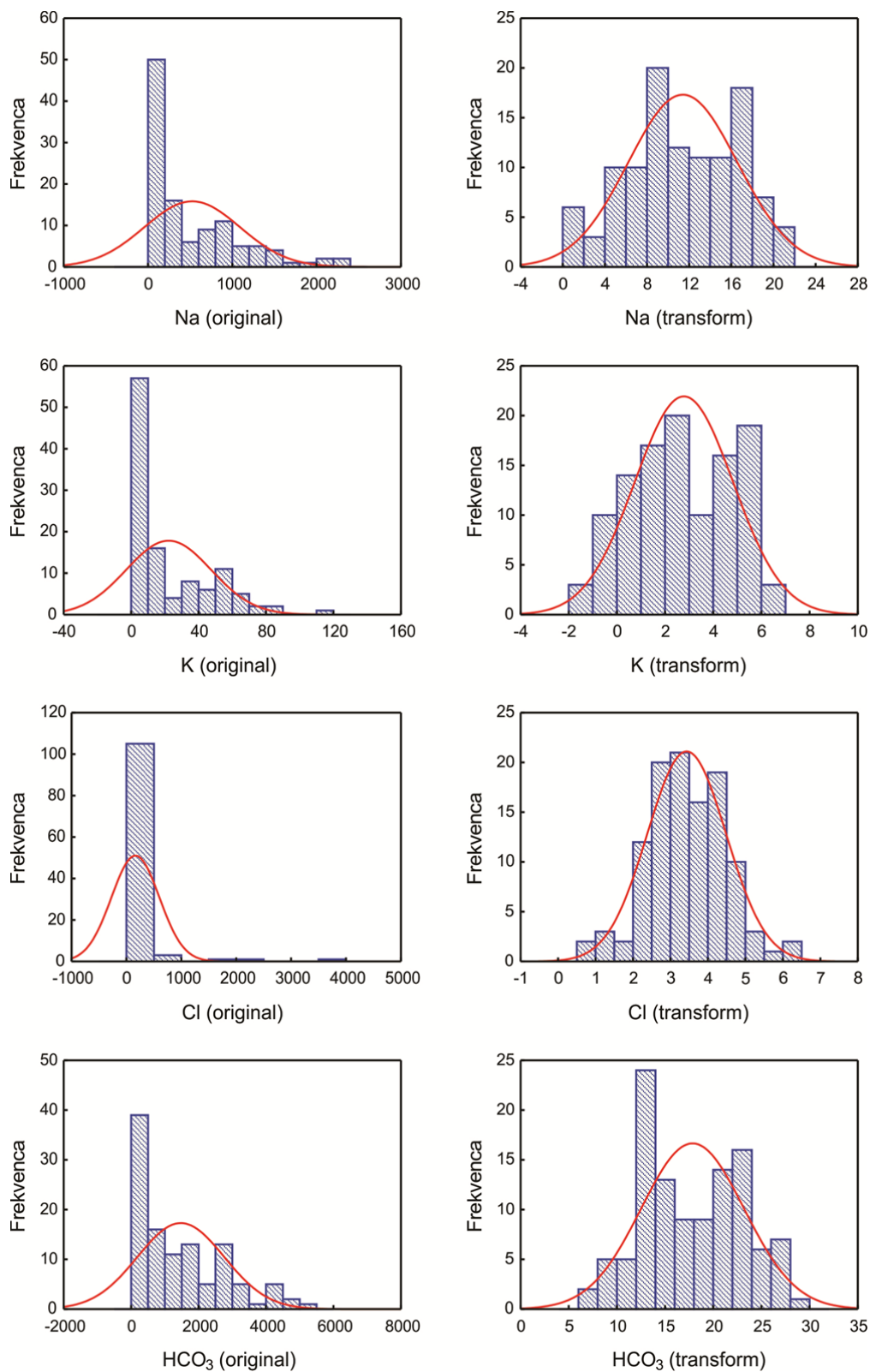
Tabela 3.1. Rezultati elementarnih statističkih proračuna za 110 analiziranih uzoraka mineralnih voda.

Parametri	Aritmetička sredina	Geometrijska sredina	Medijana	Minimum	Maksimum	Opseg	Koeficijent asimetrije
T (°C)	26.11	23.32	21.00	12.30	83.20	70.90	1.75
pH	7.16	7.12	7.04	5.90	9.62	3.72	1.00
Ca (mg/l)	87.97	47.57	64.60	0.07	731.46	731.39	3.47
Mg (mg/l)	25.31	13.75	17.82	0.07	174.25	174.18	2.85
Na (mg/l)	517.09	212.13	281.00	2.50	2230.00	2227.50	1.32
K (mg/l)	21.96	8.98	10.00	0.20	113.00	112.80	1.28
Cl (mg/l)	157.66	51.17	43.25	2.00	3506.27	3504.27	5.98
HCO ₃ (mg/l)	1456.89	913.38	1010.00	48.80	5221.60	5172.80	1.03
SO ₄ (mg/l)	85.74	24.89	25.00	0.80	1298.00	1297.20	4.74
Si (mg/l)	18.73	14.71	13.31	2.50	52.36	49.86	0.78
F (mg/l)	2.53	0.99	1.11	0.05	21.60	21.55	2.77
B (mg/l)	4.49	1.00	1.02	0.01	32.60	32.59	1.95
Li (mg/l)	0.74	0.22	0.26	0.003	6.05	6.047	2.35
Sr (mg/l)	1.10	0.52	0.66	0.004	7.97	7.966	2.29

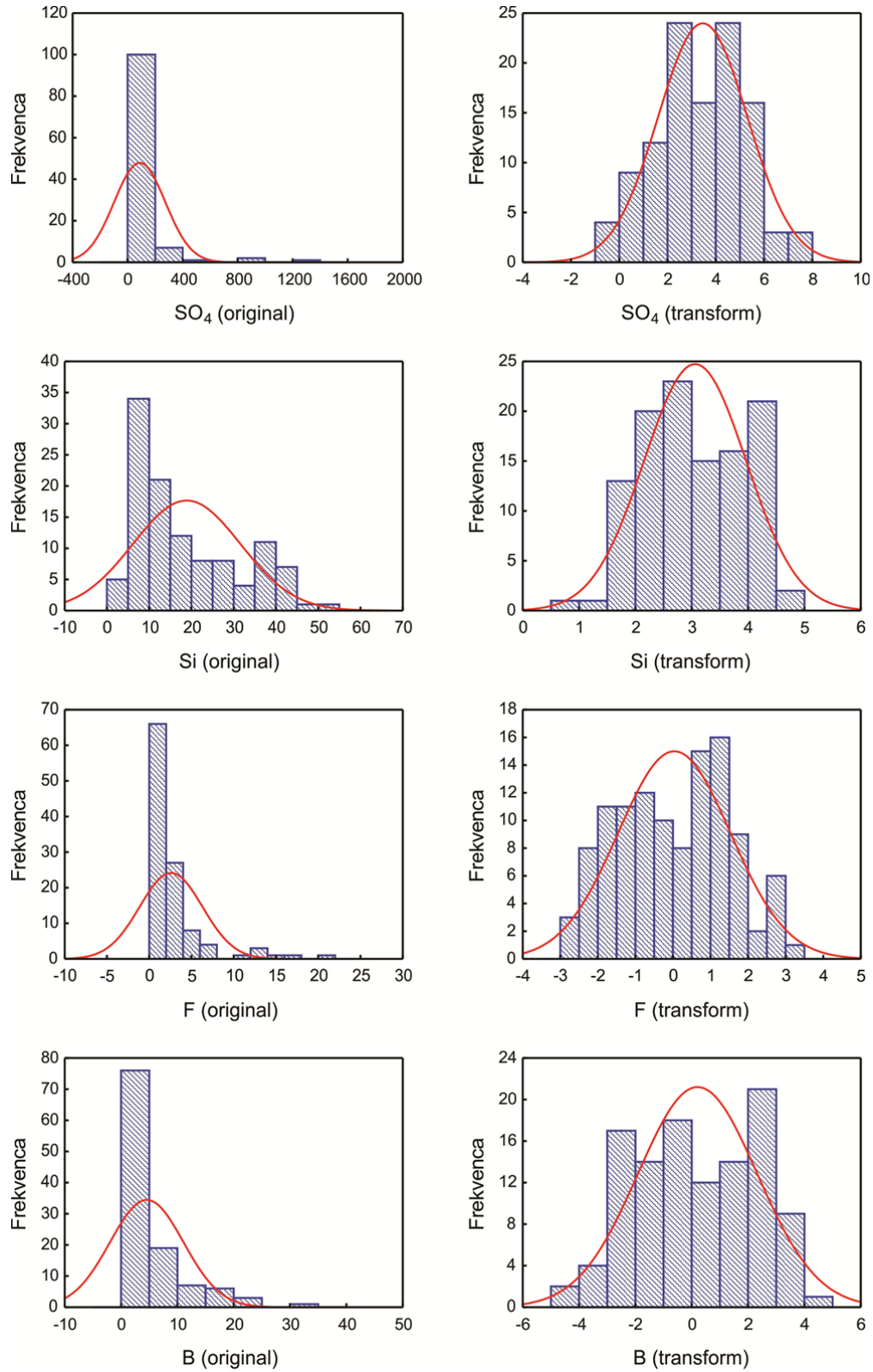
Odstupanje od normalne raspodele potvrđuju i histogrami analiziranih parametara, koji su asimetrični u desnu stranu, to jest sadrže mali broj visokih vrednosti (histogrami na levoj strani Slike 3.2, označeni sa *original*). Da bi se rešio problem odstupanja podataka od normalne raspodele, primenjena je Boks-Koks transformacija (Box and Cox 1964, Sakia 1992). Radi se o skupu transformacija koje optimalno normalizuju svaku od zadatih varijabli (tj. parametara). Na taj način se eliminiše potreba da istraživač sam nasumično isprobava različite transformacije (logaritmovanje, inverzna vrednost, kvadratni i kubni koren itd.), u potrazi za najboljom opcijom (Osborne 2010). Nakon primene Boks-Koks transformacije, normalnost transformisanih podataka proverena je primenom Kolmogorov-Smirnov testa, kao i vizuelnom inspekcijom histograma transformisanih podataka (histogrami na desnoj strani Slike 3.2, označeni sa *transform*), i utvrđeno je da raspodela transformisanih podataka u zadovoljavajućoj meri odgovara standardnoj normalnoj raspodeli.



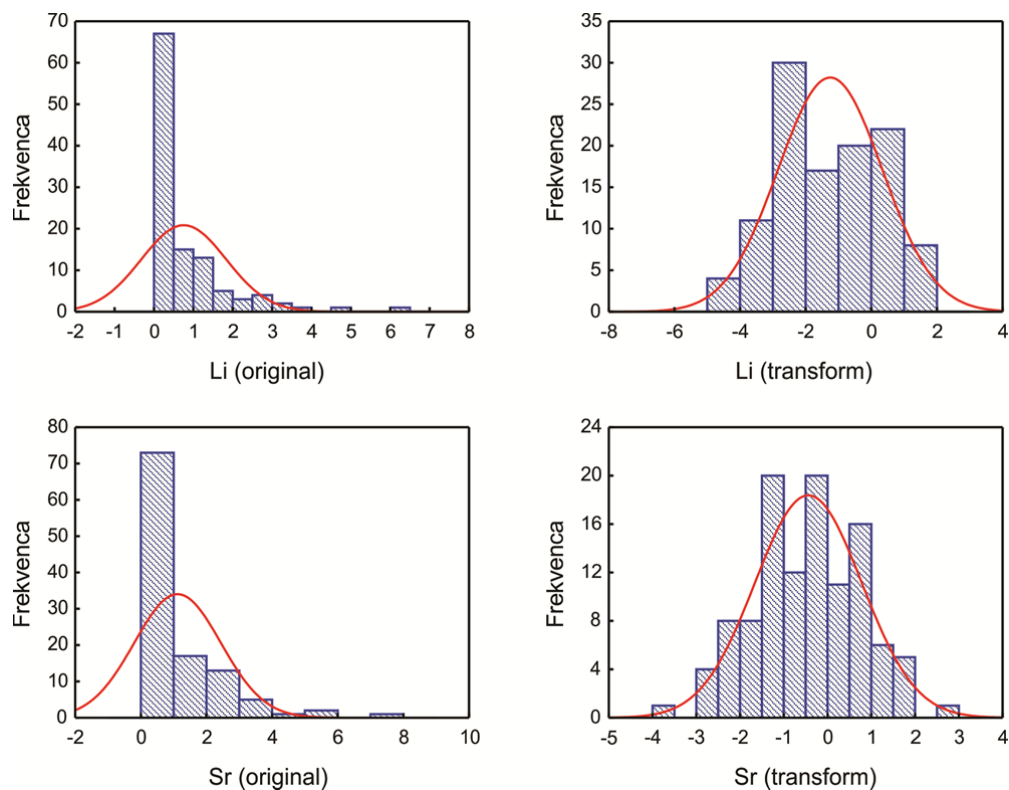
Slika 3.2. Histogrami analiziranih parametara hemijskog sastava, pre (original) i posle (transform) Boks-Koks transformacije.



Slika 3.2. Histogrami analiziranih parametara hemijskog sastava, pre (original) i posle (transform) Boks-Koks transformacije (nastavak).



Slika 3.2. Histogrami analiziranih parametara hemijskog sastava, pre (original) i posle (transform) Boks-Koks transformacije (nastavak).



Slika 3.2. Histogrami analiziranih parametara hemijskog sastava, pre (original) i posle (transform) Boks-Koks transformacije (nastavak).

Na kraju je svih 14 varijabli¹¹ standardizovano, tako što su izračunate njihove tzv. standardne vrednosti (z-vrednosti), prema sledećoj jednačini (Güler, et al. 2002):

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

pri čemu je:

z_i = standardna vrednost uzorka i ;

x_i = vrednost uzorka i ;

\bar{x} = aritmetička sredina;

s = standardna devijacija.

¹¹ U daljem tekstu se podrazumeva: varijabla = parametar hemijskog sastava.

Standardizacija prevodi prethodno transformisane podatke u niz z -vrednosti, koje ukazuju na to koliko standardnih devijacija je dati podatak udaljen od aritmetičke sredine. Standardizacijom se postiže da sve varijable imaju jednaku težinu u statističkoj analizi, čime se prevazilazi problem različitih mernih jedinica i različitih redova veličine podataka (Cloutier, et al. 2008, Güler, et al. 2002, Helena, et al. 1999).

3.3. Rezultati multivarijantne statističke analize

3.3.1. Faktorna analiza

Jedna od metoda koje se često primenjuju u hidrogeohemiji jeste faktorna analiza. Ona omogućava otkrivanje interkorelacija unutar velikih skupova analitičkih podataka, tj. grupisanje varijabli koje su međusobno korelisane i koje se mogu dovesti u vezu sa određenim hidrogeohemijskim procesom. Osnovni cilj faktorne analize jeste izdvajanje tzv. faktora, kojih treba da je što manje, a koji pri tom objašnjavaju značajan deo varijanse polaznog skupa podataka. Dakle, svrha ove metode jeste svođenje većeg broja varijabli (hemijski parametri koje merimo) na manji broj faktora, koji dalje podležu hidrogeohemijskoj interpretaciji (Cloutier, et al. 2008, Drever 1997, Davis 1986).

U ovom istraživanju faktorna analiza je primenjena na skup hidrohemijskih podataka koji čini 14 parametara hemijskog sastava merenih na 110 uzoraka mineralnih voda sa teritorije Srbije. Analizirane su koncentracije (u mg/l) sledećih elemenata: Ca, Mg, Na, Cl, HCO₃, SO₄, K, Si, F, B, Li, Sr, kao i temperatura (°C) i pH. U analizi su korišćeni transformisani podaci (Boks-Koks transformacija, standardizacija).

Najpre je ispitana međusobna korelisanost analiziranih varijabli. U Tabeli 3.2. prikazani su Pirsonovi koeficijenti korelacije za normalizovane podatke. Istaknute vrednosti predstavljaju visoke koeficijente korelacije, veće od 0,5 (Field 2005). Uočava se pozitivna korelacija natrijuma sa borom, hlorom, kalijumom, hidrokarbonatima i litijumom, a takođe i pozitivna korelacija između kalcijuma i stroncijuma. Visoki negativni koeficijenti korelacije javljaju se između pH vrednosti i, u prvom redu, kalcijuma, ali i kalijuma i hidrokarbonata. Sulfati ne pokazuju izraženu korelaciju ni sa jednom od analiziranih varijabli (svi koeficijenti korelacije manji od 0,3).

Tabela 3.2. Koeficijenti korelacije 14 parametara hemijskog sastava ispitivanih mineralnih voda.

	T	pH	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	Si	F	B	Li	Sr
T	1.000													
pH	0.322	1.000												
Ca	-0.350	-0.706	1.000											
Mg	-0.161	-0.367	0.368	1.000										
Na	0.078	-0.178	0.057	-0.007	1.000									
K	0.015	-0.536	0.381	0.197	0.793	1.000								
Cl	0.116	-0.116	0.033	0.046	0.798	0.577	1.000							
HCO ₃	-0.124	-0.557	0.423	0.166	0.746	0.784	0.510	1.000						
SO ₄	0.068	0.095	-0.117	0.156	0.146	0.144	0.156	-0.065	1.000					
Si	0.333	-0.168	0.012	-0.099	0.170	0.302	0.028	0.071	0.158	1.000				
F	0.164	0.063	-0.254	-0.281	0.573	0.483	0.365	0.320	0.243	0.344	1.000			
B	0.046	-0.146	0.071	-0.022	0.801	0.689	0.695	0.610	0.188	0.135	0.609	1.000		
Li	0.049	-0.390	0.346	0.087	0.707	0.804	0.447	0.674	0.035	0.360	0.527	0.689	1.000	
Sr	-0.015	-0.423	0.503	0.199	0.497	0.609	0.384	0.556	0.056	0.176	0.257	0.428	0.544	1.000

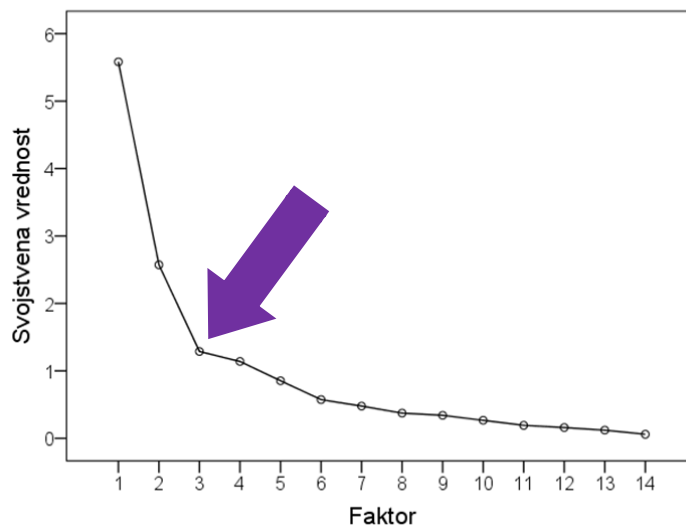
Program SPSS takođe omogućava proračun vrednosti tzv. Kajzer-Majer-Olkinove mere adekvatnosti uzorka (*Kaiser-Meyer-Olkin Measure of Sampling Adequacy, KMO*), koja služi za proveru da li je veličina ispitivanog skupa podataka dovoljna, tj. da li za dati broj analiziranih varijabli imamo dovoljan broj uzoraka voda. Ova vrednost pomaže u proceni da li je primena faktorne analize prikladna u datom slučaju (Field 2005). S obzirom da pomenuta vrednost KMO iznosi 0,792 (sve vrednosti veće od 0,5 smatraju se prihvatljivim (Hutcheson and Sofroniou 1999)), konstatovano je da je dati skup podataka adekvatne veličine i da je primena faktorne analize moguća.

Pored proračuna vrednosti KMO, rađen je i Bartletov test, kojim se proverava da li su analizirane varijable u zadovoljavajućoj meri međusobno korelisane (Field 2005). Utvrđeno je da je test statistički značajan ($p < 0,05$), pa se usvaja pretpostavka da je korelisanost varijabli zadovoljavajuća.

Metoda „izvlačenja“ faktora, upotrebljana u ovom primeru, jeste tzv. analiza glavnih komponentata (*Principal Component Analysis, PCA*). Ova metoda izdvaja onoliko glavnih komponentata koliko ima i varijabli, zato što ona obuhvata i zajedničku i specifičnu varijansu podataka. Nakon primene PCA sledi odabir određenog broja prvih glavnih komponentata, koje imaju najveći uticaj i obuhvataju najveći deo varijanse podataka. Tih nekoliko glavnih komponentata predstavljaju faktore.

Prilikom odlučivanja o tome koliko će faktora biti izdvojeno, uzeti su u obzir: Kajzerov kriterijum, Katelov grafički test odrona i kumulativni procenat varijanse. Kajzerov kriterijum (Kaiser 1960) nalaže da se zadrže samo oni faktori čija je tzv. svojstvena vrednost (karakteristična vrednost korelacione matrice ili *eigenvalue*) veća od 1. Katelov grafički test odrona (*Cattell's scree plot*) prikazuje na x-osi faktore, a na y-osi njihove svojstvene vrednosti, pri čemu se kriva preseca na mestu preloma i odbacuje deo sa blažim nagibom (Cattell 1966). U analiziranom primeru četiri faktora zadovoljavaju Kajzerov kriterijum, dok položaj prvog i najizraženijeg preloma krive, na Katelovom grafičkom testu odrona (Slika 3.3), nalaže zadržavanje tri faktora. S obzirom na to da prva tri faktora objašnjavaju 67,4 % ukupne varijanse analiziranih podataka

(Tabela 3.3), odlučeno je da je to dovoljan broj faktora za objašnjavanje najvećeg dela varijabilnosti ispitivanih podataka.



Slika 3.3. Katelov grafički test odrona.

Tabela 3.3. Svojtvene vrednosti i procenat varijanse dobijenih faktora.

Faktor	Svojtvena vrednost	% varijanse	Kumulativni % varijanse
1	5.582	39.871	39.871
2	2.573	18.376	58.247
3	1.287	9.196	67.442
4	1.140	8.140	75.583
5	0.854	6.097	81.680
6	0.574	4.098	85.777
7	0.478	3.414	89.191
8	0.374	2.668	91.859
9	0.340	2.431	94.291
10	0.267	1.906	96.197
11	0.192	1.372	97.568
12	0.160	1.144	98.712
13	0.121	0.864	99.576
14	0.059	0.424	100.000

Radi lakše interpretacije izdvojenih faktora, primenjena je varimaks ortogonalna rotacija, pomoću koje se doprinos značajnijih varijabli izdvojenim faktorima pojačava, a doprinos onih koje su manje značajne smanjuje (Helena, et al. 1999). U Tabeli 3.4. prikazani su izdvojeni faktori, njihovi faktorski koeficijenti, kao i procenat varijanse koji objašnjavaju. Faktorski koeficijenti (faktorska opterećenja, saturacije ili *loadings*) predstavljaju koeficijente korelacije između varijabli i faktora, tj. ukazuju na relativni doprinos određene varijable svakom od izdvojenih faktora (Field, 2005). U ovom primeru su značajnim, tj. visokim faktorskim koeficijentima smatrani oni čija je apsolutna vrednost veća od 0,5 (crvene vrednosti u Tabeli 3.4), ali su, pri kasnijoj interpretaciji, uzete u razmatranje i nešto niže vrednosti faktorskih koeficijenata (roze i zelene vrednosti u Tabeli 3.4).

Tabela 3.4. Faktorski koeficijenti i procenat varijanse koji objašnjava svaki od izdvojena tri faktora, uz primenu varimaks rotacije.

Varijabla	Faktor		
	1	2	3
Na	0.947	0.045	0.105
B	0.897	0.000	0.100
Cl	0.828	-0.057	-0.058
K	0.780	0.460	0.240
HCO ₃	0.745	0.474	-0.055
Li	0.714	0.385	0.330
F	0.641	-0.248	0.451
Ca	0.057	0.881	-0.146
pH	-0.165	-0.867	0.013
Mg	-0.037	0.549	-0.183
Sr	0.504	0.534	0.152
Si	0.032	0.190	0.893
T	0.010	-0.333	0.619
SO ₄	0.149	-0.118	0.282
% varijanse	34.144	20.903	12.396
kumulativni % varijanse	34.144	55.047	67.443

Očigledno je da svaki od izdvojena tri faktora sadrži po nekoliko visokih faktorskih koeficijenata, koji, u suštini, definišu dati faktor, a da su preostali faktorski koeficijenti zanemarljivo mali, u najvećem broju slučajeva bliski nuli. Opisana raspodela faktorskih koeficijenata postignuta je upravo primenom varimaks rotacije (Cloutier, et al. 2008).

Prva dva faktora objašnjavaju preko 50 % ukupne varijanse, dok treći faktor objašnjava 12,4 % ukupne varijanse. Prvi faktor se odlikuje izrazito visokim pozitivnim faktorskim koeficijentima Na, B i Cl ($> 0,8$), kao i visokim pozitivnim faktorskim koeficijentima K, HCO_3 , Li i F ($> 0,6$). Ovde je značajno spomenuti i relativno visok faktorski koeficijent Sr (0,504). Ovaj faktor je, u daljoj interpretaciji, uslovno nazvan „prirodna mineralizacija“, pošto sadrži Na, Cl, K i HCO_3 , koji predstavljaju jone osnovnog hemijskog sastava (Papić i Stojković 2012). Drugi faktor karakterišu visoki pozitivni faktorski koeficijenti Ca, Mg i Sr, kao i visoki negativni faktorski koeficijent pH, pri čemu ne treba zanemariti ni faktorske koeficijente HCO_3 (0,474) i K (0,460), ali i Li (0,385). Ovom faktoru je dodeljen naziv „rastvaranje karbonata“, s obzirom na to da dominantne varijable u njemu svakako ukazuju na proces rastvaranja karbonatnih minerala.

Treći faktor objašnjava manji deo ukupne varijanse, što se može tumačiti hidrogeohemijskim procesima koji su više lokalne prirode i javljaju se samo kod određenog broja pojava mineralnih voda (Cloutier, et al. 2008). Ovaj faktor karakterišu visoki pozitivni faktorski koeficijenti Si i temperature, ali i ovde treba uzeti u razmatranje faktorske koeficijente F (0,451) i Li (0,330). Treći faktor je uslovno nazvan „rastvaranje silikata“, jer silicijum ovde ima ubedljivo najviši faktorski koeficijent (0,893).

Sulfati su jedina varijabla koja nema visoke faktorske koeficijente ni prema jednom od izdvojena tri faktora, što je u skladu sa niskim koeficijentima korelacije između sulfata i ostalih varijabli (Tabela 3.2). Ovo ukazuje na nezavisnost sulfata od hidrogeohemijskih procesa koji su ključni za objašnjavanje varijacije analiziranih podataka, i za razumevanje razlika između ispitivanih uzoraka mineralnih voda. Drugim rečima,

sulfati najverovatnije vode poreklo iz više različitih izvora, koji nemaju presudan značaj za formiranje hemijskog sastava analiziranih voda.

U okviru faktorne analize proračunate su i vrednosti tzv. faktorskih bodova (*factor scores*). Faktorski bodovi su aditivne varijable i predstavljaju meru svakog od izdvojenih faktora izračunatu za svaki uzorak. Mogu se smatrati i koordinatama uzoraka (Helena, et al. 1999). Proračunavaju se na bazi faktorskih koeficijenata varijabli na datom faktoru, pri čemu je u analiziranom primeru korišćena Anderson-Rubinoва metoda proračuna faktorskih bodova (Anderson and Rubin 1956). Faktorski bodovi pružaju informaciju o položaju uzorka u odnosu na određeni faktor (DiStefano, Zhu and Míndrilá 2009). Ove vrednosti su korišćene u kasnijoj hidrogeohemijskoj interpretaciji rezultata, za bolje razumevanje razlika između grupa mineralnih voda. Analiza geografskog rasporeda izdvojenih faktora poslužila je za utvrđivanje dominantnih hidrogeohemijskih procesa na određenim lokacijama.

3.3.2. Klaster analiza

Pored faktorne analize, koja omogućava identifikovanje zajedničkih karakteristika za veći broj varijabli, u hidrogeohemiji se često primenjuje i klaster analiza. U pitanju je multivarijantna statistička metoda, koja se koristi za grupisanje velikog broja ispitivanih uzoraka podzemnih voda, na osnovu sličnosti u fizičkim osobinama i hemijskom sastavu. Ovakav pristup je pogodan za primenu u hidrohemijским istraživanjima, jer su retki slučajevi u kojima se samo na osnovu jednog parametra mogu izdvajati različiti tipovi voda, a klaster analiza omogućava upravo klasifikaciju uzoraka na osnovu većeg broja varijabli. Ono što je karakteristično za izdvojene klasterne (grupe uzoraka) jeste da su uzorci u okviru jednog klastera sličnih osobina, a da se razlikuju od uzoraka u drugim klasterima (Güler, et al. 2002, Cloutier, et al. 2008, Helena, et al. 1999).

Klasifikacija uzoraka na osnovu međusobne sličnosti naziva se Q-mod klaster analiza, dok se razvrstavanje parametara naziva R-mod klaster analiza.

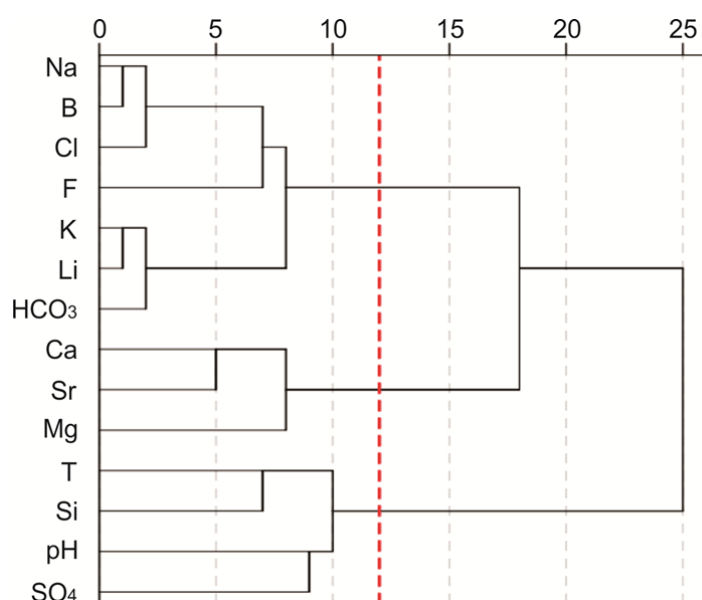
Za procenu sličnosti između uzoraka i povezivanje sličnih uzoraka u klastere, postoji više mera sličnosti (ili rastojanja) i metoda povezivanja. Prilikom klasifikovanja hidrogeohemijskih podataka najčešće se kao mera sličnosti koristi euklidsko rastojanje (*Euclidean distance*), dok se kao metoda povezivanja međusobno sličnih uzoraka u klastere najčešće koristi Vordova metoda (*Ward's method*). Euklidsko rastojanje (Massart and Kaufman 1983) predstavlja geometrijsko rastojanje između dva uzorka, pri čemu mala distanca ukazuje na bliske tj. slične uzorke, dok velika distanca znači različitost uzoraka. Ova mera sličnosti daje neprecizne rezultate ukoliko se poređenje uzoraka vrši na osnovu varijabli čije se varijanse značajno razlikuju ili na osnovu varijabli iskazanih u različitim mernim jedinicama. Iz tog razloga je u pomenutim slučajevima obavezna standardizacija podataka (Field 2000).

Osnovni princip hijerarhijske klaster analize (*Hierarchical Cluster Analysis, HCA*) jeste da se, bez obzira na metod povezivanja uzoraka u klastere, uvek polazi od onoliko klastera koliko ima uzoraka, a završava sa samo jednim klasterom, koji sadrži sve uzorke. Vordova metoda (Ward 1963) predstavlja „recept“ po kome se grupe sličnih uzoraka dalje povezuju u klastere. Ovo se ponavlja sve dok svi uzorci nisu klasifikovani. Cilj Vordove metode jeste da se formiraju klasteri, takvi da je varijansa u okviru svakog klastera minimalna (Field 2000, Cloutier, et al. 2008).

Mere sličnosti (rastojanja) između uzoraka koriste se za konstruisanje dendograma, koji je ujedno i glavni produkt klaster analize (Suvedha, et al. 2009). Razvrstavanje uzoraka u klastere vrši se upravo na osnovu vizuelne inspekcije dendograma (Cloutier, et al. 2008), što svakako podrazumeva dozu subjektivnosti rezultata (Güler, et al. 2002). Svi uzorci čija je mera sličnosti (euklidsko rastojanje) manja od zadate vrednosti tzv. granice grupisanja (*phenon line*) svrstavaju se u jedan klaster (Sneath and Sokal 1973). Pri tome se granica grupisanja bira tako da razlike u hidrohemijskim osobinama izdvojenih grupa budu što izraženije (Oyebog, et al. 2012).

3.3.2.1. R-mod klaster analiza

Za analizirani skup podataka najpre je urađena R-mod klaster analiza. Kao i kod faktorne analize, korišćeni su transformisani podaci (Boks-Koks transformacija, standardizacija). Nakon ispitivanja različitih kombinacija mera sličnosti i metoda povezivanja, utvrđeno je da euklidsko rastojanje u kombinaciji sa Vordovom metodom daje najbolje rezultate. Na dendogramu (Slika 3.4) su prikazani izdvojeni klasteri, odnosno grupe varijabli koje su međusobno korelisane.



Slika 3.4. Dendrogram 14 parametara hemijskog sastava mineralnih voda, dobijen R-mod klaster analizom (mera sličnosti: euklidsko rastojanje, metoda povezivanja: Vordov metod). Crvena isprekidana linija predstavlja granicu grupisanja.

Nakon povlačenja granice grupisanja na euklidskom rastojanju 12, na dendogramu se jasno izdvajaju tri klastera. Prvi klaster čine: Na, B, Cl, F, K, Li i HCO₃, pri čemu su natrijum i bor, kao i kalijum i litijum, povezani na veoma malom rastojanju, što ukazuje na visok stepen korelacije između ovih parova parametara (koeficijenti korelacije, redom, iznose: $r=0,801$ i $r=0,804$; Tabela 3.2). U okviru ovog klastera uočavaju se dva podklastera, to jest dve manje grupe tesno povezanih varijabli (prvi: natrijum, bor i hlor; drugi: kalijum, litijum i hidrokarbonati), dok je fluor na nešto većoj distanci povezan sa prvim podklasterom.

Drugi klaster čine kalcijum i stroncijum, povezani na manjem rastojanju (koeficijent korelacije $r=0,503$; Tabela 3.2), zajedno sa magnezijumom, koji im je pridružen na većem rastojanju.

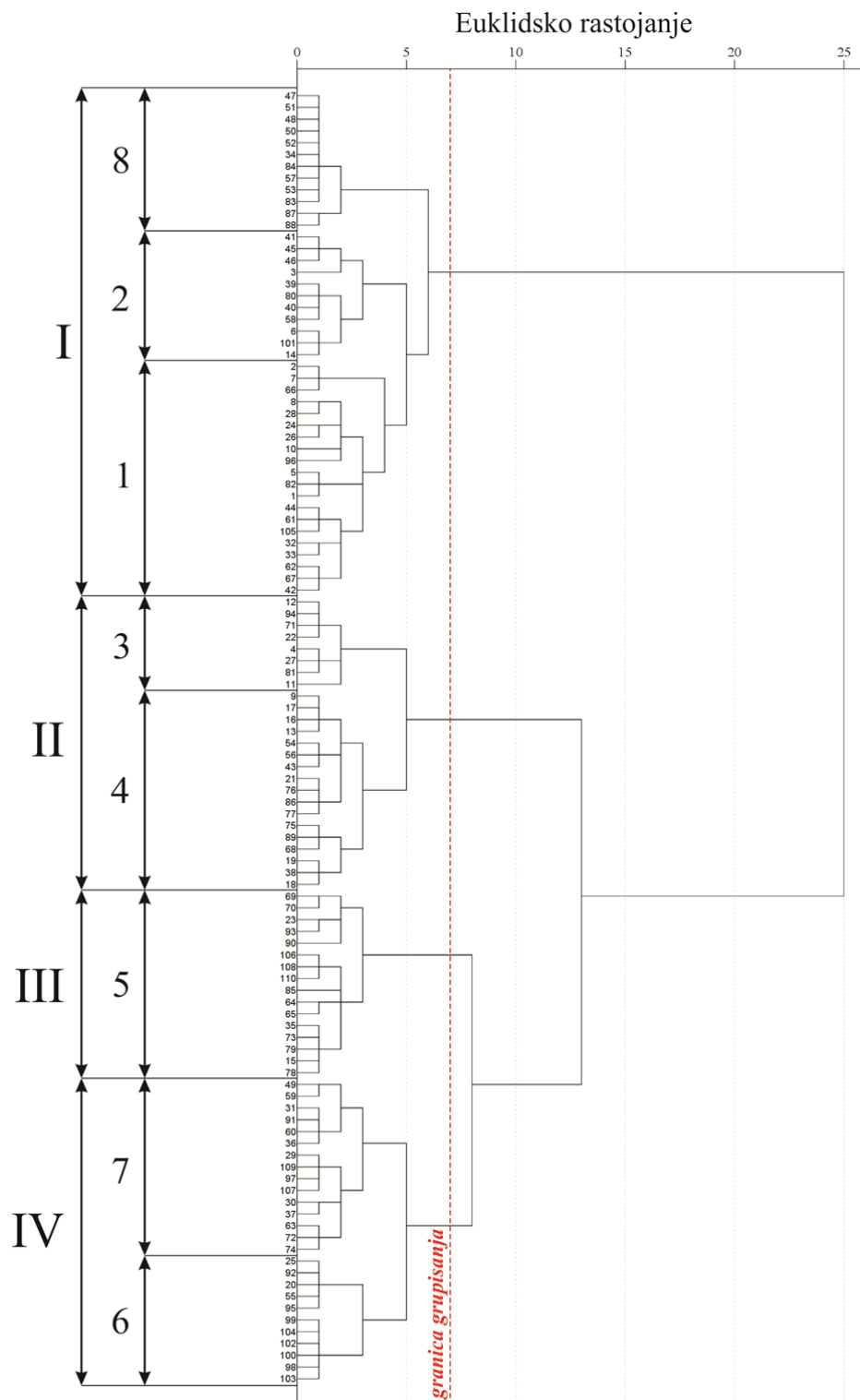
Treći klaster se sastoji od temperature i silicijuma (koeficijent korelacije $r=0,333$; Tabela 3.2), koji su, na velikom rastojanju, povezani sa pH vrednošću i sulfatima, što ukazuje na malu sličnost između ovih parametara, dakle na nizak stepen korelacije.

Značajno je konstatovati da su obe multivarijantne statističke metode (i faktorna i klaster analiza) dale veoma slične rezultate, kada je u pitanju grupisanje varijabli.

3.3.2.2. *Q-mod klaster analiza*

Na Boks-Koks transformisane i standardizovane podatke primenjena je i Q-mod klaster analiza, kako bi se utvrdilo da li je moguće klasifikovati ispitivanih 110 uzoraka mineralnih voda u hidrohemijske grupe ili facije, koje bi imale smisla, ne samo u statističkom, nego i u geološkom kontekstu. Slično kao kod R-mod klaster analize, ustanovljeno je da euklidsko rastojanje, kao mera sličnosti, i Vordova metoda, kao pravilo povezivanja, daju hidrohemijski najrazličitije klastere, što je i cilj klasifikacije.

Razvrstavanje uzoraka mineralnih voda u grupe (klastere) i podgrupe, izvršeno je na osnovu vizuelne inspekcije dendograma, datog na Slici 3.5. Granica grupisanja povučena je na euklidskom rastojanju 7, što je za posledicu imalo podelu dendograma u četiri glavne grupe (klastera), obeležene rimskim brojevima I–IV, i osam podgrupa, obeleženih arapskim brojevima 1–8.

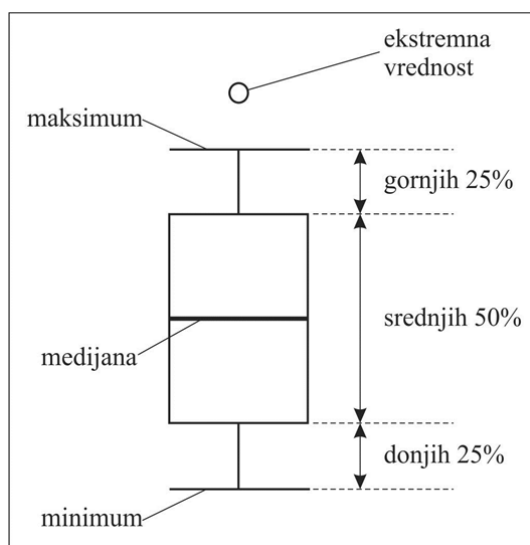


Slika 3.5. Dendrogram 110 uzoraka mineralnih voda, dobijen Q-mod klaster analizom (mera sličnosti: euklidsko rastojanje, metoda povezivanja: Vordov metod). Crvena isprekidana linija predstavlja granicu grupisanja. Rimskim brojevima su označene grupe (I–IV), a arapskim podgrupe uzoraka mineralnih voda (1–8).

Primenom analize varijanse (ANOVA, (Scheffé 1959)), za transformisane podatke, kao i primenom neparametarskih testova (Kruškal-Volisov test, (Kruskal and Wallis 1952)), za sirove podatke, ustanovljeno je da se izdvojene grupe, odnosno podgrupe, statistički značajno razlikuju ($p < 0,001$), u smislu vrednosti aritmetičkih sredina, to jest medijana analiziranih 14 varijabli. Jedini parametar za koji testovi nisu bili statistički značajni jesu sulfati, tj. njihove vrednosti se ne razlikuju bitno između izdvojenih grupa.

Analizom dendograma (Slika 3.5) zapaža se da je klaster I povezan sa preostala tri klastera na velikoj udaljenosti, što ukazuje na to da se pojave mineralnih voda iz prvog klastera hidrohemijski značajno razlikuju od ostalih analiziranih voda. Takođe, ako se posmatraju izdvojene podgrupe, naročito se ističe podgrupa 8 (u okviru klastera I), kao i podgrupa 5 (ekvivalent klastera III), pa se može zaključiti da uzorci koji pripadaju ovim podgrupama pokazuju određene specifičnosti u fizičko-hemijskim osobinama.

Da bi se lakše opisale hidrohemijske karakteristike izdvojenih klastera i podgrupa, u Tabelama 3.5. i 3.6. date su medijane analiziranih varijabli, upotrebljenih u Q-mod klaster analizi. Urađeni su i Boks-plot dijagrami za sve varijable, po klasterima i podgrupama (Prilog 2). Boks-plot dijagram (*Box and Whisker diagram*) služi za grafički prikaz sledećih statističkih elemenata: minimuma, donjeg kvartila (najnižih 25 %



vrednosti), medijane, gornjeg kvartila (najviših 25 % vrednosti) i maksimuma, a često se prikazuju i ekstremne vrednosti (*outliers*¹²) (Field 2005, Helsel and Hirsch 2002). Nabrojani elementi boks-plot dijagrama prikazani su na Slici 3.6.

Slika 3.6. Elementi boks-plot dijagrama (modifikovano prema: Field 2005).

¹² Ekstremna vrednost (*outlier*) je vrednost koja značajno odstupa od ostalih vrednosti u uzorku u kome se javlja (Grubbs 1969).

Tabela 3.4. Hidrohemijske karakteristike izdvojenih klastera (grupa): medijane analiziranih varijabli. Koncentracije makro i mikrokomponentata date su u mg/l, temperatura je data u °C. N_g – broj uzoraka u klasteru. Bold, crveno – najviše vrednosti.

Grupa	N _g	T	pH	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	Si	F	B	Li	Sr
I	43	20.0	6.61	100.0	17.0	945.0	44.60	102.1	2562.0	21.8	19.3	2.47	6.640	1.050	2.000
II	25	17.8	7.17	95.0	28.0	23.0	2.01	15.6	430.0	15.4	7.9	0.15	0.074	0.040	0.298
III	16	23.7	8.32	6.4	3.4	108.9	2.19	16.7	200.8	44.0	23.9	2.26	0.393	0.080	0.085
IV	26	36.1	7.30	27.7	19.8	340.5	7.95	97.5	885.1	29.0	12.0	1.56	1.940	0.215	0.679

Tabela 3.5. Hidrohemijske karakteristike izdvojenih podgrupa: medijane analiziranih varijabli. Koncentracije makro i mikrokomponentata date su u mg/l, temperatura je data u °C. N_{pg} – broj uzoraka u podgrupi. Bold, crveno – najviše vrednosti.

Grupa/ podgrupa	N _{pg}	T	pH	Ca	Mg	Na	K	Cl	HCO ₃	SO ₄	Si	F	B	Li	Sr	
I	1	20	17.8	6.50	129.1	21.2	505.0	35.90	37.9	1851.0	8.0	19.2	0.63	2.225	0.883	1.545
	2	11	22.5	6.88	81.0	11.6	1505.0	47.40	226.9	3733.2	7.0	10.3	3.96	12.600	1.570	2.120
	8	12	21.9	6.60	86.1	20.8	958.5	55.55	107.8	2644.4	115.4	37.6	2.50	6.640	1.035	2.040
II	3	8	15.0	6.20	130.6	35.2	44.5	6.85	33.7	560.9	40.7	12.5	0.23	0.117	0.078	0.329
	4	17	19.4	7.25	81.0	28.0	15.0	1.10	15.6	417.7	14.0	7.0	0.15	0.050	0.025	0.250
III	5	16	23.7	8.32	6.4	3.4	108.9	2.19	16.7	200.8	44.0	23.9	2.26	0.393	0.080	0.085
IV	6	11	23.4	7.98	16.1	18.2	665.0	5.70	163.1	1232.2	30.0	8.8	0.50	3.490	0.050	0.240
	7	15	48.8	7.03	51.1	21.3	187.0	10.90	56.7	860.1	27.9	23.7	2.16	1.780	0.261	0.960

Na osnovu Tabela 3.5. i 3.6, kao i Priloga 2, može se konstatovati da se izdvojene grupe uzoraka međusobno razlikuju po hidrohemijskim karakteristikama. Prilikom analiziranja osobina izdvojenih klastera, uzet je u obzir i gasni sastav (tj. da li u vodi dominira CO₂ ili N₂) ispitivanih mineralnih voda.

Uzorci iz grupe I odlikuju se najnižim pH vrednostima (medijana = 6,61) i apsolutnom dominacijom ugljen-dioksida u gasnom sastavu. U pitanju su mineralizovane vode i karakterišu ih povišene koncentracije, kako glavnih jona, tako i mikrokomponentata (najviše prosečne vrednosti, tj. medijane koncentracija), a ovoj grupi pripada i većina uzoraka sa maksimalnim vrednostima koncentracija pojedinih parametara. Naime, podgrupa 2 sadrži pojave mineralnih voda sa maksimalnim vrednostima koncentracija natrijuma (2230 mg/l), hidrokarbonata (5221,6 mg/l), kalijuma (113 mg/l) i stroncijuma (7,97 mg/l), dok su u podgrupi 1 pojave sa maksimalnim koncentracijama kalcijuma (731,46 mg/l), hlorida (3506,27 mg/l), silicijuma (52,36 mg/l) i litijuma (6,05 mg/l).

Nasuprot grupi I, uzorci svrstani u grupu II odlikuju se najnižim vrednostima medijana većine analiziranih parametara, a prisutni su i minimumi koncentracija nekoliko elemenata, tj. jona. Radi se uglavnom o hladnim, azotnim vodama. Ističu se najviše vrednosti medijana kalcijuma (medijana = 130,6 mg/l) i magnezijuma (medijana = 35,2 mg/l) u podgrupi 3. Grupu III takođe karakterišu niske vrednosti medijana većine parametara, ali se, za razliku od grupe II, radi o izrazito baznim vodama (najviše pH vrednosti; medijana = 8,32) u čijem sastavu apsolutnu dominaciju ima azot. Za ovu grupu specifične su i povišene koncentracije fluora i silicijuma.

Grupu IV čine mineralne vode sa najvišim temperaturama (medijana = 36,1 °C, maksimum = 83,2 °C). Ovde se takođe javljaju povišene koncentracije makro i mikrokomponentata, ali se radi o nižim vrednostima u odnosu na grupu I.

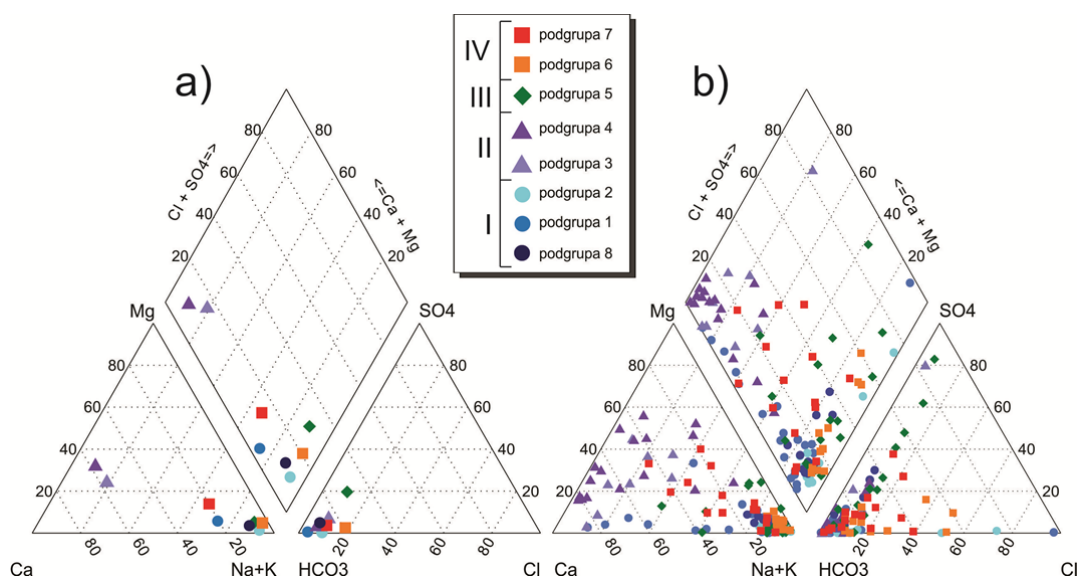
Na osnovu Priloga 2 i Tabele 3.5. moguće je uočiti određene pravilnosti vezane za oblik boks-plot dijagrama analiziranih mikroelemenata, odnosno za raspored njihovih maksimalnih i minimalnih koncentracija. Naime, bor, litijum, stroncijum i kalijum imaju slične oblike boks-plot dijagrama, u smislu razlika između klastera: najveći broj visokih vrednosti nalazi se u klasteru I, izvestan broj visokih vrednosti je i u klasteru IV (ali su, kod litijuma, stroncijuma i kalijuma, za red veličine niže od vrednosti u klasteru I), dok se klasteri II i III odlikuju niskim vrednostima. Fluor odstupa od ovog šablona, u tom smislu što se povišene koncentracije javljaju i u klasteru III, tačnije, samo se klaster II izdvaja od ostalih klastera i to po niskim vrednostima. Kod silicijuma je oblik boks-plot dijagrama sličan kao kod fluora, pri čemu se klaster III odlikuje najvišom medijanom koncentracija.

Opisane sličnosti i razlike između klastera potvrđuje i *post-hoc* test (Bonferonijev test), koji prati analizu varijanse (ANOVA) i služi za višestruko poređenje analiziranih klastera, tačnije za određivanje koji od klastera se međusobno razlikuju (Holm 1979). Za bor, litijum, stroncijum i kalijum karakteristično je da se klaster I statistički značajno razlikuje od ostalih klastera i da su tu smeštene pojave mineralnih voda sa najvišim koncentracijama ovih mikroelemenata (to je u skladu i sa činjenicom da je klaster I povezan sa preostala tri klastera na velikoj udaljenosti, Slika 3.5). Kod fluora se jedino klaster II statistički značajno razlikuje od preostala tri klastera i njemu pripadaju vode sa najnižim koncentracijama fluora. Kod silicijuma su razlike između klastera najmanje izražene.

3.4. Hidrogeohemijska interpretacija i diskusija rezultata multivarijantne statističke analize

3.4.1. Hidrohemijski tipovi mineralnih voda

Za grafički prikaz hidrohemijskih tipova ispitivanih mineralnih voda, korišćen je Pajperov dijagram (Piper 1944). Na Slici 3.7. prikazana su dva Pajperova dijagrama: na levi su nanete vrednosti medijana glavnih anjona i katjona, za svaku od osam podgrupa izdvojenih klaster analizom, a na desni dijagram naneti su sadržaji glavnih anjona i katjona za svih 110 uzoraka mineralnih voda, pri čemu su uzorci obeleženi u skladu sa pripadnošću odgovarajućim podgrupama, to jest klasterima.



Slika 3.7. Pajperov dijagram: a) medijana osam podgrupa ispitivanih mineralnih voda; b) svih 110 uzoraka mineralnih voda. Prikazane vrednosti medijane, odnosno uzorci voda, obeleženi su u skladu sa pripadnošću odgovarajućim podgrupama, tj. klasterima.

Uzorci mineralnih voda raspoređeni su u različite delove romba na Pajperovom dijagramu, pri čemu dominiraju Na-HCO₃ vode, a značajan je i udeo Ca-Mg-HCO₃ voda. Većina uzoraka koji pripadaju grupi I (naročito uzorci iz podgrupa 2 i 8),

svrstavaju se u Na-HCO₃ tip voda. Ove mineralne vode odlikuju se povišenim koncentracijama natrijuma i, uopšte, visokim vrednostima ukupne mineralizacije. Njih prate i najviši prosečni sadržaji mikroelemenata (najviše medijane koncentracija kalijuma, fluora, bora, litijuma i stroncijuma). Uzorci iz podgrupe 1, međutim, odlikuju se i povišenim koncentracijama kalcijuma, pa su zato klasifikovani kao Na-Ca-HCO₃ tip voda. Iz tog razloga se u njima javljaju značajno niže koncentracije fluora, u poređenju sa podgrupama 2 i 8 (vode sa povišenim koncentracijama kalcijuma sadrže manje količine fluora i obrnuto).

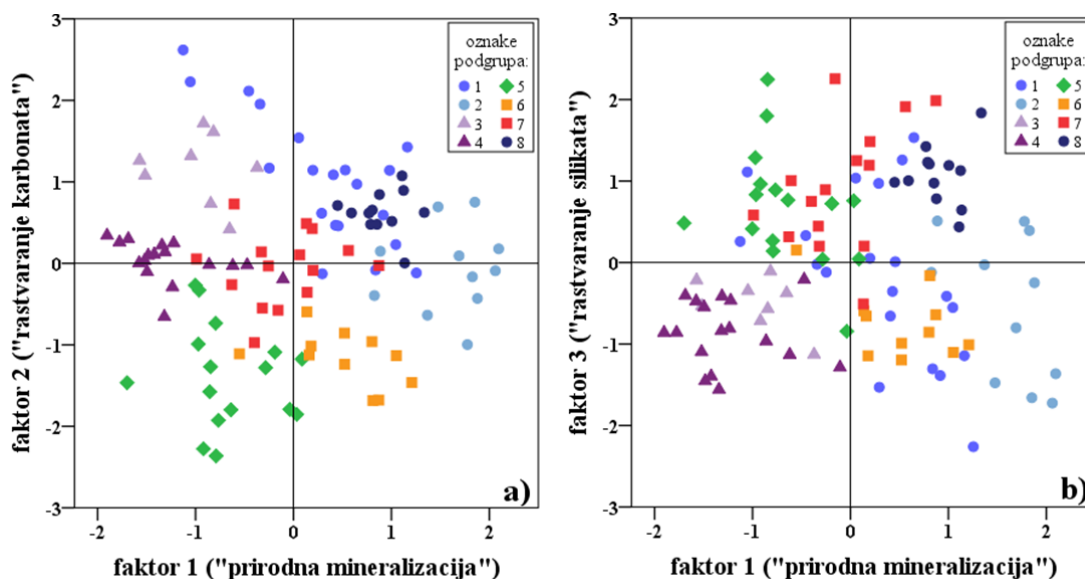
Pojave svrstane u grupu II pripadaju Ca-Mg-HCO₃ vodama, što je u skladu sa najvišim medijanama koncentracija kalcijuma i magnezijuma (podgrupa 3) i najnižim medijanama koncentracija natrijuma (podgrupa 4). Radi se uglavnom o vodama iz izdani formiranih u karbonatnim stenama, gde je dominantan hidrogeohemijski proces rastvaranje karbonata. Koncentracije mikroelemenata (izuzev stroncijuma) u ovoj grupi ubedljivo su najniže.

Gruppu III čine Na-HCO₃ vode, sa izvesnim udelom sulfatnih voda. Za ove vode karakteristična je najniža medijana koncentracija kalcijuma, a s tim u skladu su i visoke koncentracije fluora. Prisustvo sulfatnih jona (dejstvo sulfatne barijere), kao i male koncentracije kalcijuma, imaju za posledicu izuzetno niske koncentracije stroncijuma (stroncijum je česti pratilac kalcijuma). Među analiziranim mikroelementima ističe se još i silicijum, čija je medijana koncentracija u ovim vodama najviša, što se dovodi u vezu sa činjenicom da se radi o izrazito baznim vodama (povećana rastvorljivost SiO₂ pri visokim pH vrednostima).

Uzorci iz grupe IV svrstavaju se takođe među Na-HCO₃ vode, pri čemu izvestan broj pojava iz podgrupe 7 karakteriše mešoviti katjonski sastav. Nekoliko uzoraka iz podgrupe 6 su Na-HCO₃-Cl vode: u pitanju su mineralizovane vode, većinom iz Panonskog basena, koje se odlikuju povišenim sadržajem hlorida, praćenim visokim vrednostima koncentracija bora.

3.4.2. Uticaj izdvojenih faktora na klasterne mineralnih voda

Da bi se ustanovila relacija između faktora, izdvojenih faktorskom analizom, i klastera (tj. podgrupa), dobijenih klaster analizom, dati su dijagrami (Slika 3.8) na koje su naneti faktorski bodovi (*factor scores*) za sve analizirane pojave mineralnih voda. Tačke na dijagramima, koje predstavljaju uzorke mineralnih voda, obeležene su u skladu sa pripadnošću uzoraka odgovarajućim podgrupama, to jest klasterima. Ose dijagrama predstavljaju izdvojene faktore, u sledećim kombinacijama: faktor 1 sa faktorom 2 (Slika 3.8.a), i faktor 1 sa faktorom 3 (Slika 3.8.b).



Slika 3.8. Dijagram faktorskih bodova analiziranih pojava mineralnih voda: a) za prvi i drugi faktor; b) za prvi i treći faktor. Prikazani uzorci mineralnih voda obeleženi su u skladu sa pripadnošću odgovarajućim podgrupama.

Na ovaj način se ispituje koliki je uticaj svakog od analizirana tri faktora na razlike u hidrohemijskim karakteristikama između izdvojenih klastera mineralnih voda. Drugim rečima, s obzirom da svaki faktor predstavlja određeni proces ili skup procesa (uslovno nazvanih, redom: „prirodna mineralizacija“, „rastvaranje karbonata“ i „rastvaranje silikata“), moguće je utvrditi koji hidrogeohemijski procesi preovlađuju u određenim grupama voda.

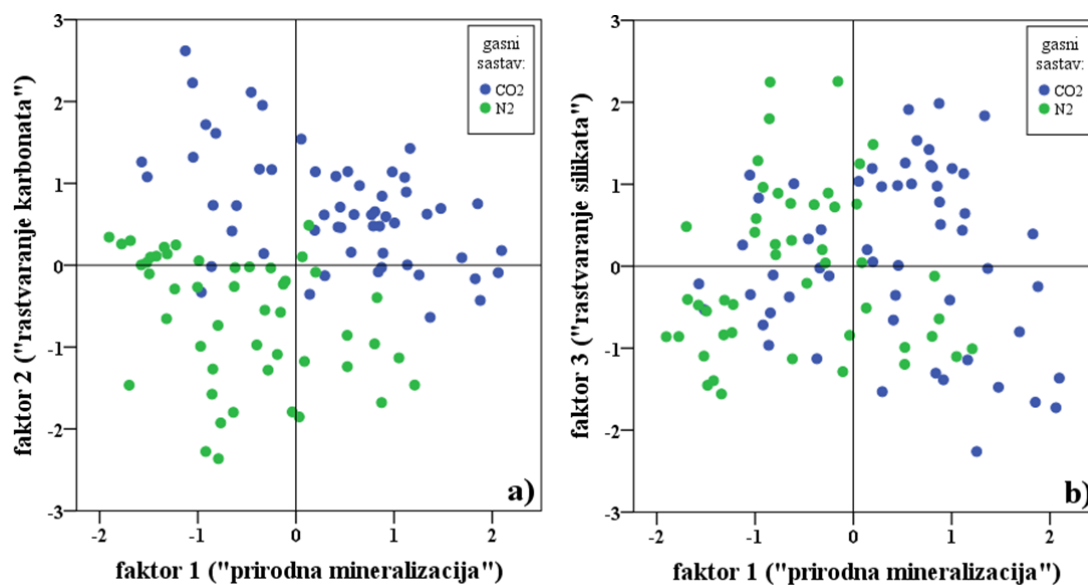
Sa Slike 3.8.a vidi se da se većina uzoraka iz grupe I (podgrupe 1, 2 i 8) nalazi u gornjem desnom kvadrantu, što znači da ih karakteriše povišena prirodna mineralizacija i da se u njima odvija proces rastvaranja karbonata. Pri tome se izvestan broj uzoraka iz podgrupe 1 odlikuje negativnim faktorskim bodovima za faktor 1 i izrazito visokim pozitivnim faktorskim bodovima za faktor 2, što ukazuje na dominantan proces rastvaranja karbonata u tim vodama. Ovo je u skladu sa činjenicom da se u podgrupi 1 nalazi nekoliko pojava sa ekstremno visokim vrednostima koncentracija kalcijuma. Najviše faktorske bodove za faktor 1 imaju uzorci iz podgrupe 2, što je i očekivano, s obzirom da su ovde svrstane pojave sa maksimalnim vrednostima koncentracija natrijuma, hidrokarbonata, kalijuma i stroncijuma (varijable koje čine faktor 1). Uzorke iz podgrupe 8 karakterišu umerene vrednosti prirodne mineralizacije u kombinaciji sa umerenim intenzitetom rastvaranja karbonata, a odlikuju se i izraženim pozitivnim faktorskim bodovima za faktor 3 (Slika 3.8.b), što znači da se u ovim vodama u značajnoj meri odvija i proces rastvaranja silikata.

Uzorci iz grupe II (podgrupe 3 i 4) nalaze se u gornjem levom kvadrantu na Slici 3.8.a, što je u vezi sa niskom prirodnom mineralizacijom i slabo izraženim procesom rastvaranja karbonata, u slučaju podgrupe 4, odnosno intenzivnim procesom rastvaranja karbonata, u slučaju podgrupe 3. Ovakav raspored faktorskih bodova je u skladu sa činjenicom da se podgrupa 4 odlikuje najnižim koncentracijama većine analiziranih elemenata, a da su u podgrupi 3 pojave sa najvišim vrednostima medijana koncentracija kalcijuma i magnezijuma. Svi uzorci iz grupe II imaju negativne faktorske bodove za faktor 3, pa se može zaključiti da procesi rastvaranja silikatnih minerala nisu izraženi kod ovih mineralnih voda.

Uzorci koji pripadaju grupi III (tj. podgrupi 5) nalaze se u donjem levom kvadrantu na Slici 3.8.a, što ih karakteriše kao mineralne vode sa niskom prirodnom mineralizacijom i slabo izraženim procesom rastvaranja karbonata. Međutim, njih karakterišu i umereno do izrazito visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 3 (Slika 3.8.b), što ukazuje na dominantan proces rastvaranja silikata u ovim vodama. Ovo je u skladu sa povišenim koncentracijama silicijuma i fluora u mineralnim vodama iz ove grupe.

Uzorci svrstani u grupu IV nalaze se u središnjem delu (podgrupa 7) i u donjem desnom kvadrantu (podgrupa 6) dijagrama na Slici 3.8.a. Ovakav položaj uzoraka iz podgrupe 6 uslovljen je umereno povišenom prirodnom mineralizacijom i slabo izraženim rastvaranjem karbonata. Za uzorke iz podgrupe 7 su, slično kao kod podgrupe 5, karakteristične uglavnom visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 3 (Slika 3.8.b), koje ukazuju na procese rastvaranja silikata. Ono što odvaja podgrupu 7 od podgrupe 5 jesu veće vrednosti prirodne mineralizacije i delimično prisutan proces rastvaranja karbonata.

Intenzitet analiziranih hidrogeohemijskih procesa posmatran je i u odnosu na gasni sastav mineralnih voda. Na Slici 3.9. dati su dijagrami sa faktorskim bodovima ispitivanih voda, pri čemu su uzorci, ovaj put, obeleženi u skladu sa preovlađujućim gasom (CO_2 ili N_2).



Slika 3.9. Dijagram faktorskih bodova analiziranih pojava mineralnih voda: a) za prvi i drugi faktor; b) za prvi i treći faktor. Prikazani uzorci mineralnih voda obeleženi su u skladu sa gasnim sastavom.

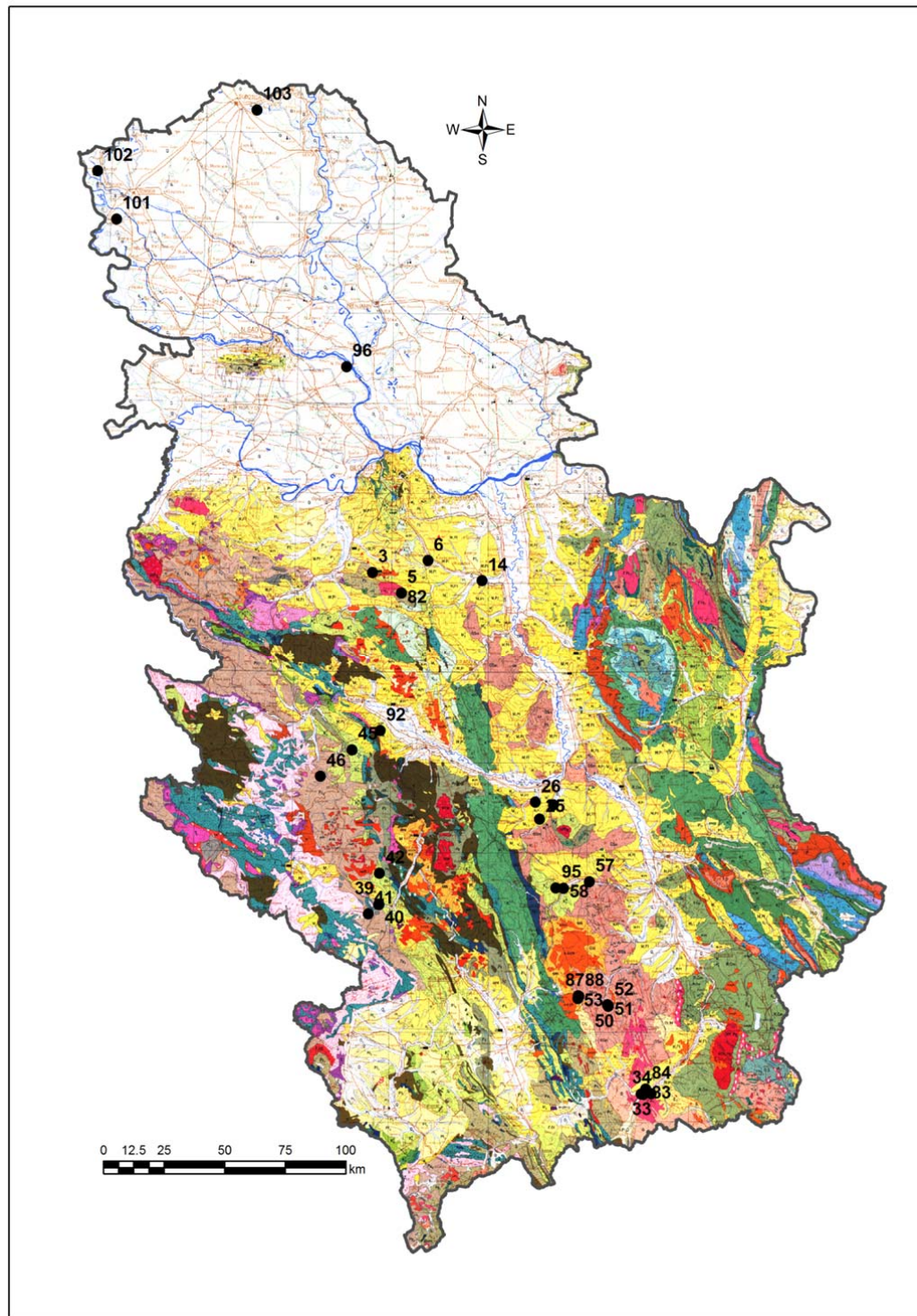
Sa Slike 3.9.a se zapaža da se veći deo ugljokiselih mineralnih voda odlikuje povišenom prirodnom mineralizacijom, a da je skoro kod svih ugljokiselih voda, u manjoj ili većoj meri, izražen proces rastvaranje karbonata. Azotne vode se generalno odlikuju nižim vrednostima faktorskih bodova u poređenju sa ugljokiselim vodama, naročito za faktor 2. Proces rastvaranja silikata (Slika 3.9.b) je u sličnoj meri zastupljen i kod azotnih i kod ugljokiselih voda.

3.4.3. Hidrogeohemijsko tumačenje izdvojenih faktora

Ako posmatramo izdvojene faktore u geološkom (prvenstveno litološkom) kontekstu, možemo da steknemo uvid u glavne hidrogeohemijske procese koji utiču na formiranje hemijskog sastava analiziranih podzemnih voda (Papić i Stojković 2012). Sa tim ciljem konstruisane su karte rasporeda faktorskih bodova (*factor scores*) odabranih pojava mineralnih voda (Slike 3.10–3.12). Na taj način su istaknute i prodiskutovane pojave sa maksimalnim vrednostima faktorskih bodova za svaki od izdvojena tri faktora, tj. pojave mineralnih voda kod kojih je izražen uticaj jednog ili više analiziranih hidrogeohemijskih procesa. Analiza i interpretacija karata rasporeda faktorskih bodova potpomognuta je korišćenjem literaturnih izvora, radi upotpunjavanja predstave o geološko-strukturnim uslovima u zonama odabranih pojava mineralnih voda (Filipović, Krunić i Lazić 2005, Protić 1995, Dimitrijević 1995, Petković 1981, Petković 1977).

Prvi faktor, uslovno nazvan „prirodna mineralizacija“, objašnjava 34 % ukupne varijanse podataka i odlikuje se dominacijom Na, B, Cl, K, HCO₃, Li, F i Sr (Tabela 3.4). Izrazito visoki pozitivni faktorski koeficijenti Na, B, Cl i K (oko 0,8 i veći) mogu se, kod određenog broja ispitivanih pojava, objasniti kombinacijom hidrogeohemijskih procesa karakterističnih za visokomineralizovane ugljikisele vode dubljih delova hidrogeoloških basena. Naime, povišene koncentracije bora mogu se dovesti u vezu sa sedimentnim stenama fine granulacije, nastalim u zasoljenim basenima (Крайнов 1973), kao što su Panonski basen, manji neogeni baseni, a takođe i sedimentne (flišne) tvorevine zastupljene u njihovoj podlozi. Dodatno, ukoliko su u blizini prisutni procesi savremene magmatske aktivnosti, stvaraju se takve temperature i pritisci, koji pospešuju izluživanje bora i kalijuma, ali i litijuma, stroncijuma i drugih mikroelemenata. Tome doprinose i veće količine ugljen-dioksida, termometamorfno porekla, koji je pratilac magmatskih procesa i koji dubokim regionalnim rasedima dospeva i u različite pliće vodonosne horizonte. Nabrojani mikroelementi najbolje migriraju u HCO₃-Cl-Na i Cl-HCO₃-Na vodama, pri čemu uvećanje koncentracija natrijuma (vezano za hidrohemijisku zonalnost u hidrogeološkim basenima) pogoduje njihovoj migraciji. Maksimalni sadržaji ove svite mikroelemenata karakteristični su za najdublje vodonosne horizonte hidrogeoloških basena, koje karakteriše spora vodozamena (Крайнов 1973, Солодов, Балашов и Кременецкий 1980, Перельман 1972).

Opisani hidrogeohemijski scenario najverovatnije se odvija u slučaju visokomineralizovanih voda Panonskog basena (Banja Junaković, Slanača u Slankamenu, Bezdan Banja i termalna voda na Paliću), što je u skladu sa visokim faktorskim bodovima za faktor 1 (Slika 3.10). Pomenuti procesi su izvesni i kod nekoliko pojava mineralnih voda u manjim neogenim basenima, u Podunavlju i Pomoravlju, kao što su: termomineralna voda Palanački kiseljak (tercijarni sedimentni basen Smederevske Palanke) i termomineralna voda Selters (mladenovački tercijarni sedimentni basen). Upravo je u termomineralnoj vodi Palanačkog kiseljaka zabeležena maksimalna koncentracija kalijuma: 113 mg/l.



Slika 3.10. Karta rasporeda pojava mineralnih voda sa visokim vrednostima faktorskih bodova za faktor 1. Podloga: Osnovna geološka karta Srbije, 1:500.000, Geološki institut Srbije (nazivi pojava koji odgovaraju brojevima dati su u Prilogu 1).

Povišeni sadržaji mikroelemenata, karakteristični za faktor 1, ipak se, kod najvećeg broja ispitivanih pojava, dovode u vezu sa ugljikiselim vodama, u oblastima mladih magmatskih procesa. Izdani ovih mineralnih voda najčešće su formirane u paleozojskim ili proterozojskim kristalastim škriljcima, pri čemu na hemizam voda, to jest koncentrovanje mikroelemenata u njima, naročito utiče prisustvo tercijarnih vulkanita ili granitoidnih intruzija različite starosti. Procesima ugljikiselnog rastvaranja silikatnih minerala sadržanih u nabrojanim stenama, podzemne vode se obogaćuju fluorom, borom, litijumom, kalijumom i stroncijumom, a zahvaljujući prisustvu alkalnih feldspata u njima, makrokomponentni sastav voda je Na-HCO₃.

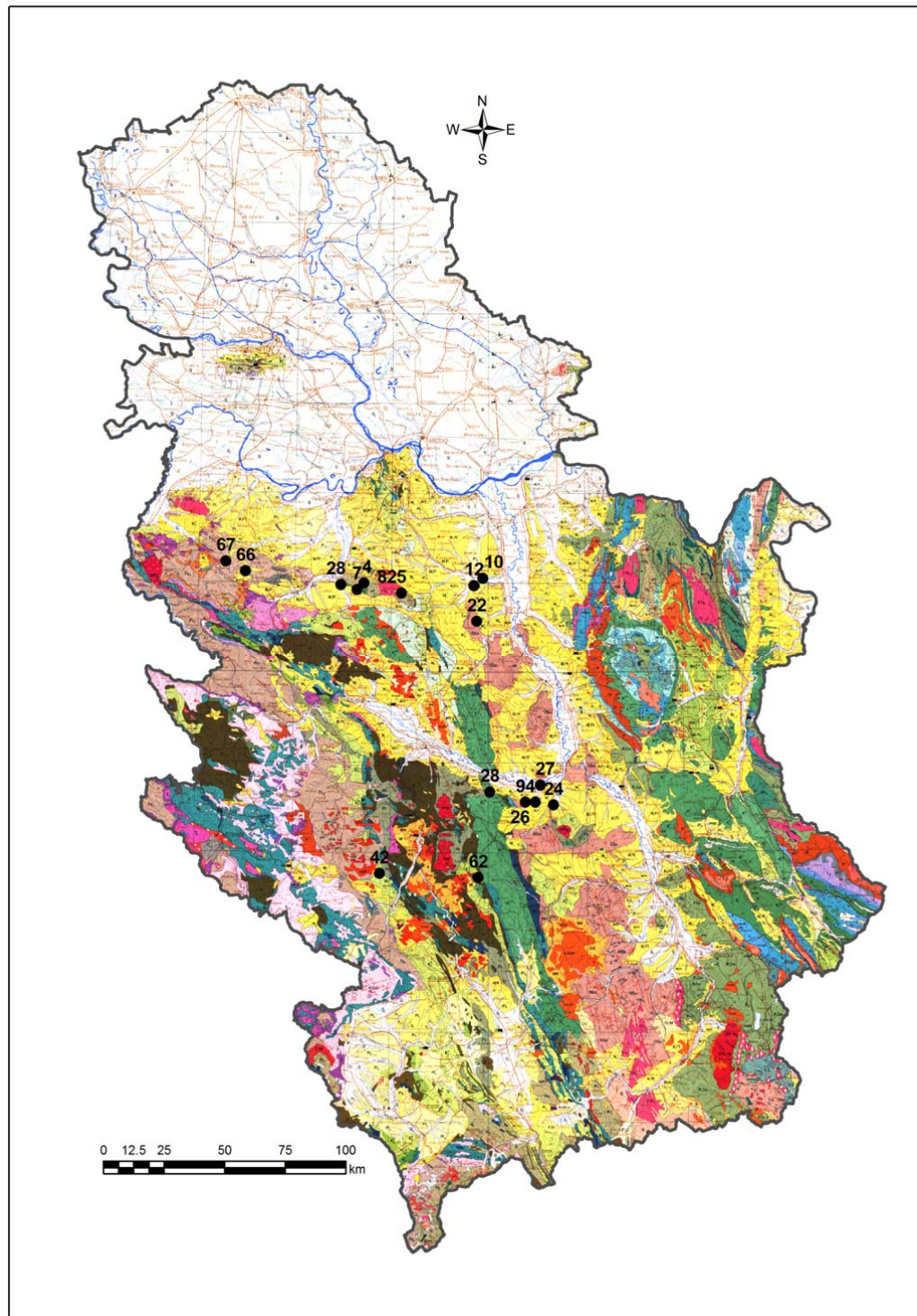
Mineralne vode u okolini Tulara i Sijarinske Banje, kao i pojave Suva česma, Vička Banja i Pločnik, odlikuju se povišenim faktorskim bodovima za faktor 1 (Slika 3.10). Nabrojane pojave mineralnih voda javljaju se u proterozojskim kristalastim škriljcima, a značajan je i uticaj tercijarnih piroklastita i proboja i izliva andezita (lecki andezitski kompleks). Pojave mineralnih voda u Bujanovačkoj kotlini (Božinjevac, Partizanska česma, Ljiljance i izvorište flaširane vode „Heba“) vezuju se za proterozojske škriljce i paleozojske granitoidne stene, a prisutan je i tercijarni vulkanizam. Formiranje određenih mineralnih voda u rejonu Dinarida zapadne Srbije (Rajčinovića Banja, Slatinski kiseljak, Ivanjica i Prilički kiseljak) vezano je za kompleks stena koji čine: paleozojski kristalasti škriljci, senonski fliš i tercijarni kvarciteti i granodioriti Golije. Visoki faktorski bodovi za prvi faktor karakterišu i područje granitoidnih intruziva Bukulje i Brajkovca (pojave u Rudovcima i Bukovičkoj Banji), gde osnovu terena čine paleozojski škriljci, a javljaju se i proboji tercijarnih vulkanita (okolina Rudovaca).

U hidrogeohemijske procese značajne za faktor 1 može se svrstati i katjonska izmena, koja se odvija između glinovitih minerala (kao što je Na-montmorijonit), iz stenskih masa prisutnih u izdani, i kalcijuma i magnezijuma, iz vode. Rastvaranje karbonatnih minerala, kao što su kalcit i dolomit, ima za posledicu obogaćivanje podzemnih voda jonima Ca (često ga prati i Sr), Mg i HCO₃, pri čemu naknadno dolazi do pomenute katjonske izmene, što rezultuje povišenim koncentracijama natrijuma i hidrokarbonata u vodi (Salifu, et al. 2011, Guo, et al. 2007, Cloutier, et al. 2008). Opisani skup procesa karakterističan je za one ispitivane pojave mineralnih voda koje se odlikuju povišenim

vrednostima faktorskih bodova i za faktor 1 i za faktor 2, s obzirom na to da je rastvaranje karbonata hidrogeohemijski proces karakterističan za faktor 2. Odsustvo kalcijuma u vodi stvara optimalne uslove za migraciju fluora, čiji faktorski koeficijent u faktoru1 iznosi čak 0,641, a umereno visok faktorski koeficijent stroncijuma (0,504) objašnjava se njegovim oslobađanjem u vodenu sredinu zajedno sa kalcijumom, prilikom rastvaranja karbonatnih minerala.

Jedan od primera ovakvih hidrogeohemijskih uslova jeste pojava ugljikisele mineralne vode Deževa, u blizini Novog Pazara. Karakterišu je visoki faktorski bodovi za prva dva faktora, što se objašnjava činjenicom da je data pojava lokalizovana u gornjokrednom flišu (prisutan udeo karbonatnih, ali i glinovitih minerala), u kome se javljaju proboji tercijskih vulkanita. Slično je i sa pojavama Lomnički kiseljak i Žabare, koje se javljaju unutar kruševačkog tercijskog basena (naizmenično smenjivanje glina, peskova i peskovitih glina), na mestu gde tercijske naslage isklinjavaju uz horstovsku masu kristalastih škrljaca (sadrže proslojke mermera), u koje je utisnut jastrebački granitoid (Slika 3.10).

Drugi faktor, uslovno nazvan „rastvaranje karbonata“, objašnjava 21 % ukupne varijanse analiziranih podataka i odlikuje se visokim pozitivnim faktorskim koeficijentima Ca, Mg i Sr, visokim negativnim faktorskim koeficijentom pH, kao i umereno povišenim faktorskim koeficijentima HCO_3 i K (Tabela 3.4). Kao što i sam naziv ovog faktora govori, hidrogeohemijski proces koji ga karakteriše jeste rastvaranje karbonata kalcijuma i magnezijuma. Na taj način podzemne vode se obogaćuju jonima Ca, Mg i HCO_3 , što je u skladu sa visokim pozitivnim faktorskim koeficijentima ovih jona. Negativni predznak ispred vrednosti faktorskog koeficijenta pH objašnjava se činjenicom da se pomenuti proces rastvaranja odvija u kiselj sredini, i to u prisustvu CO_2 (sa Slike 3.9.a zapaža se da se povišenim faktorskim bodovima za faktor 2 odlikuju prvenstveno ugljikisele vode). Nije zanemarljiv ni negativni faktorski koeficijent temperature (-0,333), koji ukazuje na to da se opisano rastvaranje karbonata odvija u hladnim vodama.



Slika 3.11. Karta rasporeda pojava mineralnih voda sa visokim vrednostima faktorskih bodova za faktor 2. Podloga: Osnovna geološka karta Srbije, 1:500.000, Geološki institut Srbije (nazivi pojava koji odgovaraju brojevima dati su u Prilogu 1).

I kod faktora 2 relativno visok faktorski koeficijent stroncijuma (0,534) objašnjava se njegovom, već pomenutom, paragenezom sa kalcijumom. Naime, stroncijum je po veličini jonskog radijusa blizak kalcijumu, pa je iz tog razloga ovaj mikroelement česta primesa u kalcijumskim mineralima (Hitchon 1999). Takođe, hidrokarbonatne ugljikisele vode predstavljaju povoljnu sredinu za migraciju stroncijuma, zbog relativno dobre rastvorljivosti $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ (Посохов 1985). Umereno povišen faktorski koeficijent kalijuma (0,460) može se dovesti se u vezu sa činjenicom da se njegov prelazak iz stena u vodeni rastvor intenzivira u prisustvu ugljen-dioksida i pri niskim pH vrednostima, a ova konstatacija važi i za litijum (faktorski koeficijent 0,385) (Крайнов 1973).

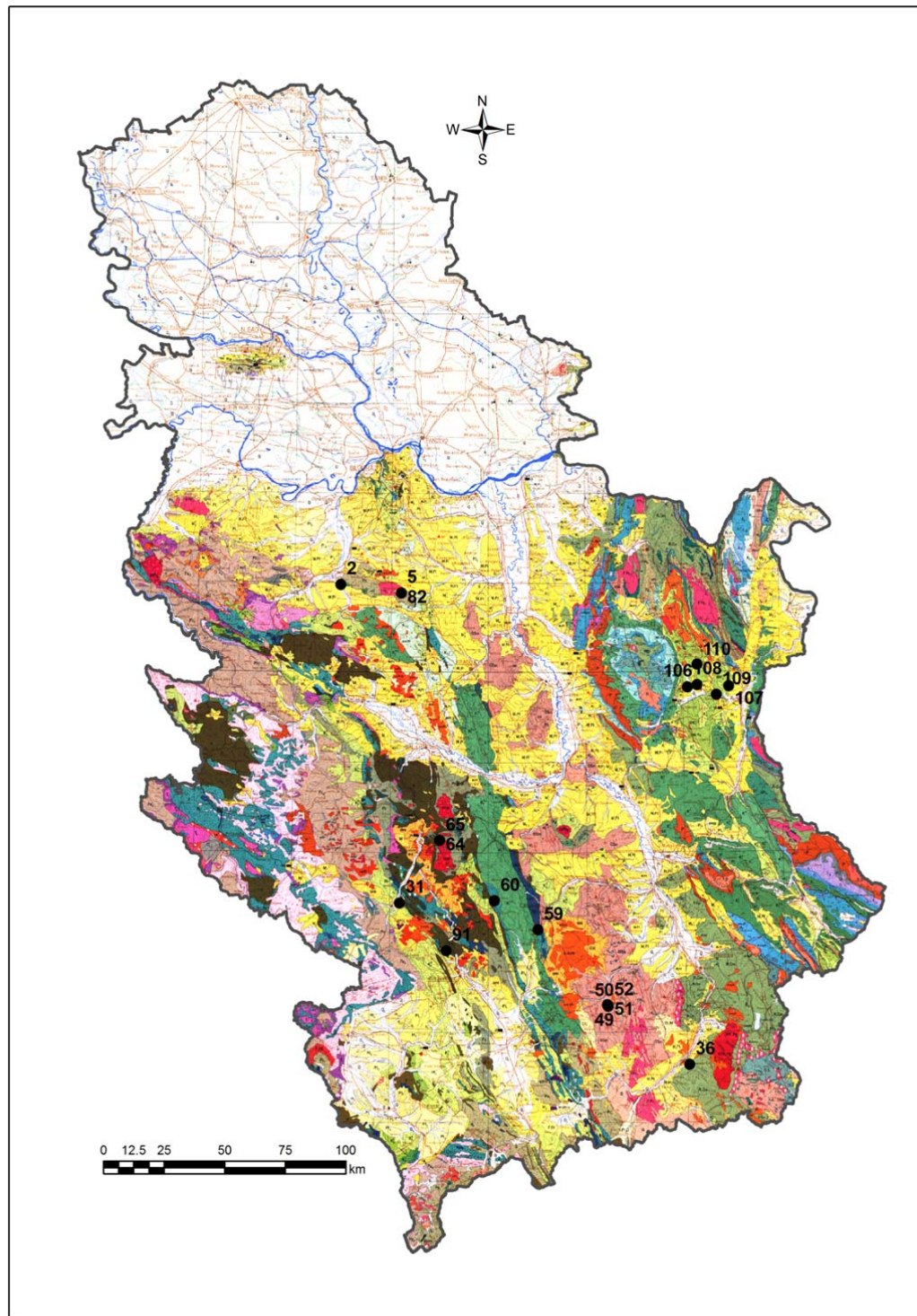
Među pojave sa visokim faktorskim bodovima za faktor 2 (Slika 3.11) ubrajaju se ugljikisele mineralne vode koje se javljaju po obodu (Crnišava) i unutar (Čitluk i Velika Vrbnica) kruševačkog tercijarnog basena, na mestima gde sedimentne naslage isklinjavaju prema kristalastim škriljcima ili flišnim tvorevinama, koji čine podinu basena. Kristalasti škriljci ovog područja sadrže proslojke mermera, a u flišnim tvorevinama i stenama dijabaz-rožnačke formacije, registrovanim u blizini Crnišave, prisutna je karbonatna komponenta. Opisani litološki uslovi, uz činjenicu da se radi o ugljikiselim vodama, odgovaraju pretpostavci o odvijanju procesa rastvaranja karbonata. Sličan slučaj je i sa pojavama ugljikiselih mineralnih voda po obodu tercijarnog basena Smederevske Palanke (Cerovac, Vodički kiseljak i Miraševac), čiju podinu čine trijaski krečnjaci i peščari, kao i proterozojski kristalasti škriljci (i ovde su mestimično registrovana sočiva mermera). U blizini se nalazi i pojava hladne mineralne vode u Palanačkom kiseljaku (kopani bunar u banjskom parku), vezana za plitku izdan, formiranu u kvartarnim sedimentima, u koju velikim regionalnim rasedima dospeva CO_2 i mineralizuje vodu.

Primer visokih faktorskih bodova za faktor 2 predstavljaju i pojave Oglađenovac i Gornje Crniljevo (Slika 3.11), koje se javljaju na južnom obodu tamnavsko-kolubarskog tercijarnog basena, u čijoj podini su paleozojski škriljci i karbonatne stene (mermerasti krečnjaci i kvarcni peščari). Zanimljiv je podatak da se mineralna voda u Oglađenovcu odlikuje maksimalnom koncentracijom kalcijuma (731 mg/l), što je znatno iznad proseka za ispitivane mineralne vode (medijana = 65 mg/l Ca). Natprosečno visoki

sadržaji kalcijuma karakterišu i pojave u Kruševici i Brajkovcu (460 i 400 mg/l, redom), a u skladu sa tim su i njihove izuzetno visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 2. Mineralna voda u Kruševici javlja se u kontaktnoj zoni kristalastih škriljaca (sadrže proboje tercijarnih vulkanita) i senonskog fliša (koji sadrži banke peskovitih krečnjaka), dok se pojava u Brajkovcu vezuje za kontakt kristalastih škriljaca i donjokrednih krečnjaka.

Složenom geološkom građom odlikuje se područje u kome je lokalizovana pojava mineralne vode Sudimlja, u slivu reke Toplice (Slika 3.11). Prisutni su metamorfiti serije centralnog Kopaonika (škriljci, kristalasti krečnjaci, dolomiti, mermeri i kalkšisti), u koje je utisnuti tercijarni granitoid Kopaonika, zajedno sa probojima tercijarnih vulkanita, a zastupljena je i dijabaz-rožnačka formacija (peščari, krečnjaci, rožnaci i glinci). Visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 2 najverovatnije su posledica prisustva karbonatnih stena u metamorfitima Kopaonika, ali nije isključen ni uticaj karbonatne komponente iz dijabaz-rožnačke formacije.

Treći faktor je uslovno nazvan „rastvaranje silikata“ i on objašnjava manji deo ukupne varijanse (12,4 %), pa samim tim predstavlja hidrogeohemijske procese lokalnog karaktera. Odlikuje se dominacijom, u prvom redu, izrazito visokog pozitivnog faktorskog koeficijenta silicijuma, a značajni su i faktorski koeficijenti temperature i fluora (Tabela 3.4). Ovakva asocijacija hidrohemijjskih parametara ukazuje na rastvaranje silikatnih minerala, u uslovima povišenih temperatura mineralnih voda, s obzirom na direktnu zavisnost između rastvorljivosti SiO_2 i temperature vode (Reimann and Birke 2010). Prisustvo fluora u faktoru 3 može se objasniti činjenicom da se najveće koncentracije ovog mikroelementa javljaju upravo u termalnim mineralnim vodama, formiranim u kiselim magmatskim stenama ili metamorfitima nastalim preobražajem granitoidnih stena, pri čemu se ovakve vode ujedno odlikuju i značajnim koncentracijama silicijuma (Крайнов 1973). U pomenutim uslovima mogu da se jave i povišeni sadržaji litijuma (faktorski koeficijent 0,330) (Солодов, Балашов и Кременецкий 1980).



Slika 3.12. Karta rasporeda pojava mineralnih voda sa visokim vrednostima faktorskih bodova za faktor 3. Podloga: Osnovna geološka karta Srbije, 1:500.000, Geološki institut Srbije (nazivi pojava koji odgovaraju brojevima dati su u Prilogu 1).

Isključiva dominacija trećeg faktora (visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 3 i zanemarljivo niske vrednosti za faktore 1 i 2) karakteristična je za azotne termalne vode Vranjske Banje, Jošaničke Banje, Novopazarske Banje i Brestovačke Banje (Slika 3.12). Kod ovih pojava dolazi do izražaja dejstvo voda povišene temperature na stenske mase koje sadrže silikatne minerale bogate fluorom, a u određenom broju slučajeva i litijumom. Na taj način se, procesima razlaganja olivina, piroksena, visokotemperaturnih plagioklasa, liskuna i drugih minerala, pomenute vode obogaćuju silicijumom, fluorom i litijumom.

Termalni izvori u Vranjskoj Banji su najtopliji na teritoriji Srbije (i do 95 °C (Protić 1995)), a njihovo pojavljivanje je vezano za kontakt vulkanita (daciti tercijarne starosti) i proterozojskih kristalastih škriljaca (mikašisti, gnajsevi i liskunoviti škriljci). U zoni banje javljaju se i vulkanoklastične stene i silifikovani granodioriti. Područje Jošaničke Banje karakteriše složena geološka građa: termalni izvori se pojavljuju na kontaktu serpentinita i kristalastih škriljaca željinsko-kopaoničkog antiklinorijuma, u čije jezgro je utisnut kopaonički granitoid. Termalni izvori Novopazarske Banje su sličnih karakteristika kao i izvori koji se pojavljuju u selu Banjska (u blizini Kosovske Mitrovice). Pomenute termomineralne vode javljaju se na kontaktu senonskog fliša i ultrabazita (peridotiti i serpentiniti), ali se pretpostavlja da postoji veza ovih voda sa vulkanitima Rogozne. Pored većeg broja termalnih izvora u Brestovačkoj Banji, u široj okolini se nalazi još nekoliko pojava azotnih termalnih voda: Šarbanovačka i Gamzigradska Banja, kao i pojave u selima Sumrakovac i Nikoličevo. U terenu ovog područja dominiraju vulkaniti i piroklastiti timočkog andezitskog kompleksa, pa se termalni izvori na pomenutim lokacijama uglavnom pojavljuju iz sistema pukotina u andezitima.

Za razliku od azotnih termi, kod ugljokiselih termomineralnih voda, kod kojih je izražen treći faktor, najčešće su povišeni i faktorski bodovi za prvi ili drugi faktor. Naime, prisustvo ugljen-dioksida čini ove vode znatno „agresivnijim“ u odnosu na azotne terme, što ima za posledicu intenzivnije razlaganje silikatnih, ali i karbonatnih minerala. Ovo je slučaj sa pojavama ugljokiselih mineralnih voda u Bukovičkoj Banji (Slika 3.12), gde osnovu terena šireg područja čine paleozojski kristalasti škriljci, predstavljeni

filitima, mermerima i gnajsevima. U njih je utisnut granitoid Bukulje, što je dovelo do stvaranja zone intenzivno tektonski oštećenih metamorfita, po obodu intruziva, koji predstavljaju dobar hidrogeološki kolektor. Ugljokisele mineralne vode formirane u ovoj izdani karakterišu visoki faktorski bodovi za faktore 2 i 3, kao i povišeni faktorski bodovi za faktor 1. Faktor 3 se objašnjava činjenicom da se radi o termalnim vodama, sa povišenim koncentracijama silicijuma, fluora i litijuma. Međutim, visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 2 ukazuju na to da je, u izvesnoj meri, prisutan i proces rastvaranja karbonata, ali da je najverovatnije praćen katjonskom izmenom (faktor 1), s obzirom na niske koncentracije kalcijuma i magnezijuma, u poređenju sa natrijumom. Generalno povišen sadržaj mikroelemenata u mineralnim vodama Bukovičke banje dovodi se u vezu sa intenzivnim ugljokiselinskim razlaganjem silikatnih minerala, prisutnih u gnajsevima i granitima. Inače, ovde je registrovana najviša koncentracija litijuma (6 mg/l).

Sličnim „udruženim“ delovanjem sva tri faktora, može se objasniti i hemizam Sijarinske Banje (Slika 3.12). Mada nisu u potpunosti istraženi geološko-strukturni uslovi zaleganja termomineralnih voda, pretpostavlja se da u građi terena, pored kristalastih škriljaca sa probojima terciarnih dacito-andezita, u izvesnoj meri učestvuju i krečnjačke stene (Protić 1995). Prisustvom karbonatnih stenskih masa mogli bi se objasniti povišeni faktorski bodovi za faktor 2, ali dominantan proces ipak predstavlja ugljokiselinsko razlaganje silikatnih minerala, s obzirom na Na-HCO₃ tip vode i povišene koncentracije analizirane svite mikroelemenata (osim toga, najveće vrednosti su upravo za faktorske bodove trećeg i prvog faktora).

I u slučaju Kuršumlijske i Lukovske Banje (Slika 3.12), proces rastvaranja silikatnih minerala, u uslovima povišenih temperatura mineralnih voda, potpomognut je prisustvom CO₂ u njima. Faktor 3, u kombinaciji sa faktorom 1, dominantan je kod termomineralnih ugljokiselih voda Kuršumlijske Banje, koje se formiraju u domenu proterozojskih metamorfita, sa probojima terciarnih vulkanita leckog andezitskog masiva. Vode su po sastavu Na-HCO₃, sa povišenim sadržajima skoro svih analiziranih mikroelemenata (osim stroncijuma).

U području Lukovske Banje mineralne vode se vezuju za stene dijabaz-rožnačke formacije, koje sadrže i karbonatnu komponentu, pa je, osim faktora 3, delimično povišen i faktor 2. Radi se o Na-Ca-HCO₃ vodama, sa povišenim koncentracijama fluora, litijuma, stroncijuma i bora.

Interesantno je da je maksimalna koncentracija silicijuma u ovom istraživanju zabeležena u Kruševici (52,36 mg/l Si), gde se ujedno javljaju i natprosečno visoke koncentracije kalcijuma (460 mg/l), to jest pomenuta mineralna voda odlikuje se visokim faktorskim bodovima za faktore 2 i 3. Pojava je lokalizovana u kontaktnoj zoni kristalastih škriljaca (sadrže proboje tercijskih vulkanita) i senonskog fliša (sadrži banke peskovitih krečnjaka). Proces ugljikiselninskog razlaganja silikatnih minerala, sadržanih u škriljcima i vulkanitima, odgovoran je za visoke koncentracije silicijuma, dok je visok sadržaj kalcijuma, a takođe i stroncijuma, posledica ugljikiselninskog rastvaranja karbonatnih minerala, prisutnih u okviru senonskih flišnih naslaga.

3.5. Zakonomernosti rasprostranjenja analiziranih mikroelemenata

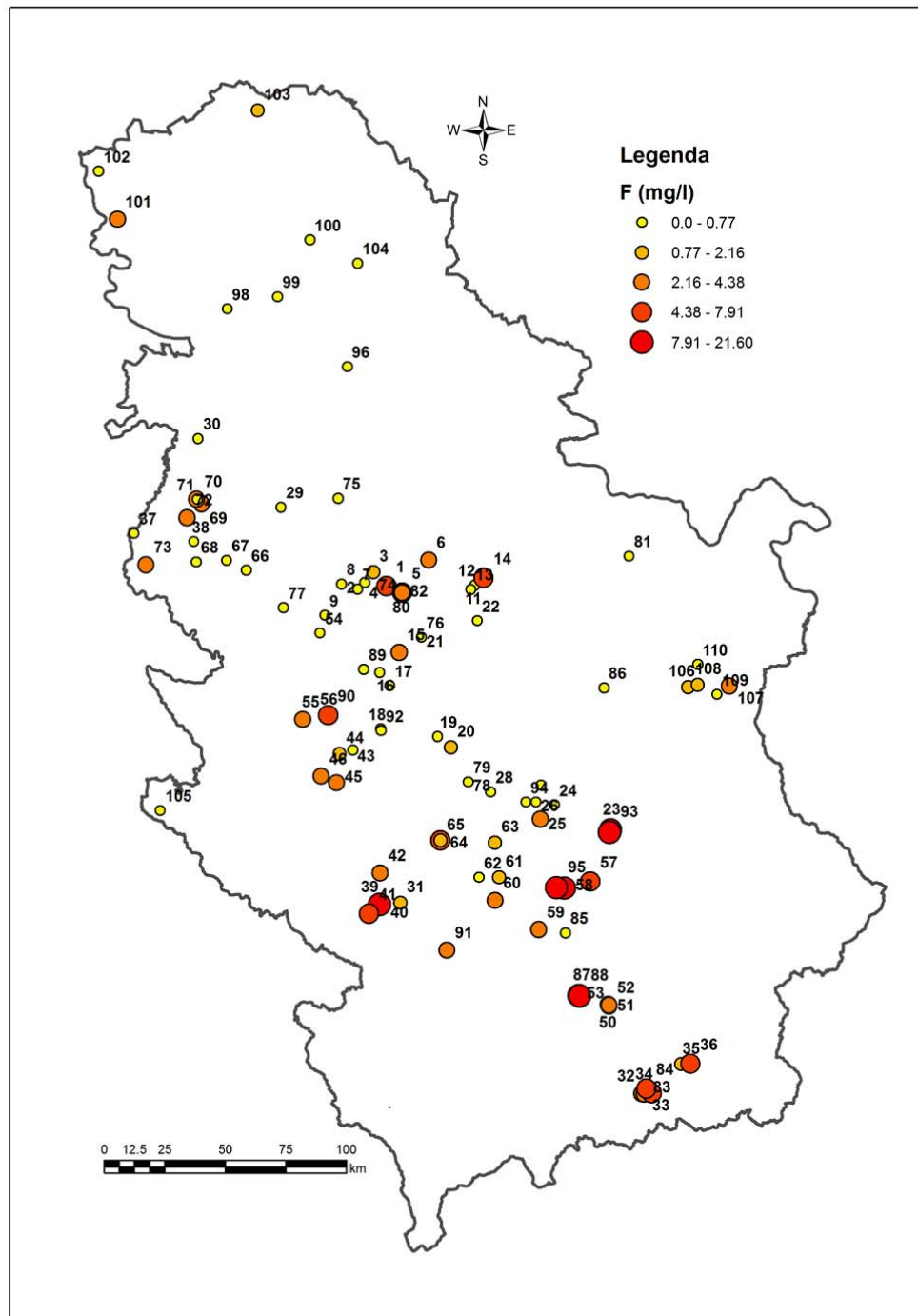
U ovom poglavlju prikazane su zakonomernosti raspodele šest analiziranih mikroelemenata u mineralnim vodama Srbije. Prostorni raspored koncentracija mikroelemenata grafički je predstavljen kartama (Slike 3.13, 3.16, 3.19, 3.22, 3.25. i 3.28), na kojima je prečnik kruga (simbol koji označava lokaciju pojave mineralne vode) proporcionalan koncentraciji datog elementa (u mg/l). Ovakav pristup naročito je pogodan za sagledavanje maksimalnih, tj. anomalno visokih koncentracija pojedinih mikroelemenata. Karte su rađene primenom Esrijevog softvera ArcGIS 9.3.

Osim karata, dati su i statistički dijagrami (histogrami i tzv. dijagrami kumulativne frekvence), u cilju boljeg sagledavanja varijacije analiziranih podataka, detektovanja ekstremnih vrednosti i sl. Za izradu dijagrama korišćen je softverski paket StatSoft STATISTICA 10.0. Za svaki mikroelement istaknute su minimalne i maksimalne vrednosti, kao i medijane. Za one mikroelemente, čiji su sadržaji u vodi za piće i flaširanoj vodi regulisani pravilnicima i smernicama (domaći pravilnici, pravilnici Evropske unije i smernice Svetske zdravstvene organizacije), navedene su „kritične“ koncentracije, na dijagramima i tabelarno (Službeni list SCG, br. 53/2005; Službeni list SRJ, br. 42/98 i 44/99; Commission Directive 2003/40/EC; Council Directive 98/83/EC; WHO 2011; Codex Stan 108-1981, Rev. 1-1997; Petrović, et al. 2012).

3.5.1. Fluor

Upoređivanjem karte distribucije koncentracija fluora u mineralnim vodama Srbije (Slika 3.13) sa kartama rasporeda faktorskih bodova (Slike 3.10–3.12), uočava se sledeća pravilnost: povišene koncentracije fluora javljaju se upravo u onim mineralnim vodama kod kojih su proračunom dobijene visoke vrednosti faktorskih bodova za faktore 1 i 3. Drugim rečima, najpovoljniji uslovi za migraciju fluora vezuju se za:

- a) **ugljokisele vode u oblastima mladog magmatizma.** Izdani ovih mineralnih voda najčešće su formirane u paleozojskim ili proterozojskim kristalastim škriljcima, pri čemu na hemizam voda, tačnije koncentrovanje fluora u njima, naročito utiče prisustvo tercijarnih vulkanita ili granitoidnih intruzija različite starosti. Ugljen-dioksid pospešuje procese hidrolitičkog razlaganja fluorita, fluor-apatita i različitih alumosilikata bogatih fluorom, koji su prisutni u nabrojanim stenama. S obzirom na to da se radi o oblastima savremene magmatske aktivnosti, stvaraju se takvi uslovi u Zemljinoj kori (visoke temperature i pritisci), koji pospešuju izluživanje fluora i njegovu migraciju u ovim mineralnim vodama. Međutim, opisani hidrogeohemijski uslovi pogoduju i obogaćivanju mineralnih voda borom, kalijumom, litijumom i stroncijumom, u slučajevima kada su silikati pomenutih mikroelemenata prisutni u izdani. Dodatno, formiranje borofluoridnih kompleksa, u kiselim i slabokiselim mineralnim vodama, ima za posledicu da se povišene koncentracije ova dva mikroelementa najčešće javljaju zajedno. Primera parageneze fluora i bora ima dosta u ovom istraživanju: mineralne vode Tulara (fluor: 16,2 mg/l; bor: 20 mg/l), Rajčinovića Banja (fluor: 11,31 mg/l; bor: 13 mg/l), Suva česma (fluor: 6,29 mg/l; bor: 18,8 mg/l) itd. Visokim sadržajima fluora i bora odlikuje se i mineralna voda u naselju Pločnik (fluor: 21,6 mg/l; bor: 24,5 mg/l), pri čemu je upravo ovde konstatovana maksimalna koncentracija fluora u ovom istraživanju.



Slika 3.13. Karta distribucije koncentracija fluora u mineralnim vodama Srbije.

b) azotne terme. Izdani ovih voda formiraju se u kiselim magmatskim stenama ili metamorfitima nastalim preobražajem granitoidnih stena. U datim hidrogeohemijskim sredinama dolazi do izražaja dejstvo podzemnih voda povišene temperature na stenske mase koje sadrže silikatne minerale bogate fluorom. Iako su u okviru ovog istraživanja u termalnim azotnim vodama zabeležene značajno povišene koncentracije fluora (Kulinska Banja: 13 mg/l; Negrišori: 7,52 mg/l; Vranjska Banja: 5,74 mg/l; Jošanička Banja: 4,62 mg/l itd.), najčešće ih ne prate povišeni sadržaji ostalih ispitivanih mikroelemenata (osim silicijuma).

Za fluor je takođe karakteristično i to da se pojave sa minimalnim koncentracijama ovog mikroelementa ujedno odlikuju i visokim vrednostima faktorskih bodova za faktor 2, što se može uočiti poređenjem Slike 3.11. sa Slikom 3.13. Ovo je u skladu sa činjenicom da je, kod faktora 2, dominantan hidrogeohemijski proces rastvaranje karbonata kalcijuma i magnezijuma. Na taj način se formiraju Ca-Mg-HCO₃ vode. S obzirom na negativnu korelaciju između koncentracija kalcijuma i fluora, sadržaj fluora u opisanim uslovima uglavnom ne prelazi 0,5 mg/l.

Fluor spada u esencijalne mikroelemente za ljudski organizam, pa je iz tog razloga detaljno proučen njegov uticaj na zdravlje. Fluor je specifičan po tome što je raspon optimalnih koncentracija ovog mikroelementa u pijaćoj vodi (0,5–1,5 mg/l) prilično uzak u poređenju sa varijacijama koncentracija koje se javljaju u prirodnim vodama. Naime, niske koncentracije fluora (<0,5 mg/l) mogu da oslabe otpornost zuba prema pojavi karijesa, dok konzumiranje visokih koncentracija fluora, tokom dužeg vremenskog perioda, može da dovede do fluoroze zuba, pa čak i fluoroze kostiju (>5 mg/l) (Reimann and Birke 2010). Fluor je specifičan i po tome što najveći deo potrebnih količina ovog esencijalnog mikroelementa organizam obezbeđuje upravo kroz pijaću vodu. Iz tog razloga maksimalni dozvoljeni sadržaji fluora regulisani su različitim pravilnicima, koji se odnose na vodu za piće iz javnih vodovoda, odnosno na flaširane vode (Tabela 3.9).

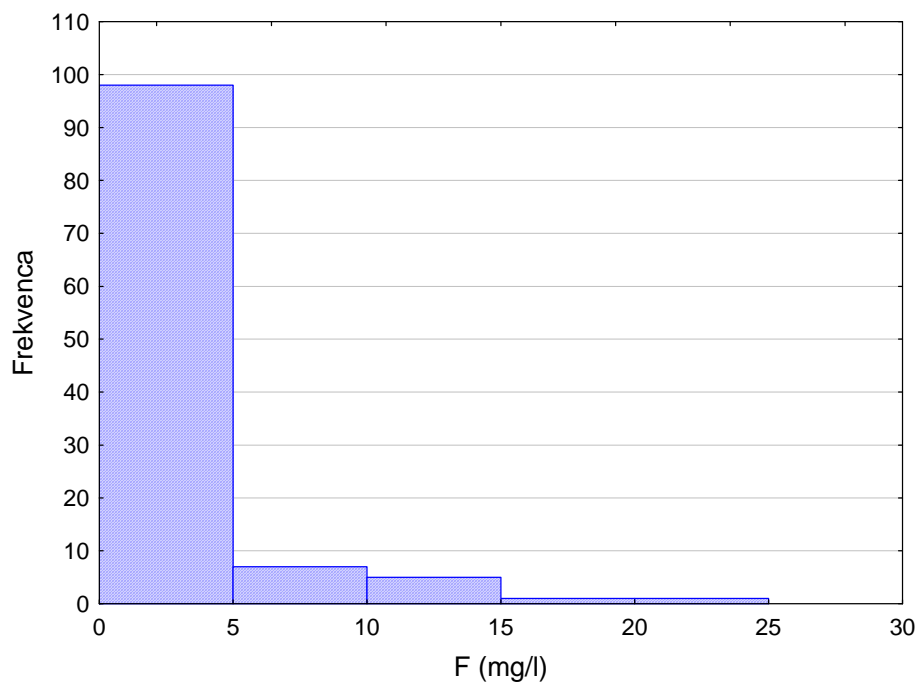
Tabela 3.7. Karakteristične koncentracije fluora u analiziranim vodama (minimum, maksimum, medijana) i pregled domaćih i stranih pravilnika i smernica (maksimalne dozvoljene koncentracije).

FLUOR	
Analitička metoda/oznaka metode	jonska hromatografija/EPA 300.1
Broj ispitanih uzoraka	110
	Minimum (mg/l) 0,05
	Medijana (mg/l) 1,11
	Maksimum (mg/l) 21,60
PREGLED PRAVILNIKA	
domaći	Prirodna mineralna voda (mg/l) 5,0*
	Prirodna izvorska voda (mg/l) 1,5
	Voda za piće (mg/l) 1,2
strani	EU Directive 2003/40/EC, natural mineral waters (mg/l) 5,0*
	EU Directive 98/83/EC, drinking water (mg/l) 1,5
	Guidelines for Drinking-water Quality, WHO, 2011 (mg/l) 1,5
	FAO Codex Stan 108-1981, natural mineral waters (mg/l) **

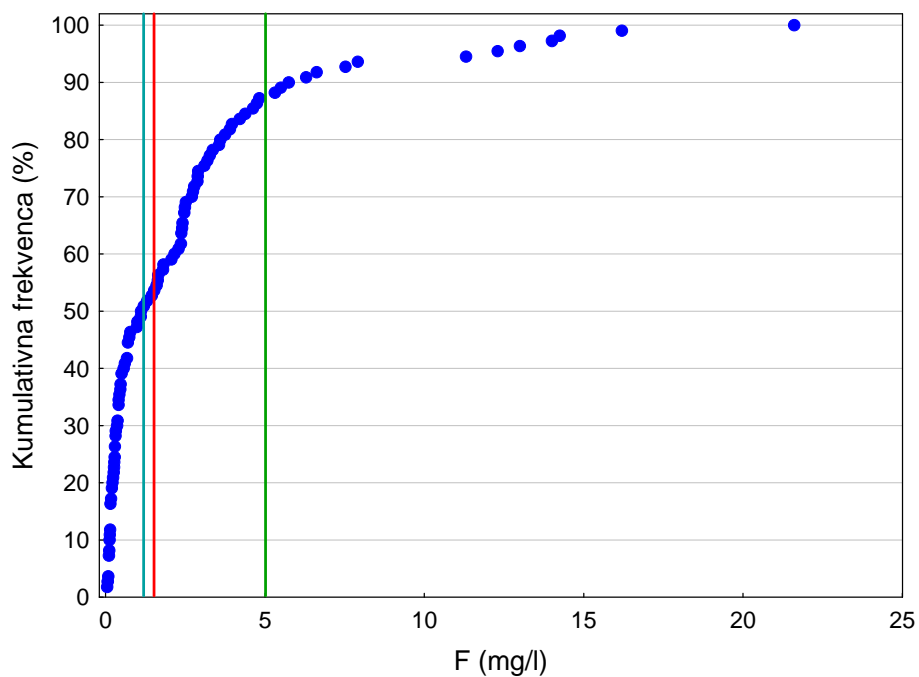
* Deklaracija za prirodnu mineralnu vodu sa koncentracijom fluorida koja prelazi 1,5 mg/l, mora da sadrži navode: „sadrži više od 1,5 mg/l fluorida“ i „nije pogodna za svakodnevno korišćenje za bebe i decu mlađu od sedam godina“, koji se stavljaju pored naziva proizvoda i moraju biti jasni i vidljivi.

** Ukoliko prirodna mineralna voda sadrži više od 1 mg/l fluorida, na etiketi mora da stoji natpis: „sadrži fluoride“, koji treba da predstavlja deo naziva proizvoda ili da se nalazi u njegovoj neposrednoj blizini, to jest, mora biti lako uočljiv. Dodatno, ukoliko prirodna mineralna voda sadrži više od 2 mg/l fluorida, na etiketa mora da se nalazi i sledeća rečenica: „proizvod nije pogodan za bebe i decu mlađu od 7 godina“.

Na osnovu histograma i dijagrama kumulativne frekvence koncentracija fluora (Slike 3.14. i 3.15) uočava se da, od ukupno 110 analiziranih mineralnih voda, njih 96 (87 %) ima koncentracije fluora ispod 5 mg/l, što predstavlja gornji limit za sadržaj fluora u prirodnim mineralnim vodama, kako po domaćim, tako i po evropskim standardima (Tabela 3.9). Približno polovina od ukupnog broja analiziranih uzoraka (58 pojava, tj. 53 %) zadovoljava domaći kriterijum za sadržaj fluora u prirodnoj izvorskoj vodi, to jest vrednost preporučenu od strane Svetske zdravstvene organizacije, a koja se odnosi na pijaću vodu uopšte. Najstroži kriterijum propisuje domaći Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, prema kome je maksimalna dozvoljena koncentracija fluora 1,2 mg/l, a ovaj uslov zadovoljava tačno 50 % ispitivanih voda (medijana koncentracija fluora iznosi 1,11 mg/l).



Slika 3.14. Histogram koncentracija fluora.



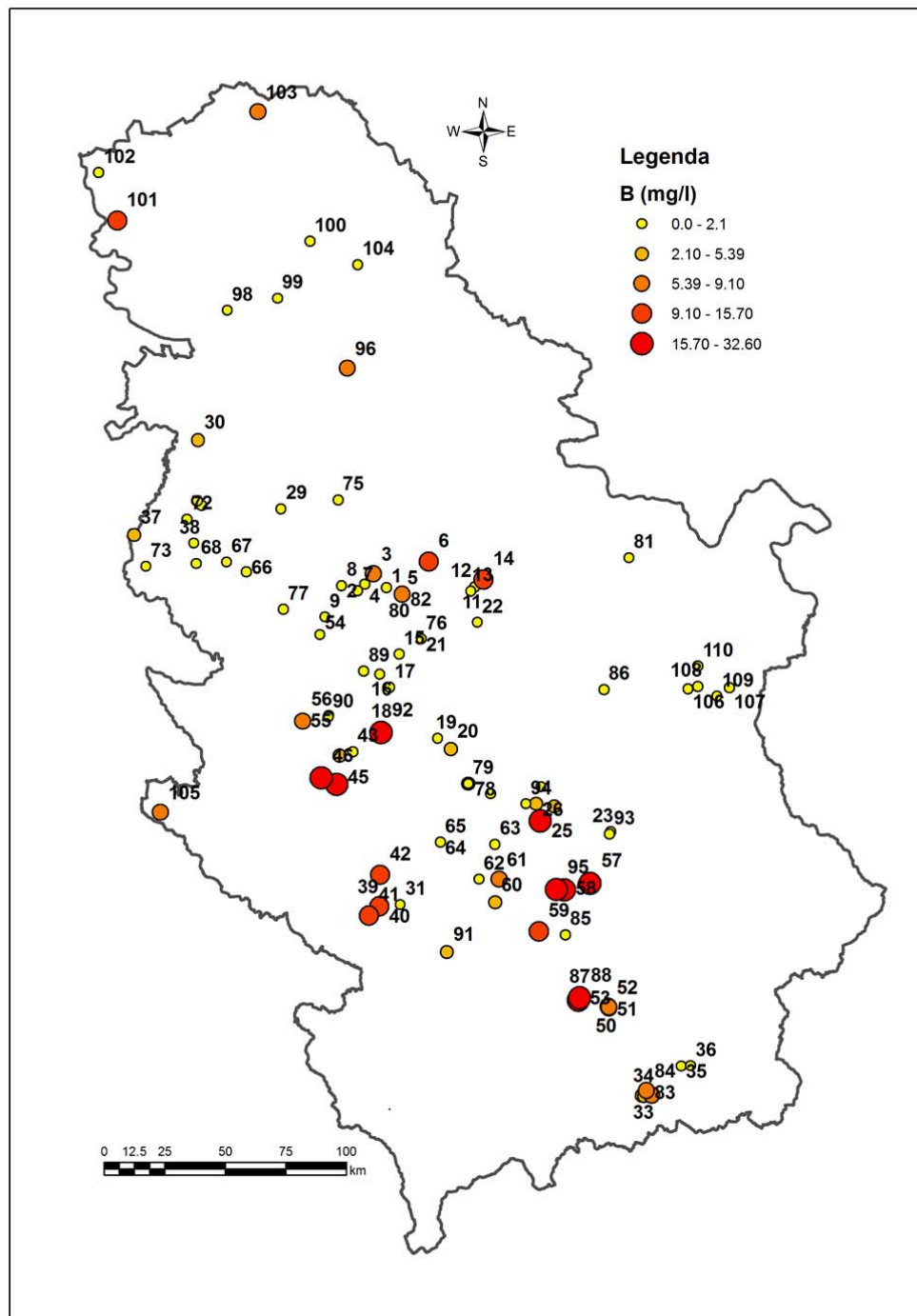
Slika 3.15. Dijagram kumulativne frekvence koncentracija fluora. Plava, crvena i zelena linija predstavljaju „kritične“ vrednosti koncentracija fluora, propisane domaćim i stranim pravilnicima (vidi Tabelu 3.9).

3.5.2. Bor

Na osnovu poređenja karata distribucije koncentracija fluora i bora u mineralnim vodama Srbije (Slike 3.13. i 3.16), konstatovano je da povišene sadržaje fluora uglavnom prate i povišeni sadržaji bora. Ova pravilnost primećena je u ugljikiselim vodama, pa se može objasniti, već pomenutim, formiranjem borofluoridnih kompleksa u kiselim i slabokiselim mineralnim vodama. Takođe, slično kao i u slučaju rasporeda koncentracija fluora, povišene vrednosti koncentracija bora zabeležene su kod onih pojava mineralnih voda koje se odlikuju visokim vrednostima faktorskih bodova za faktor 1. Samim tim, u ovim vodama se, pored bora, najčešće javljaju i značajni sadržaji kalijuma i litijuma. Uglavnom se radi o ugljikiselim mineralizovanim vodama, čije su izdani formirane u paleozojskim ili proterozojskim kristalastim škriljcima ili u dubljim horizontima neogenih sedimentnih basena. Ono što stvara posebno pogodne hidrogeohemijske uslove za nagomilavanje bora u ovim vodama, jeste dejstvo procesa savremene magmatske aktivnosti. Oni su uzrok anomalnih temperatura i pritisaka u Zemljinoj kori, koji pospešuju izluživanje bora i njegovu dalju migraciju. Tome doprinose i veće količine ugljen-dioksida termometamornog porekla, koji je pratilac magmatskih procesa.

Međutim, dve pojave se izdvajaju kao izuzetak od opisanog hidrogeohemijskog scenarija: Slana bara (u naselju Žarevci, u blizini Kruševca) i Slatinska Banja (u blizini Čačka). U pitanju su azotne vode, pri čemu je prva Na-HCO₃-Cl, a druga Na-Cl-HCO₃ sastava. Obe se odlikuju povišenim sadržajem bora (redom: 32,6 mg/l i 19,5 mg/l), pri čemu je upravo u Slanoj bari zabeležena maksimalna koncentracija bora u ovom istraživanju. U pitanju su hladne vode (temperatura oko 18 °C), u kojima, osim bora, nisu registrovane povišene koncentracije ostalih ispitivanih mikroelemenata (izuzev 2,29 mg/l fluora u Slanoj bari). Obe pojave se vezuju za tercijarne basene (Slana bara za kruševački, a Slatinska Banja za kraljevačko-čačanski tercijarni basen), tačnije, za različite peskovito-glinovite sedimente, taložene u morskoj sredini. Takođe, kod obe pojave povišene su vrednosti faktorskih bodova za faktor 1, pri čemu većina iznetih činjenica jeste u skladu sa hidrogeohemijskim procesima karakterističnim za prvi faktor, tj. za mineralne vode hidrogeoloških basena. Moguće objašnjenje za relativno niske

temperature vode, samo blago povišenu mineralizaciju (do 1200 mg/l) i odsustvo ostalih mikroelemenata, može biti mešanje mineralnih voda sa hladnim podzemnim vodama iz plićih tercijskih horizonata ili aluvijalnih naslaga.



Slika 3.16. Karta distribucije koncentracija bora u mineralnim vodama Srbije.

Postoje podaci koji ukazuju na to da je bor esencijalni mikroelement za ljude. Novija istraživanja su pokazala da bor utiče na iskorišćavanje različitih nutrijenata u organizmu ljudi i životinja, kao i na kognitivne funkcije, metabolizam estrogena itd. Domaći i strani pravilnici propisuju, odnosno preporučuju različite maksimalne dozvoljene koncentracije bora u vodi za piće, kako za javno snabdevanje stanovništva, tako i za flaširanje (Tabela 3.10).

Tabela 3.8. Karakteristične koncentracije bora u analiziranim vodama (minimum, maksimum, medijana) i pregled domaćih i stranih pravilnika i smernica (maksimalne dozvoljene koncentracije).

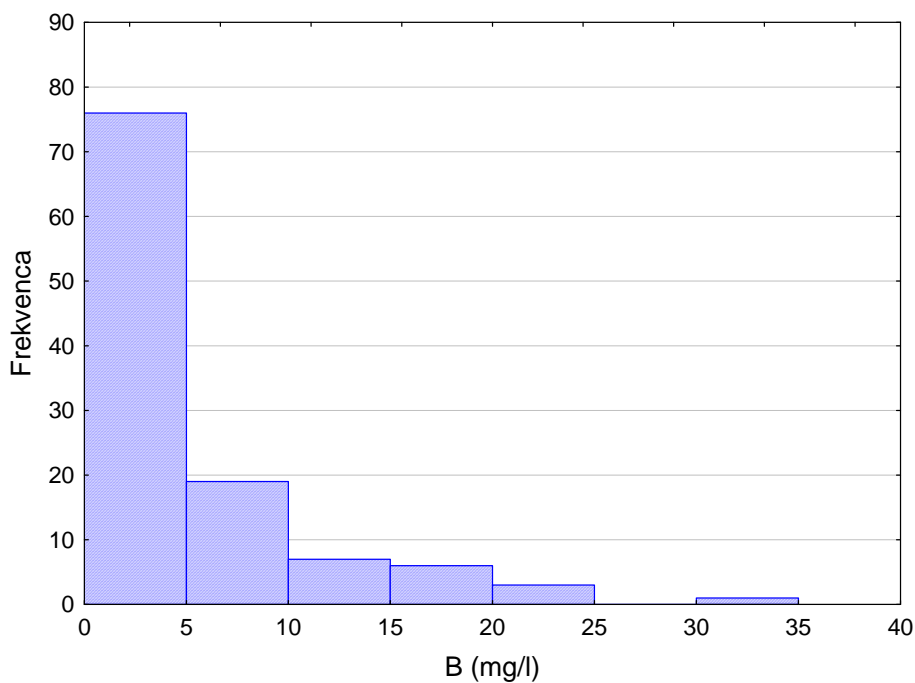
BOR	
Analitička metoda/oznaka metode	ICP-OES/EPA 200.7
Broj ispitanih uzoraka	110
Minimum (mg/l)	0,01
Medijana (mg/l)	1,02
Maksimum (mg/l)	32,60
PREGLED PRAVILNIKA	
domaći	Prirodna mineralna voda (mg/l) /
	Prirodna izvorska voda (mg/l) 1
	Voda za piće (mg/l) 0,3
strani	EU Directive 2003/40/EC, natural mineral waters (mg/l) *
	EU Directive 98/83/EC, drinking water (mg/l) 1
	Guidelines for Drinking-water Quality, WHO, 2011 (mg/l) 2,4**
	FAO Codex Stan 108-1981, natural mineral waters (mg/l) 5

* Maksimalna dozvoljena koncentracija biće određena nakon zvanične potvrde rezultata najnovijih naučnih istraživanja, koja se odnose na uticaj bora na ljudski organizam.

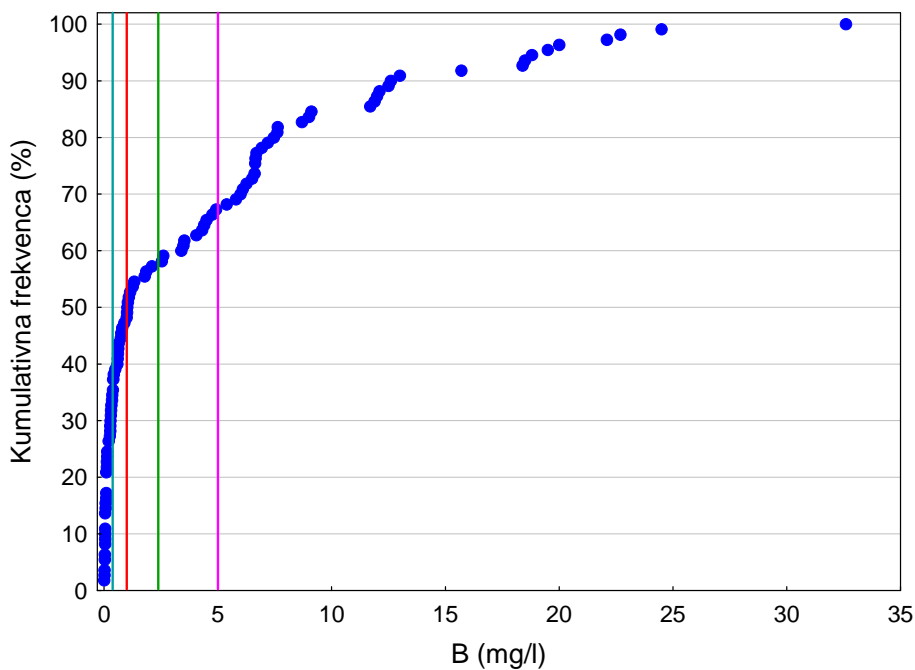
** Moguće je i propisivanje viših graničnih koncentracija, u područjima sa prirodno povišenim sadržajem bora u vodi, ukoliko se proceni da nema drugih značajnih izvora unošenja bora u organizam.

Analiziranjem histograma i dijagrama kumulativne frekvence koncentracija bora (Slike 3.17. i 3.18) uočava se da, od ukupno 110 analiziranih mineralnih voda, njih čak 36 (33 %) sadrži više od 5 mg/l bora, što je najblaži od propisanih limita, navedenih u Tabeli 3.10. Graničnu vrednost od 1 mg/l, propisanu domaćim pravilnikom za flaširanu izvorsku vodu i evropskim pravilnikom za pijaću vodu, prelazi približno polovina od

ukupnog broja analiziranih uzoraka, dok domaći kriterijum za pijaću vodu zadovoljava samo 30% ispitivanih voda.



Slika 3.17. Histogram koncentracija bora.

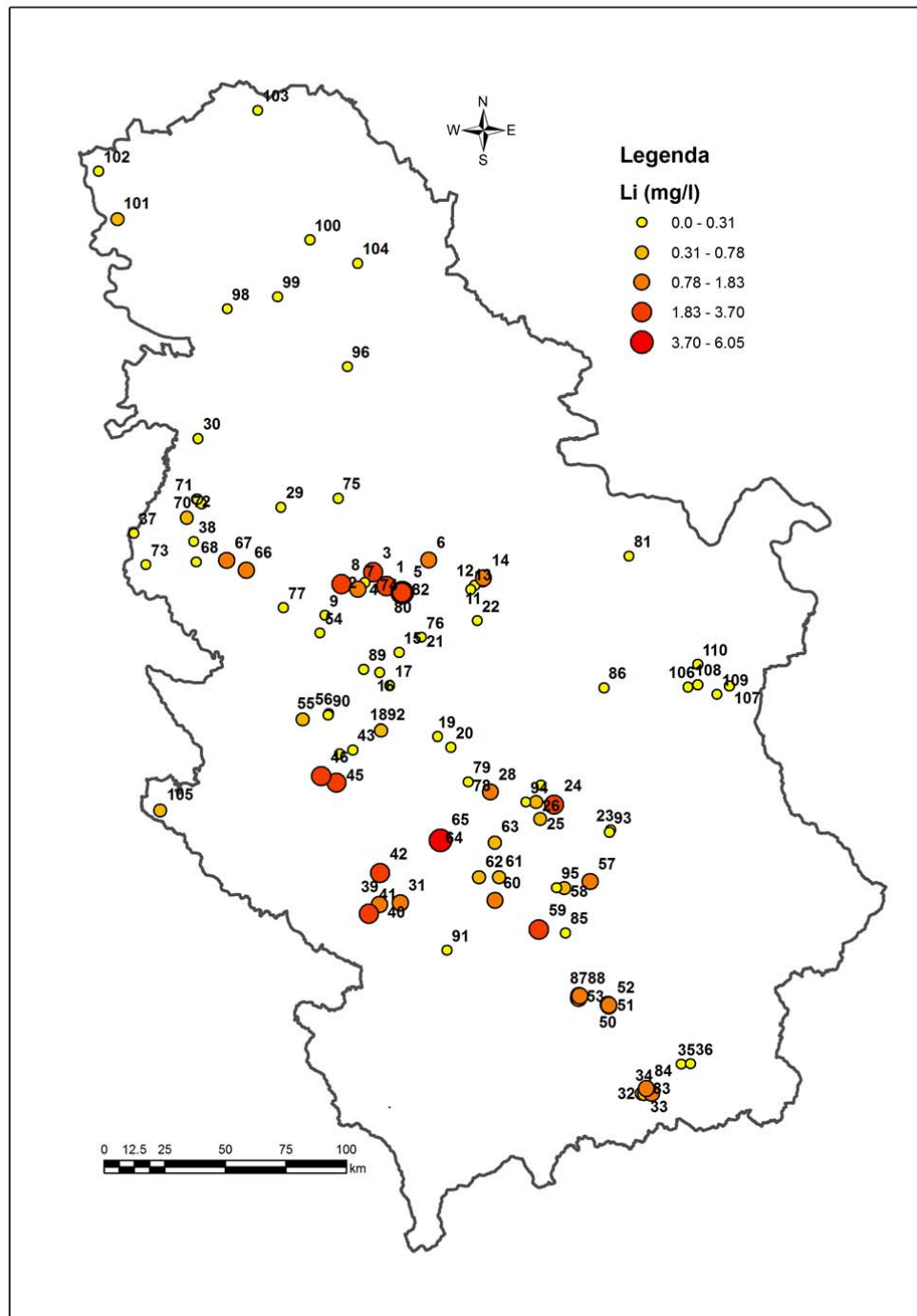


Slika 3.18. Dijagram kumulativne frekvence koncentracija bora. Plava, crvena, zelena i roze linija predstavljaju „kritične“ vrednosti koncentracija bora, propisane domaćim i stranim pravilnicima (vidi Tabelu 3.10).

3.5.3. Litijum

Upoređivanjem karte distribucije koncentracija litijuma u mineralnim vodama Srbije (Slika 3.19) sa kartama rasporeda faktorskih bodova (Slike 3.10–3.12), može se uočiti da se pojave sa povišenim koncentracijama litijuma ujedno odlikuju i povišenim vrednostima faktorskih bodova za faktore 1 i 3, a u izvesnoj meri i za faktor 2. Ovo je u skladu sa činjenicom da se visoki ili povišeni faktorski koeficijenti litijuma javljaju u sva tri izdvojena faktora (Tabela 3.4), to jest da se obogaćivanje mineralnih voda ovim mikroelementom, kao i njegova dalja migracija, mogu odvijati pri različitim hidrogeohemijskim uslovima.

Dominantan proces prelaska litijuma iz stena u podzemne vode svakako je hidrolitičko razlaganje silikatnih minerala bogatih litijumom, koji se intenzivira u uslovima povišenih temperatura ili u prisustvu ugljen-dioksida i pri niskim pH vrednostima podzemnih voda. Jedna od najviših koncentracija litijuma u ovom istraživanju zabeležena je u Jošaničkoj Banji (4,78 mg/l), u malomineralizovanim termalnim azotnim vodama, sa povišenim sadržajem silicijuma (izrazita dominacija faktora 3). Maksimalna koncentracija litijuma (6,05 mg/l) registrovana je u ugljokiselim termomineralnim vodama Bukovičke banje, a objašnjava se intenzivnim ugljokiselinskim razlaganjem silikatnih minerala, prisutnih u gnajsevima i granitima. Povišeni sadržaji litijuma javljaju se i u visokomineralizovanim vodama tercijarnih sedimentnih basena, kao što su termomineralne vode Palanački kiseljak (1,57 mg/l) i Selters (1,65 mg/l). Ove pojave odlikuju se i značajnim koncentracijama hlorida i dominacijom ugljen-dioksida u gasnom sastavu, što znači da su kod njih izraženi hidrogeohemijski procesi karakteristični za dublje delove hidrogeoloških basena, tj. za faktor 1.



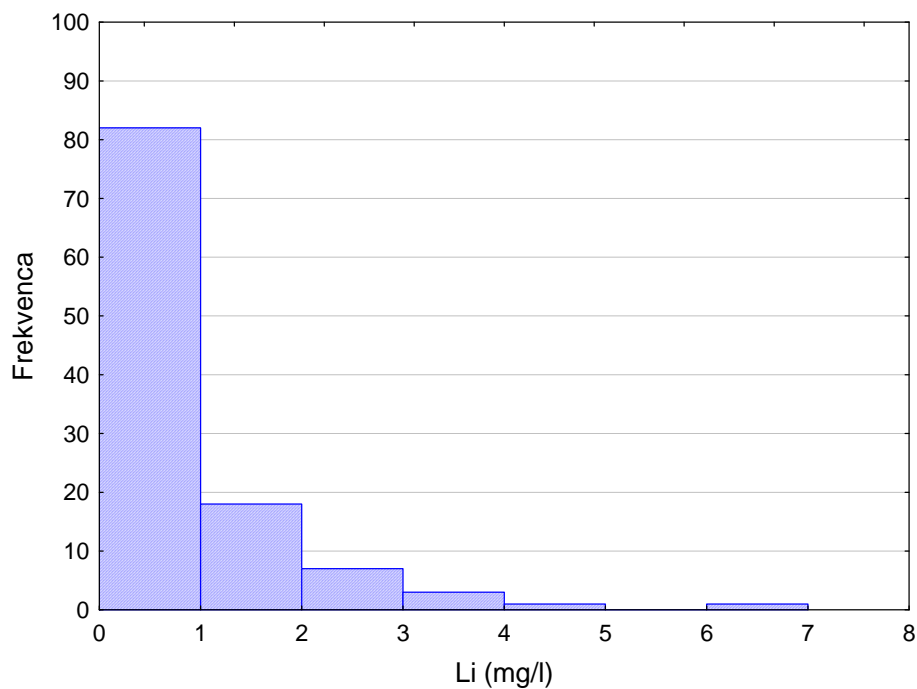
Slika 3.19. Karta distribucije koncentracija litijuma u mineralnim vodama Srbije.

Iako litijum još uvek nije zvanično svrstan među mikroelemente esencijalne za ljude, na osnovu dosadašnjih istraživanja ustanovljeno je da se radi o biološki aktivnom elementu i da je adekvatan unos litijuma značajan za pravilno funkcionisanje organizma. Litijum ima ulogu u radu sistema neurotransmitera, a utiče i na morfologiju i fiziologiju glijalnih ćelija (Munteanu, et al. 2006). Litijum-karbonat je jedan od najčešće upotrebljivanih medikamenata u lečenju psihijatrijskih poremećaja, a u poslednje vreme nalazi primenu i u onkologiji i dermatologiji (Schrauzer 2002). Postoje indicije da bi određene flaširane vode sa visokim sadržajem litijuma, dostupne na evropskom tržištu, mogle da se koriste u medicinske svrhe (Reimann and Birke 2010). Ipak, ni domaćim ni stranim pravilnicima nisu definisane maksimalne dozvoljene koncentracije litijuma u vodi za piće.

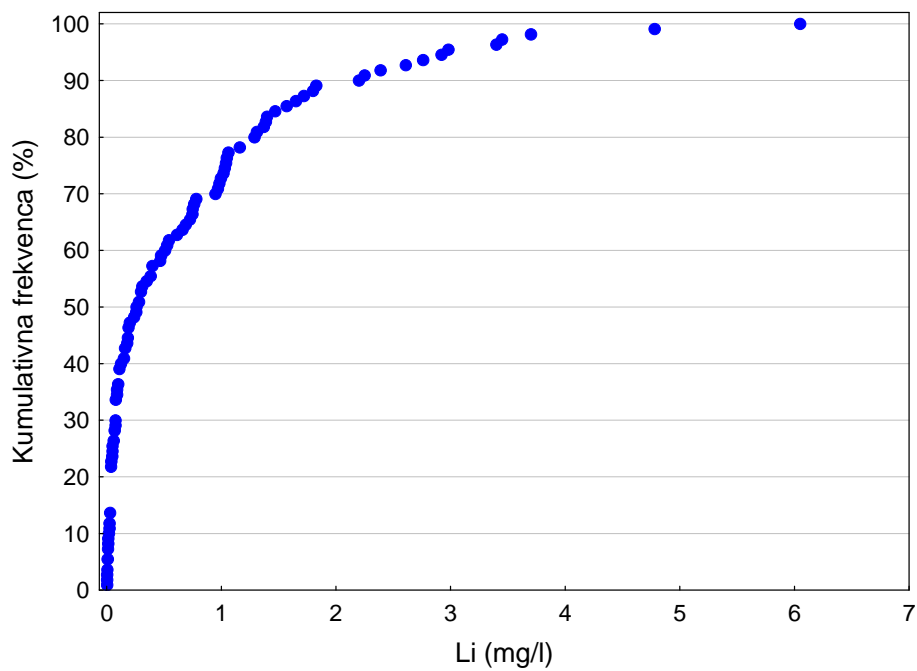
Tabela 3.9. Karakteristične koncentracije litijuma u analiziranim vodama (minimum, maksimum, medijana).

LITIJUM	
Analitička metoda/oznaka metode	ICP-OES
Broj ispitanih uzoraka	110
Minimum (mg/l)	0,003
Medijana (mg/l)	0,26
Maksimum (mg/l)	6,05

Sa histograma i dijagrama kumulativne frekvence koncentracija litijuma (Slike 3.20. i 3.21) zapaža se da, kao i kod većine ispitivanih mikroelemenata, najveći broj izmerenih koncentracija pripada intervalu niskih vrednosti: 80 od ukupno 110 analiziranih pojava mineralnih voda (tj. 73 %) sadrži manje od 1 mg/l litijuma. Takođe, samo jedna pojava ima koncentraciju litijuma veću od 5 mg/l. Uprkos za red veličine nižim vrednostima koncentracija litijuma u poređenju sa koncentracijama fluora i bora, ukupna varijacija koncentracija ista je kod sva tri mikroelementa i iznosi četiri reda veličine (Tabele 3.9–3.11).



Slika 3.20. Histogram koncentracija litijuma.

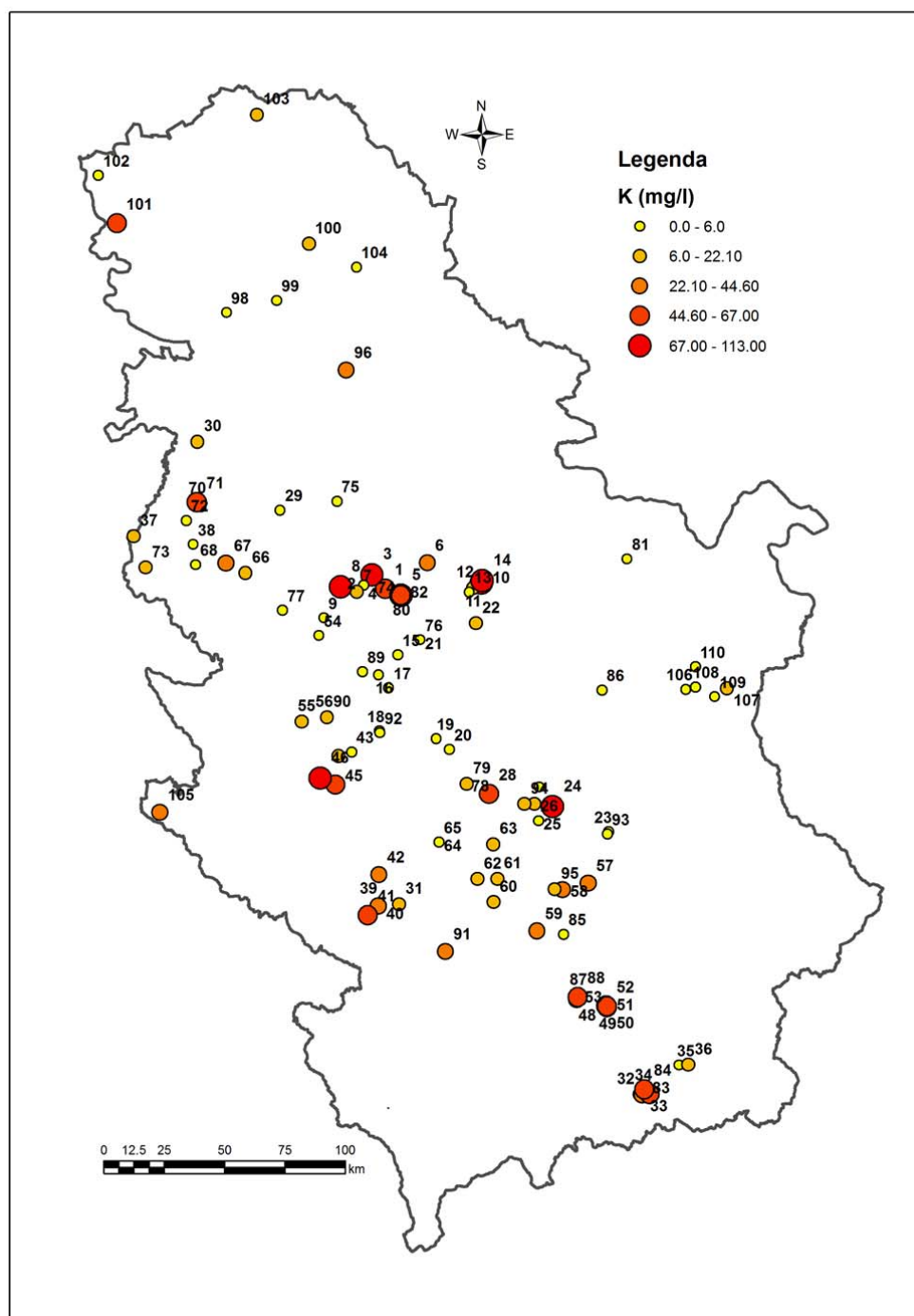


Slika 3.21. Dijagram kumulativne frekvence koncentracija litijuma.

3.5.4. Kalijum

Upoređivanjem karata distribucije koncentracija kalijuma i litijuma u mineralnim vodama Srbije (Slike 3.22. i 3.19) primećuje se da se povišene koncentracije ova dva mikroelementa često javljaju zajedno i to kod onih pojava mineralnih voda koje se odlikuju povišenim vrednostima faktorskih bodova za faktor 1 (Slika 3.10). U prilog paragenezi kalijuma i litijuma ide i visok koeficijent korelacije ova dva mikroelementa ($r=0,804$; Tabela 3.2). Obogaćivanje mineralnih voda pomenutim elementima dovodi se u vezu sa hidrogeohemijskim procesima tipičnim za faktor 1, u prvom redu sa ugljokiselinskim razlaganjem silikatnih minerala, prisutnih u granitoidnim stenama. Ovo je slučaj sa pojavama mineralnih voda u Rudovcima, Bukovičkoj banji, Priličkom kiseljaku itd. Primera radi, u Bukovičkoj banji, gde je konstatovan maksimalan sadržaj litijuma u ovom istraživanju (6,05 mg/l), zabeleženo je čak 87,8 mg/l kalijuma. Povišene koncentracije kalijuma i litijuma zabeležene su i u najdubljim vodonosnim horizontima tercijarnih basena, zajedno sa visokim koncentracijama hlorida i u prisustvu ugljen-dioksida. Maksimalna koncentracija kalijuma u ovom istraživanju (113 mg/l) registrovana je upravo u termomineralnoj vodi Palanačkog kiseljaka, gde je zabeleženo i 1,57 mg/l litijuma.

Među pojavama mineralnih voda u kojima je registrovan povišen sadržaj kalijuma, ističe se hladna mineralna voda u Palanačkom kiseljaku (69,8 mg/l). Radi se o pojavi koja je vezana za plitku izdan, formiranu u kvartarnim sedimentima, u koju velikim regionalnim rasedima dospeva ugljen-dioksid i mineralizuje vodu. Ovu pojavu karakteriše mešoviti katjonski sastav i visoka vrednost faktorskih bodova za faktor 2, što, uz činjenicu da se radi o ugljokiselim vodama, ukazuje na proces rastvaranja karbonatnih minerala. Povišena koncentracija kalijuma, međutim, verovatno je u vezi sa ugljokiselinskim razlaganjem alkalnih feldspata i feldspatoida.



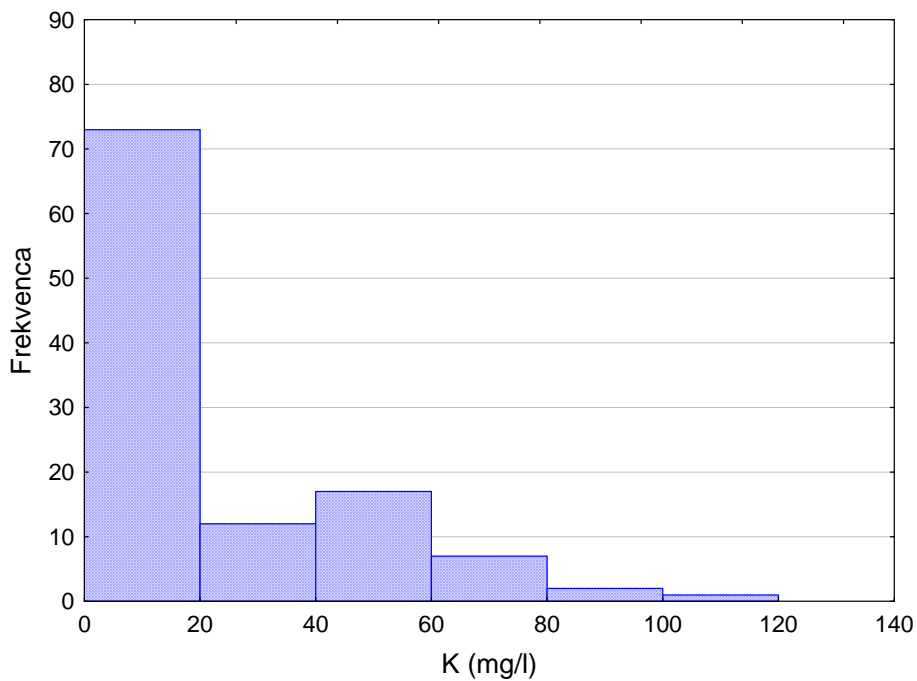
Slika 3.22. Karta distribucije koncentracija kalijuma u mineralnim vodama Srbije.

Uprkos činjenici da se kalijum u prirodnim vodama najčešće javlja u niskim koncentracijama, radi se o elementu esencijalnom za ljude, pri čemu ga sadržaj od 0,2 % u ljudskom organizmu, svrstava među esencijalne makroelemente. Joni K^+ igraju važnu ulogu u brojnim fiziološkim procesima: kontrakcijama mišića, normalnom funkcionisanju srca, provođenju nervnih impulsa, metabolizmu različitih supstanci i dr. (Koraćević, et al. 2003). Svetska zdravstvena organizacija nije definisala maksimalnu dozvoljenu koncentraciju kalijuma u vodi za piće, jer je procenjeno da se ovaj element u prirodnim vodama izuzetno retko javlja u količinama koje bi mogle da predstavljaju rizik po zdravlje ljudi. Domaćim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće, međutim, propisan je maksimalni sadržaj od 12 mg/l kalijuma u pijaćoj vodi, koja služi za javno snabdevanje stanovništva (Tabela 3.12).

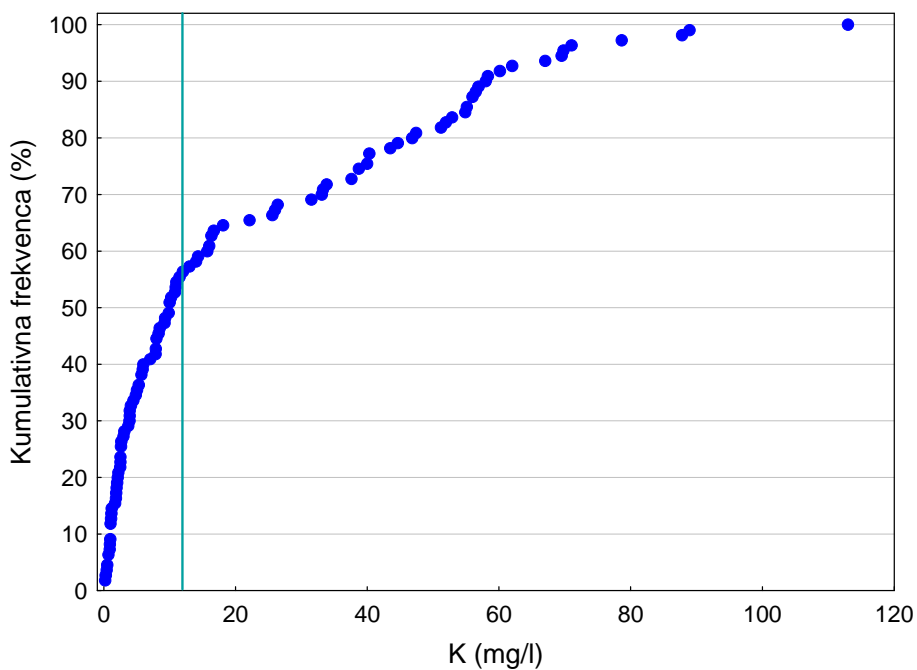
Tabela 3.10. Karakteristične koncentracije kalijuma u analiziranim vodama (minimum, maksimum, medijana) i pregled domaćih i stranih pravilnika i smernica (maksimalne dozvoljene koncentracije).

KALIJUM	
Analitička metoda/oznaka metode	ICP-OES
Broj ispitanih uzoraka	110
Minimum (mg/l)	0,2
Medijana (mg/l)	10,0
Maksimum (mg/l)	113,0
PREGLED PRAVILNIKA	
domaći	Voda za piće (mg/l) 12
strani	Guidelines for Drinking-water Quality, WHO, 2011 (mg/l) *
* U vodi za piće se javlja u koncentracijama koje su znatno ispod vrednosti štetnih po zdravlje ljudi.	

Na osnovu histograma i dijagrama kumulativne frekvence koncentracija kalijuma (Slike 3.23. i 3.24) uočava se da, od ukupno 110 analiziranih mineralnih voda, njih 48 (44 %) prelazi limit od 12 mg/l kalijuma, propisan domaćim pravilnikom za pijaću vodu. Slično kao i kod većine ispitivanih mikroelemenata, najzastupljenije su relativno niske koncentracije kalijuma: 71 pojava (65 %) sadrži ispod 20 mg/l, dok je kod manje od 10% analiziranih pojava registrovan sadržaj kalijuma veći od 60 mg/l.



Slika 3.23. Histogram koncentracija kalijuma.

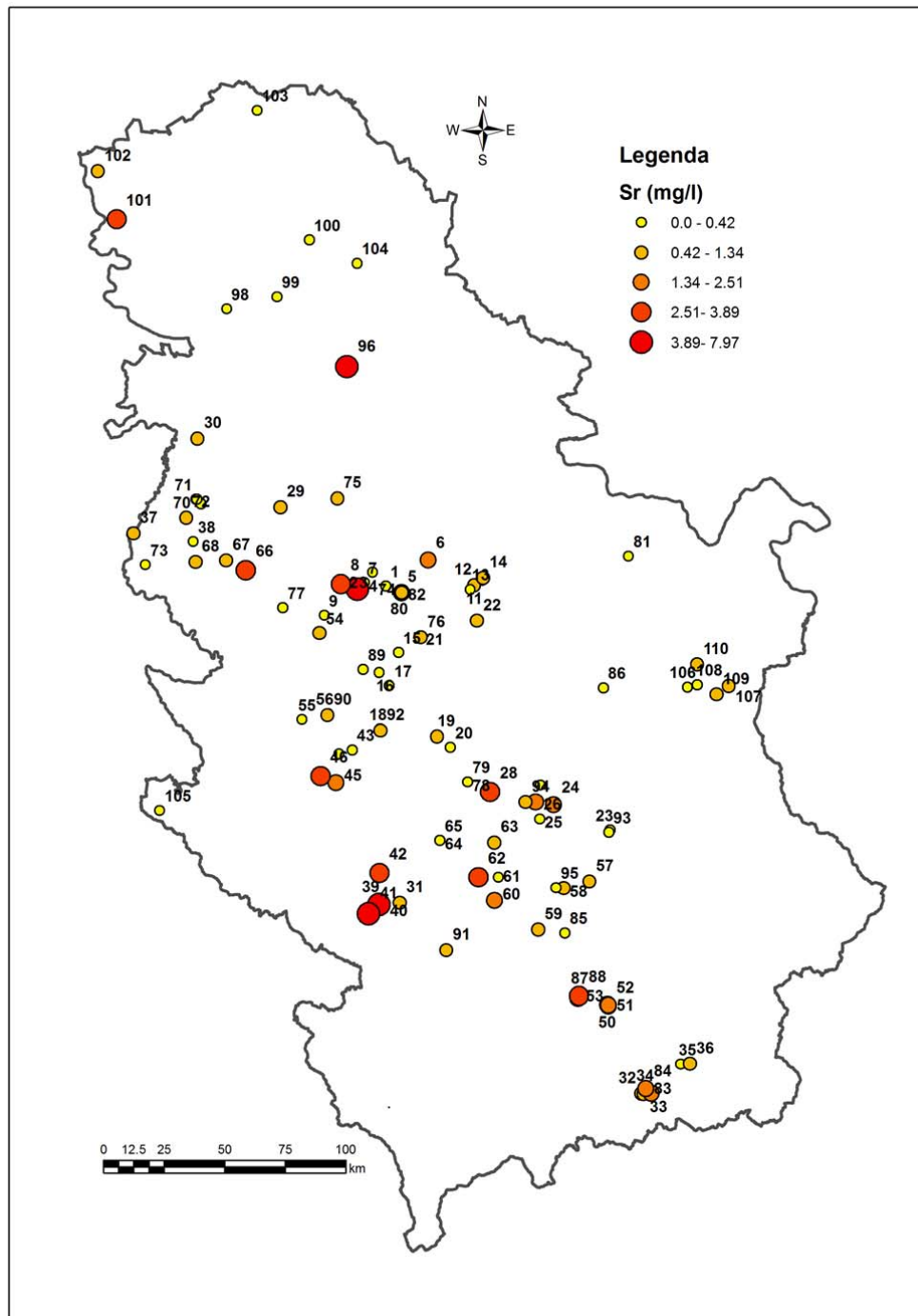


Slika 3.24. Dijagram kumulativne frekvence koncentracija kalijuma. Plava linija predstavlja maksimalno dozvoljenu koncentraciju kalijuma, propisanu domaćim Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (vidi Tabelu 3.12).

3.5.5. Stroncijum

Upoređivanjem karte distribucije koncentracija stroncijuma u mineralnim vodama Srbije (Slika 3.25) sa kartama rasporeda faktorskih bodova (Slike 3.10–3.12), uočava se da se povišene koncentracije stroncijuma podudaraju sa visokim vrednostima faktorskih bodova za faktore 1 i 2. Ova pravilnost se objašnjava procesima ugljokiselinskog razlaganja alkalnih feldspata i plagioklasa, kao i kalcita i dolomita, koji rezultuju oslobađanjem stroncijuma u vodenu sredinu. Stroncijum je čest pratilac kalcijuma i kalijuma u nabrojanim mineralima, zahvaljujući sličnim veličinama jonskog radijusa ovih elemenata. Dodatno, hidrokarbonatne ugljokisele vode stvaraju povoljne uslove, ne samo za prelazak stroncijuma iz stena u podzemnu vodu, već i za njegovu dalju migraciji, zbog relativno dobre rastvorljivosti $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$. Još jedna pravilnost uočava se upoređivanjem karata distribucije koncentracija litijuma i stroncijuma u mineralnim vodama Srbije (Slike 3.19. i 3.25): povišene koncentracije ova dva mikroelementa najčešće se javljaju zajedno i to upravo u ugljokiselim mineralnim vodama. Izdani pomenutih voda vezuju se za paleozojske ili proterozojske kristalaste škriljce, tercijarne vulkanite i granitoidne intruzije (npr. Rajčinovića Banja, Slatinski kiseljak, Ivanjica i Prilički kiseljak), kod kojih dominiraju hidrogeohemijski procesi karakteristični za faktor 1. Upravo je u Slatinskom kiseljaku zabeležena maksimalna koncentracija stroncijuma u ovom istraživanju (7,97 mg/l), dok sadržaj litijuma u ovoj mineralnoj vodi iznosi 2,92 mg/l. Parageneza stroncijuma i litijuma konstatovana je i u mineralnim vodama lociranim u obodnim delovima tercijarnih basena, u čijoj podini se nalaze kristalasti škriljci i karbonatne stene (npr. Crnišava, Ogladenovac i Gornje Crniljevo), kod kojih su izraženi hidrogeohemijski procesi karakteristični za faktor 2. Koncentracija stroncijuma u Crnišavi iznosi 3,08 mg/l, a litijuma 1,37 mg/l.

Povišene koncentracije stroncijuma zabeležene su i u visokomineralizovanim hloridnim vodama, u dubljim delovima Panonskog basena: Banja Junaković (3,8 mg/l) i Slanača, u Slankamenu (5,14 mg/l). Hloridni sastav voda naročito pogoduje migraciji stroncijuma, usled dobre rastvorljivosti SrCl_2 . U ovim vodama konstatovane su i povišene koncentracije bora (redom: 11,9 mg/l i 7,2 mg/l) i kalijuma (redom: 47,4 mg/l i 25,6 mg/l).



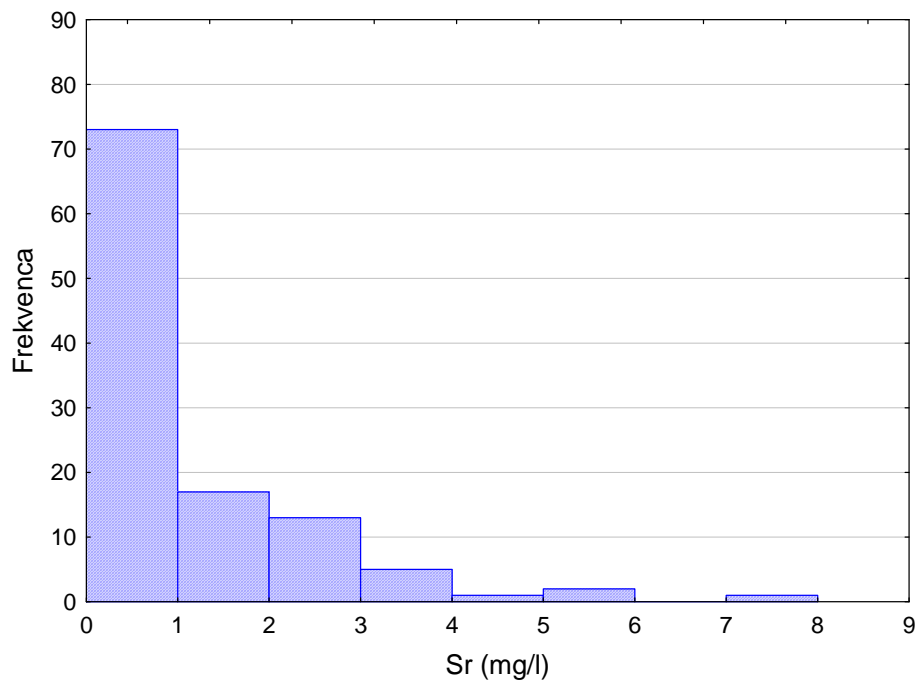
Slika 3.25. Karta distribucije koncentracija stroncijuma u mineralnim vodama Srbije.

Stroncijum se ubraja u esencijalne mikroelemente za ljudski organizam. Prisutan je u koštanom tkivu i zubima, gde delimično zamenjuje kalcijum, zahvaljujući sličnim hemijskim svojstvima ova dva elementa (Koraćević, et al. 2003). Prema podacima novijih istraživanja, stroncijum je veoma efikasan u prevenciji i lečenju osteoporoze i drugih bolesti kostiju, a smatra se da smanjuje i rizik od zubnog karijesa i to upravo ako se u organizam unosi putem vode za piće (D. Ward 2004). Međutim, ni u svetu, a ni kod nas, nisu definisane preporučene, odnosno maksimalno dozvoljene koncentracije ovog mikroelementa u pijaćoj vodi.

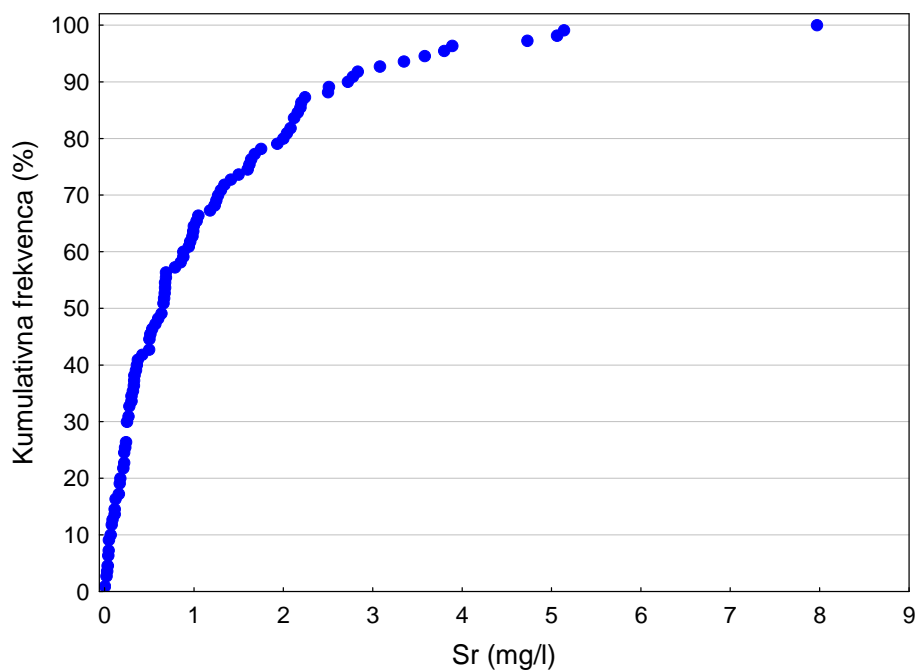
Tabela 3.11. Karakteristične koncentracije stroncijuma u analiziranim vodama (minimum, maksimum, medijana).

STRONCIJUM	
Analitička metoda/oznaka metode	ICP-OES
Broj ispitanih uzoraka	110
Minimum (mg/l)	0,004
Medijana (mg/l)	0,66
Maksimum (mg/l)	7,97

Histogram i dijagram kumulativne frekvence koncentracija stroncijuma (Slike 3.26. i 3.27) pokazuju zakonitost uočenu i kod ostalih mikroelemenata, a to je dominantna zastupljenost niskih koncentracija. Naime, najveći broj izmerenih koncentracija nalazi se u najnižem intervalu vrednosti: od ukupno 110 analiziranih pojava mineralnih voda, 65 % njih (71 pojava) sadrži manje od 1 mg/l stroncijuma. Takođe, iznad vrednosti od 2,5 mg/l stroncijuma, tačke na dijagramu kumulativne frekvence se „proređuju“, pa tako samo 10 % od ukupnog broja pojava ima koncentracije stroncijuma veće od ove.



Slika 3.26. Histogram koncentracija stroncijuma.

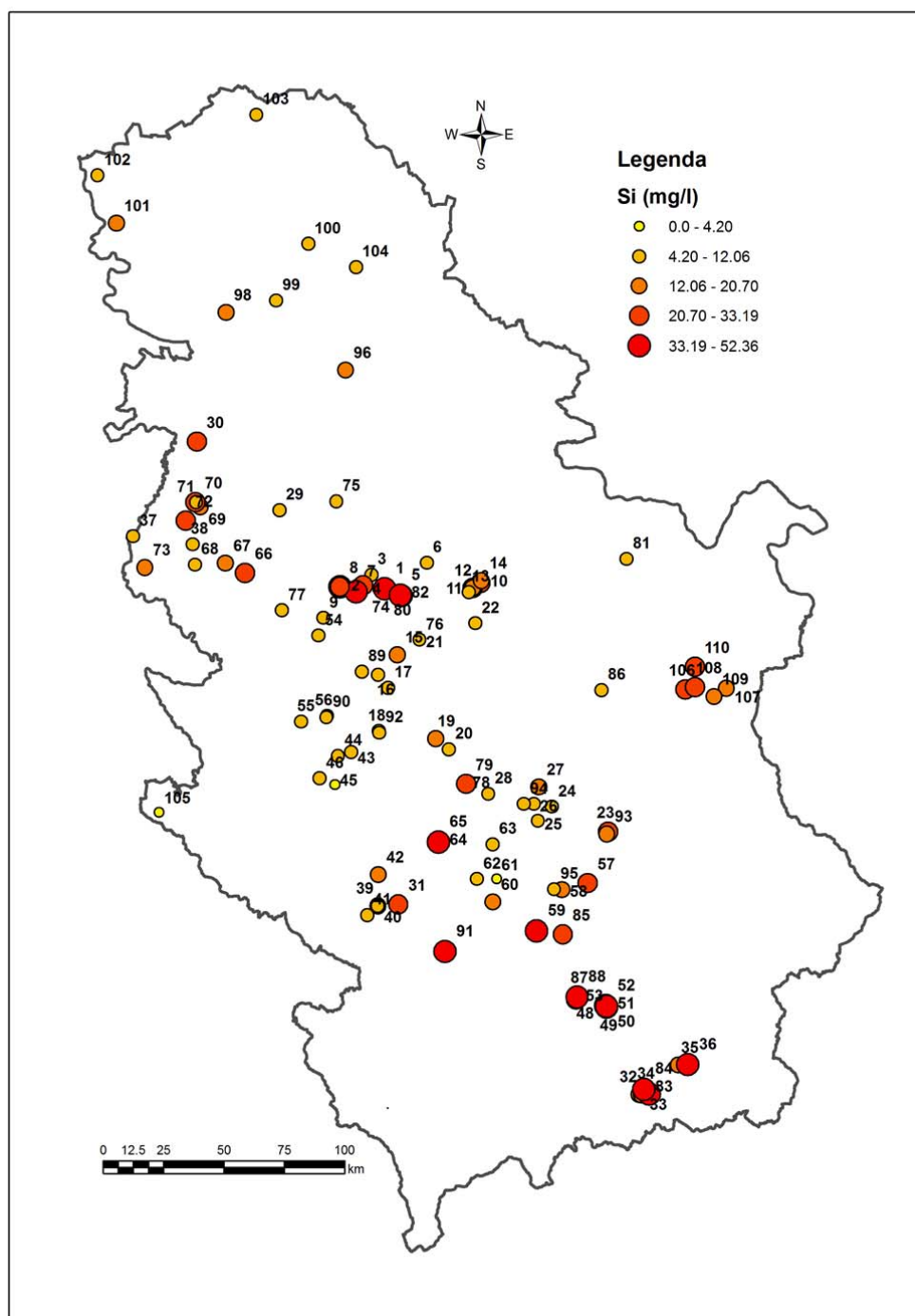


Slika 3.27. Dijagram kumulativne frekvence koncentracija stroncijuma.

3.5.6. Silicijum

Upoređivanjem karte distribucije koncentracija silicijuma u mineralnim vodama Srbije (Slika 3.28) sa kartama rasporeda faktorskih bodova (Slike 3.10–3.12), uočava se sledeća pravilnost: najveći broj pojava sa povišenim koncentracijama silicijuma odlikuje se i visokim vrednostima faktorskih bodova za faktor 3. Ovo je donekle i očekivano, s obzirom na izrazito visok faktorski koeficijent silicijuma u trećem faktoru (Tabela 3.4), koji je, upravo zbog toga, uslovno nazvan „rastvaranje silikata“. Za pomenute pojave karakteristično je dejstvo baznih termalnih voda na kisele magmatske stene ili metamorfite nastale preobražajem granitoidnih stena, što ima za posledicu obogaćivanje mineralnih voda silicijumom, a vrlo često i fluorom i litijumom. Ovo je slučaj sa termomineralnim vodama Jošaničke i Vranjske Banje, gde su zabeležene koncentracije silicijuma preko 40 mg/l, kao i povišeni sadržaji fluora (5,74 mg/l u Vranjskoj Banji) i litijuma (4,78 mg/l u Jošaničkoj Banji).

Osim u baznim termalnim vodama, povišeni sadržaji silicijuma javljaju se i u ugljokiselim termomineralnim vodama, koje prisustvo ugljen-dioksida čini znatno „agresivnijim“ u odnosu na azotne terme (izražen faktor 3, ali u kombinaciji sa faktorima 1 ili 2). Takve su npr. vode Sijarinske Banje, u kojima je prosečna koncentracija silicijuma oko 40 mg/l, a povišeni su i sadržaji ostalih ispitivanih mikroelemenata. Slično važi i za Kuršumlijsku Banju, čija se termomineralna ugljokisela voda vezuje za proterozojske metamorfite, sa probojima tercijarnih vulkanita, a pored silicijuma (42,12 mg/l), povišene su i koncentracije bora, litijuma, fluora i kalijuma. Maksimalna koncentracija silicijuma u ovom istraživanju (52,36 mg/l), registrovana je u, već pomenutoj, ugljokiseloj mineralnoj vodi u Kruševici, koja je specifična i po visokom sadržaju kalcijuma (460 mg/l). Ova pojava lokalizovana je na kontaktu kristalastih škriljaca (sa probojima tercijarnih vulkanita) i senonskog fliša (sa slojevima peskovitih krečnjaka), pa je karakterišu procesi ugljokiselinskog razlaganja kako silikatnih, tako i karbonatnih minerala.



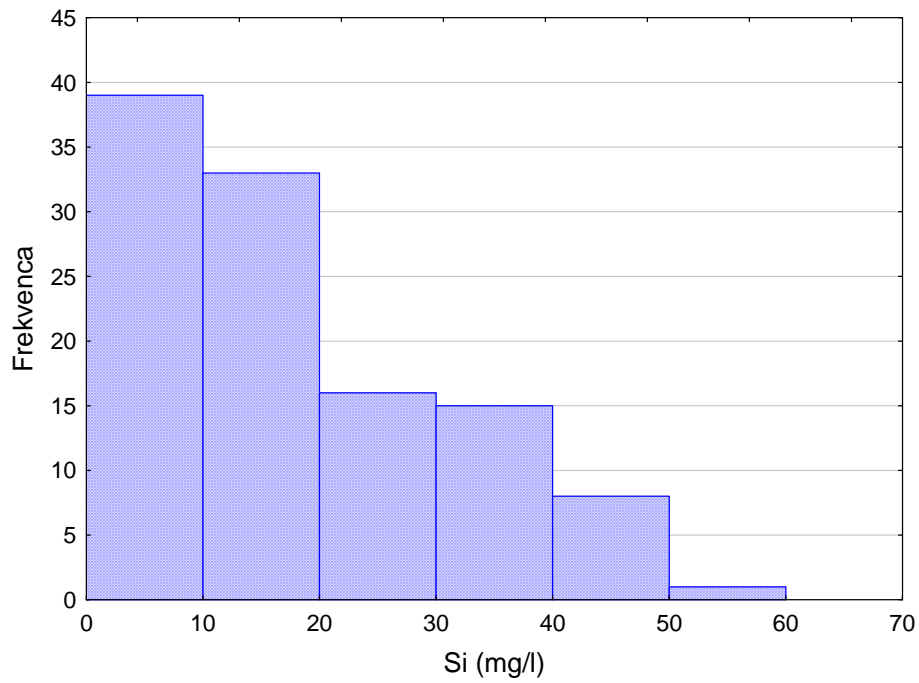
Slika 3.28. Karta distribucije koncentracija silicijuma u mineralnim vodama Srbije.

Silicijum je još jedan mikroelement značajan za kalcifikaciju kostiju. Potpomaže zarastanje rana i ulazi u sastav kolagena, proteina sadržanog u svim vezivnim tkivima. Ovaj mikroelement takođe podstiče revitalizaciju kože, kose i noktiju (Scheer 1997). Dokumentovano je blagotvorno dejstvo na ljudski organizam malomineralizovanih termalnih voda, sa povišenim koncentracijama silicijuma, posebno kod lečenja kožnih oboljenja, različitih povreda i nekih poremećaja digestivnog trakta (Иванов и Невраев 1964). Sadržaj silicijuma u vodi za piće nije regulisan pravilnicima, ni u svetu, a ni kod nas.

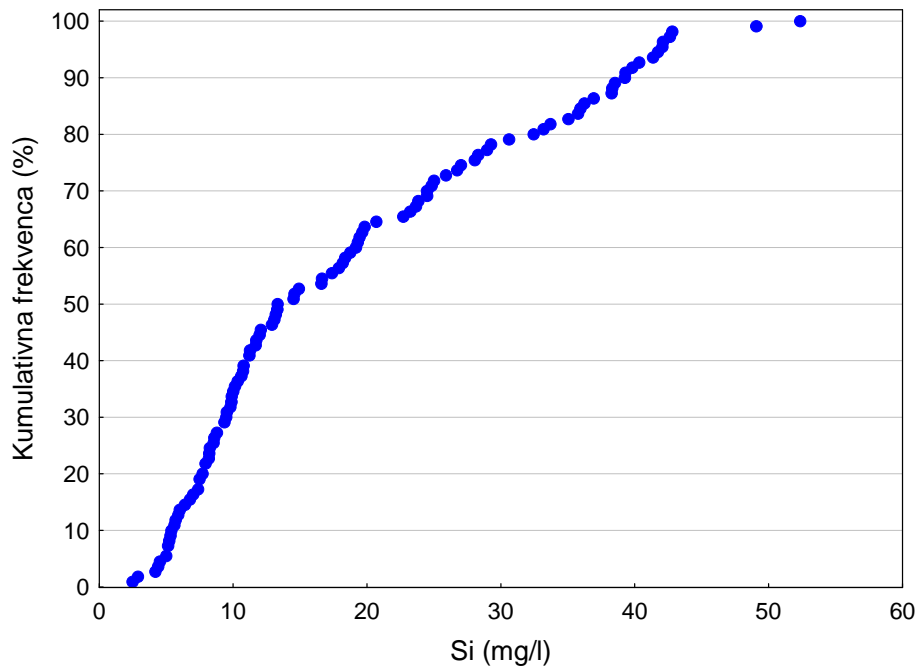
Tabela 3.12. Karakteristične koncentracije silicijuma u analiziranim vodama (minimum, maksimum, medijana).

SILICIJUM	
Analitička metoda/oznaka metode	ICP-OES
Broj ispitanih uzoraka	110
Minimum (mg/l)	2,50
Medijana (mg/l)	13,31
Maksimum (mg/l)	52,36

Analizom histograma i dijagrama kumulativne frekvence koncentracija silicijuma (Slike 3.29. i 3.30), kao i na osnovu vrednosti datih u Tabeli 3.14, uočava se da je varijacija koncentracija silicijuma u ispitivanim mineralnim vodama relativno mala, u poređenju sa ostalim mikroelementima. Naime, opseg registrovanih koncentracija nije veliki, pošto obuhvata svega dva reda veličine. Takođe, oblik histograma pokazuje najmanju devijaciju od oblika karakterističnog za normalnu raspodelu podataka, u odnosu na histograme ostalih mikroelemenata. Ova zapažanja mogu se objasniti činjenicom da, iako je sadržaj silicijuma u prirodnim vodama uglavnom mali (usled generalno slabe rastvorljivosti silikatnih minerala), velika rasprostranjenost silikata u svim vrstama stena uslovljava zastupljenost manjih ili većih koncentracija silicijuma u svim prirodnim vodama.



Slika 3.29. Histogram koncentracija silicijuma.



Slika 3.30. Dijagram kumulativne frekvence koncentracija silicijuma.

**4. ANALIZA USLOVA MIGRACIJE I
RASPROSTRANJENJA ESENCIJALNIH
MIKROELEMENTATA, na primeru:
MINERALNIH VODA OBLASTI
BUKULJSKOG I BRAJKOVAČKOG
GRANITOIDA**

U ovom delu rada prikazano je devet pojava mineralnih voda i sagledane su njihove fizičko-hemijske karakteristike, pre svega sa aspekta hidrogeohemijskih uslova, ključnih za migraciju i rasprostranjenje analiziranih esencijalnih mikroelemenata. Ispitivane mineralne vode nalaze se na području između gradova Aranđelovca i Lazarevca, na oko 60 km južno od Beograda. U pitanju je šira oblast bukuljskog i brajkovačkog granitoida, koja pripada Jaderskom bloku, u okviru Vardarske zone. Ono što ovu oblast čini interesantnom jeste činjenica da se, na relativno malom prostoru, javljaju mineralne vode koje se međusobno značajno razlikuju po pitanju hemijskog sastava. Ova varijabilnost hemizma predstavlja direktan odraz lokalnih geološko-strukturnih uslova. Naime, u prikupljenim uzorcima voda registrovan je širok opseg vrednosti koncentracija, kako glavnih anjona i katjona, tako i mikroelemenata.

Sedam od devet ovde razmatranih pojava mineralnih voda obuhvaćeno je multivarijantnom statističkom analizom, čiji su rezultati predstavljeni u Poglavlju 3. Poznavanje vrednosti njihovih faktorskih bodova pruža mogućnost da se ispita uticaj hidrogeohemijskih procesa, definisanih na osnovu rezultata faktorne analize, na migrativnu sposobnost analiziranih mikroelemenata u datim mineralnim vodama.

U cilju sagledavanja geoloških karakteristika i tektonskog sklopa područja istraživanja, korišćeni su sledeći literaturni izvori: Dimitrijević i Krstić 2010; Cvetković, et al. 2007; Dimitrijević 1995; Protić 1995; Karamata, et al. 1994; Đoković i Marković 1985; Brković, Radovanović i Pavlović 1980; Pavlović 1980; Filipović i Rodin 1980; Filipović, et al. 1978; Pokrajac i Arsenijević 1978.

Jedan deo ovde iznetih i prodiskutovanih rezultata ujedno je objavljen i u časopisu *Geološki anali Balkanskoga poluostrva*, pod nazivom „The impact of geology on the migration of fluorides in mineral waters of the Bukulja and Brajkovac pluton area, Serbia“, Papić, Đoković, Stojković, Jović, Marinković i Nikić (2012).

4.1. Geološke karakteristike oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida

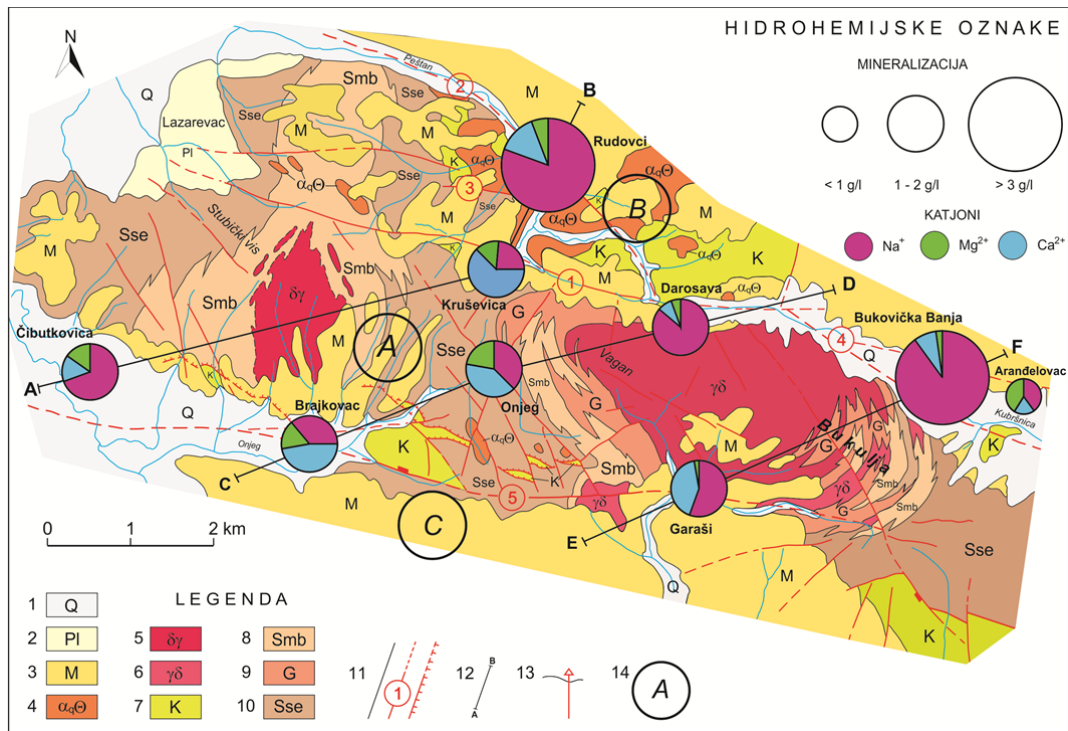
Dominantan tektonski oblik na ispitivanom području predstavlja brajkovačko-bukuljski horst-antiklinorijum, koji, pored granitoidnih plutona Bukulje i Brajkovca, izgrađuju i paleozojske i kredne tvorevine, delimično kontaktno metamorfisane, tokom utiskivanja pomenutih granitoida. U nastavku je dat kraći prikaz onih litostratigrafskih jedinica koje su značajne sa aspekta formiranja hemijskog sastava analiziranih mineralnih voda, u prvom redu metamorfita na području Vagana i Bukulje, kao i samih granitoida Bukulje i Brajkovca (Slike 4.1. i 4.2).

4.1.1. Metamorfni kompleks Vagana i Bukulje

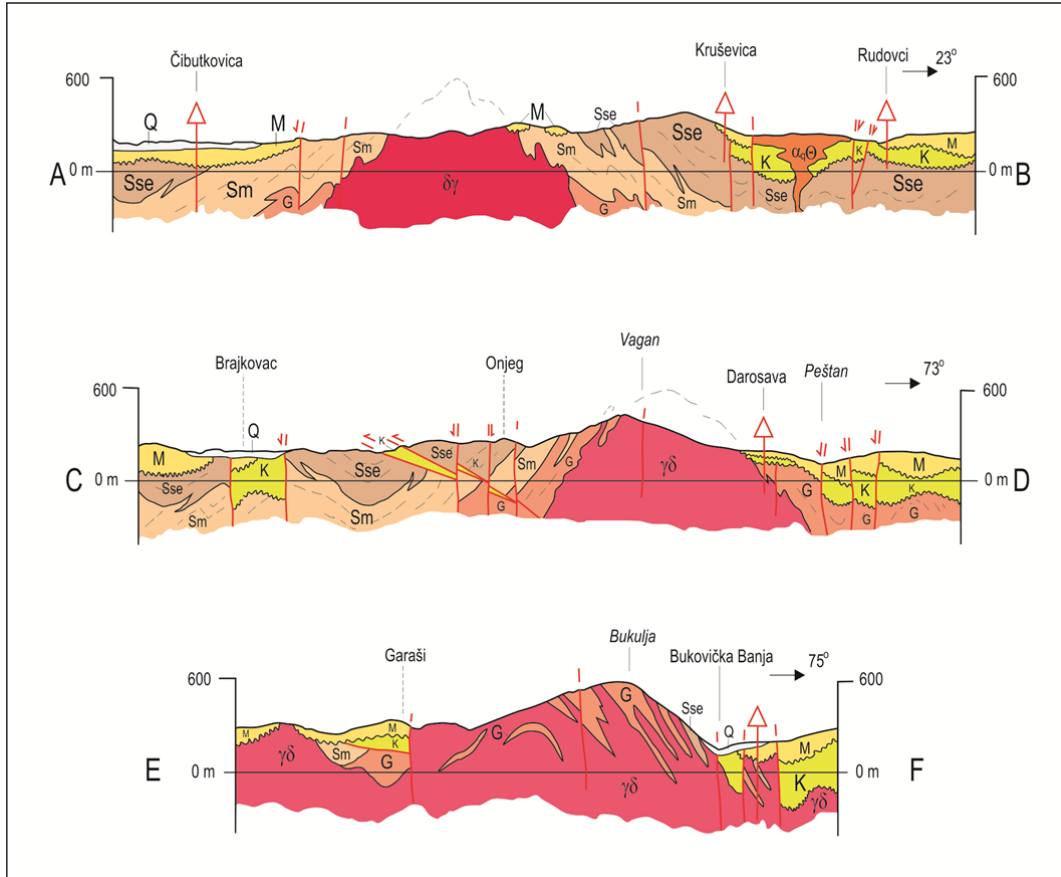
Metamorfni kompleks, koji se prostire na širem području planina Vagana i Bukulje, izgrađuju pretežno stene nižeg stepena metamorfizma, koje su rasprostranjene na većem rastojanju od granitoida, ali su zastupljene i stene višeg stepena metamorfizma, koje se javljaju na kontaktu sa granitoidnim intruzijama. Drugim rečima, radi se o stenskom kompleksu koji je metamorfisan u dve faze – najpre regionalno, a zatim i kontaktno, pod uticajem bukuljskog i brajkovačkog granitoida.

Niskokristalasti deo kompleksa Vagana i Bukulje čine sledeće litološke jedinice (Slike 4.1. i 4.2): albit-hlorit-muskovitski škriljci, sericitski škriljci, filiti, argilošisti i metapeščari (Sse), u okviru kojih se mestimično javljaju sočiva kvarcita, a takođe i mermeri i slabo metamorfisani krečnjaci i alevroliti. **Albit-hlorit-muskovitski škriljci** izgrađeni su od sitnih liski muskovita, kao i od hlorita, kvarca i albita. Od akcesornih minerala sreću se apatit, granat i epidot. U sastavu **sericitskih škriljaca** dominiraju kvarc i sericit, a **filiti** su izgrađeni od kvarca, sericitskih traka, hlorita i manjih količina biotita. **Argilošisti i metapeščari** predstavljaju najslabije metamorfisane delove ovog stenskog kompleksa, a izgrađeni su pretežno od krupnih klastičnih zrna kvarca, zatim sitnozrnog kvarca i sericita, koji predstavljaju nekadašnju vezivnu masu.

Mestimično se u okviru ove metamorfne serije javljaju veća sočiva **kvarcita** (značajnije pojave konstatovane su u blizini Kruševice). Izgrađuje ih uglavnom kvarc, uz manji udeo muskovita, biotita i plagioklasa. Najveće mase **mermera**, sačinjenih od sitnih i ujednačenih zrna kalcita, otkrivene su u blizini ispitivanog područja, na planini Venčac, gde su u kontaktu sa pločastim **slabo metamorfovanim krečnjacima i alevrolitima**.



Slika 4.1. Geološka karta oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida, sa prikazom elemenata tektonskog sklopa i osnovnog katjonskog sastava analiziranih mineralnih voda. Modifikovano na osnovu Papić, et al. 2012, uz korišćenje OGK 1:100.000, listovi: Gornji Milanovac (Filipović, et al. 1978), Kragujevac (Brković, et al. 1980), Obrenovac (Filipović, et al. 1980) i Smederevo (Pavlović, et al. 1980). Legenda: 1 – kvartarne naslage; 2 – glinovito-peskoviti pliocenski sedimenti; 3 – miocenski konglomerati, peščari i gline; 4 – kvarclatitsko-dacitsko-andezitski efuzivi i njihovi piroklastiti; 5 – granodiorit Brajkovca; 6 – granitmonconit Bukulje; 7 – kredni fliš, peščari i alevroliti; 8 – muskovitsko-biotitski škriljci; 9 – krupnozrni (okcasti) i sitnozrni metamorfisani gnajsevi i leptinoliti; 10 – albit-hlorit-muskovitski škriljci, sericitski škriljci, filiti, argilošisti i metapeščari; 11 – geološke granice i rasedi; 12 – linija geološkog profila; 13 – bušotina (na geološkom profilu); 14 – geotektonske jedinice.



Slika 4.2. Geološki profili bukuljskog i brajkovačkog granitoida, sa prikazom lokacija pojava analiziranih mineralnih voda. Modifikovano na osnovu Papić, et al. 2012, uz korišćenje OGK 1:100.000, listovi: Gornji Milanovac (Filipović, et al. 1978), Kragujevac (Brković, et al. 1980), Obrenovac (Filipović, et al. 1980) i Smederevo (Pavlović, et al. 1980). Legenda: ista kao za Sliku 4.1.

Stene višeg stepena metamorfizma zastupljene su u kontaktnom oreolu bukuljskog i brajkovačkog plutona, gde je, pod dejstvom granitoidne magme i postmagmatskih fluida, došlo do procesa feldspatizacije i kontaktno-metasomatskih izmena paleozojskih metamorfita i krednih sedimenata. U ovoj zoni konstatovani su (Slike 4.1. i 4.2): muskovitsko-biotitski škriljci (Smb), krupnozrni (okcasti) i sitnozrni metamorfisani gnajsevi i leptinolit (G). Mikroskopskim ispitivanjima konstatovano je da su stene koje se graniče sa granitoidima pretrpele dvofazni kontaktni metamorfizam. U prvoj fazi su stvoreni krupnozrni (okcasti) gnajsevi i muskovitsko-biotitski škriljci, a u drugoj fazi je došlo do kontaktno-metasomatskih promena već formiranih gnajseva, koji usled toga prelaze u sitnozrne metamorfisane gnajseve i leptinolite.

Muskovitsko-biotitski škrljci, ponegde praćeni **sericitskim kvarcitima**, imaju znatno rasprostranjenje u okviru kontaktnog omotača bukuljskog i brajkovačkog granitoida. Sastoje se od kvarca, muskovita, biotita, ređe i plagioklasa, a mestimično sadrže andaluzit, silimanit, granat, apatit, sfen i minerale epidotske grupe. **Krupnozrni (okcasti) gnajsevi** konstatovani su na severnom i severozapadnom obodu bukuljskog plutona, a odlikuju se povećanim sadržajem biotita i muskovita, kao i odsustvom kalijumskog feldspata. **Sitnozrni metamorfisani gnajsevi i leptinoliti** obrazovani su u drugoj fazi kontaktnog metamorfizma i u značajnim količinama javljaju se duž jugozapadnog, jugoistočnog i istočnog oboda bukuljskog granitoida. Sitnozrni gnajsevi sastoje se od kvarca, mikroklina, albita, biotita i ređe muskovita. Od akcesornih minerala sadrže apatit, cirkon, granat i ortit. Za razliku od krupnozrnih gnajseva, u sastav sitnozrnih varijeteta ovih stena redovno ulazi mikroklin. Leptinoliti se karakterišu visokim sadržajem feldspata (20–25 %), a sadrže još i kvarc, plagioklase, biotit, muskovit, granat, apatit i cirkon.

4.1.2. Jurske tvorevine

Jurske tvorevine se na ispitivanom području javljaju na teritoriji grada Arandelovca, sa leve strane reke Kubršnice, gde su istražnim bušenjem ispod neogenih naslaga otkriveni **serpentiniti i serpentinitiske breče** (Protić 1995). Serpentiniti su intenzivno tektonizirani, ispucali i zdrobljeni. Pripadaju harcburgitskom tipu serpentinita, to jest sadrže mrežasti serpentini, zrna hromita, metalične minerale i česte žilice hrizotil-azbesta. Serpentinitske breče su izgrađene od fragmenata serpentinita, vezanih mešavinom ljuspica talka i serpentina.

4.1.3. Kredne naslage

Sedimenti krede (K) konstatovani su na više odvojenih lokacija na ispitivanom području (Slike 4.1. i 4.2), pri čemu je, od litoloških članova, najzastupljeniji senonski fliš.

Na teritoriji grada Arandelovca, u predelu aluviona reke Kubršnice, na površini terena otkriveni su albski peščari, sa retkim slojevima alevrolita, sa kojima se javljaju alb-cenomanski homogeni alevroliti, sa retkim tankim slojevima peščara. Na krajnjem jugoistoku ispitivanog terena javljaju se turon-senonske naslage, predstavljene flišom, pločastim brečoidnim krečnjacima, laporovitim krečnjacima i alevrolitima.

U blizini Brajkovca konstatovane su tvorevine senonskog fliša, predstavljene serijom glinovitih peščara, glinaca i laporaca, kao i pločastim krečnjacima. Najzastupljeniji mineral je hromit, za njim slede cirkon, rutil i turmalin, a ređe se javljaju i granat, amfibol, epidot, disten, ilmenit i magnetit. Senonske tvorevine imaju značajno rasprostranjenje u dolinama manjih vodotoka, u široj okolini Rudovaca, Kruševice i Darosave. Na ovom prostoru javljaju se sledeće litostratigrafske jedinice: kvarcni konglomerati i breče, rudistni i laporoviti krečnjaci i laporci (okolina Kruševice) i peščarsko-alevrolitski fliš (područje Rudovaca i Darosave).

4.1.4. Tercijarni granitoidi Bukulje i Brajkovca

Bukuljski granitoid je utisnut u paleozojske metamorfite, koji se prostiru na širem području planina Vagana i Bukulje, to jest u seriju gornjokrednih sedimenata, zastupljenih na krajnjem jugoistočnom delu ispitivanog područja (Slike 4.1. i 4.2). Tokom procesa utiskivanja intenzivno su kontaktno metamorfisane i paleozojske i kredne tvorevine. Granice plutona su uglavnom saglasne sa sklopom okoline, što je naglašeno i prisustvom konkordantnih granitoidnih žica, koje prate kontakt intruziva sa metamorfitema. Apsolutna starost bukuljskog plutona iznosi 20–17 miliona godina, što odgovara donjem miocenu (Cvetković, et al. 2007). U pogledu mineraloškog sastava, pluton je izgrađen od biotitskih i biotit-muskovitskih granitmonconita ($\gamma\delta$), u kojima je mikroskopskim ispitivanjima konstatovano prisustvo kvarca, kiselog andezina, kalijumskog feldspata (pretežno mikrokлина) i biotita, sa podređenim sadržajem muskovita. Od akcesornih minerala javljaju se cirkon, apatit i magnetit. Granitoidni masiv Bukulje praćen je raznovrsnim žičnim stenama: pegmatitima, aplitopegmatitima, aplitima, granitporfirima i kvarcdioritporfirima.

Granitoidna masa Brajkovca otkrivena je na južnim padinama Stubičkog visa, u široj okolini sela Brajkovac, gde je probila i metamorfisala okolne paleozojske sedimente (Slike 4.1. i 4.2). Kontakt intruziva sa starijim formacijama delimično je zaplavljen neogenim sedimentima (južni i jugoistočni obod intruziva). Na osnovu opšteg izgleda, načina pojavljivanja i prirode kontakta, smatra se da brajkovački granitoid najverovatnije predstavlja deo bukuljskog plutona (Filipović, Marković, et al. 1978, Filipović i Rodin 1980). Radi se o granodioritskoj steni ($\delta\gamma$), sačinjenoj od andezina (32–38 % An), kvarca, mikrokлина, biotita i amfibola. Sreću se još i minerali epidot-cojsitske grupe, ortit, sfen i apatit.

4.1.5. Tercijarni vulkaniti

Izlivne i piroklastične stene miocenske starosti ($\alpha_q\Theta$) značajno su rasprostranjene u severnom delu ispitivanog područja, na potezu Darosava–Rudovci–Kruševica–Lazarevac, dok se u južnom delu terena javljaju samo sporadično, u blizini izvorišta reke Onjeg (Slike 4.1. i 4.2) (Karamata, et al. 1994, Đoković i Marković 1985).

Jugoistočno i istočno od Rudovaca konstatovana je veća izlivna masa fenoandezita, kod kojih su fenokristali predstavljeni plagioklasom (andezinom), biotitom, hornblendom i monokliničnim piroksenom. Fenodaciti se javljaju u vidu konkordantnih žica i proboja u okviru metamorfnog kompleksa, na potezu između Lazarevca i Rudovaca. Karakteriše ih izrazito prisustvo fenokristala, predstavljenih kvarcom, plagioklasom, biotitom, amfibolom i, sporadično, monokliničnim piroksenom. Osnovna masa je mikrokristalasta, izgrađena od plagioklasa, kalijumskog feldspata, kvarca i bojjenih minerala. Na pomenutim fenodacitima se često uočavaju uticaji hidrotermalne aktivnosti, pa se kao produkti hidrotermalnih alteracija javljaju sericit, hlorit, zeolit, karbonati i oksidi gvožđa. Latiti su prisutni samo u vidu manjih masa, u oblasti sela Kruševica, gde je bušenjem konstatovano da se latiti i vulkanske breče smenjuju sa horizontalnim slatkovodnim srednjomiocenskim sedimentima. Fenokristale latita izgrađuju biotit, monoklinični piroksen, olivin i kvarc, dok se plagioklas samo izuzetno javlja.

Južno od pojave mineralne vode Onjeg, u okviru metamorfita Vagana, javljaju se manji izlivi vulkanita, koji se po sastavu svrstavaju u kvarclatitsko-dacitske efuzive, a konstatovani su i njihovi piroklastiti.

* * *

Pored opisanih litostratigrafskih jedinica, u okviru kojih se nalaze izdani analiziranih mineralnih voda, na ispitivanom području javljaju se još i neogene i kvartarne sedimentne naslage (Slike 4.1. i 4.2). Predstavljene su miocenskim konglomeratima, pešćarima i glinama (M), znatnog rasprostranjenja; zatim, različitim glinovito-peskovitim pliocenskim sedimentima (Pl), koji pripadaju jugoistočnom obodu kolubarskog basena (okolina Lazarevca), kao i aluvijalno-proluvijalnim i ostalim kvartarnim naslagama (Q).

4.2. Tektonski sklop oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida

Središnji deo ispitivanog terena zauzima jasno uočljivi **brajkovačko-bukuljski horst-antiklinorijum** (A), koji ima oblik izduženog bloka i pruža se pravcem IJI–ZSZ (Slika 4.1). Formiran je u više faza, koje su se odvijale tokom hercinske i alpske tektogeneze. Klivaž, koji je nastao za vreme hercinske faze ubiranja, transformisan je tokom alpske tektogeneze, a kao rezultat formiran je izduženi prevrnuti antiklinorijum. U njegovo središte utisnuti su granitoidi Bukulje i Brajkovca, koji su, ubiranjem povlatnih stena, delimično izmenili prethodno formiranu strukturu antiklinorijuma. Prisustvo granitoidnih plutona uslovalo je periklinalan raspored u obodnom delu paleozojskih tvorevina, a granitoidna masa se takođe odlikuje periklinalnim rasporedom struktura, koje verovatno odgovaraju pukotinama hlađenja. Za vreme alpske tektogeneze formiran je sistem krupnih transferzalnih raseda, koji ograničavaju severni i južni obod ove geotektonske jedinice, kao i sistem manjih poprečnih raseda. Na taj način nastala je blokovska struktura geološke osnove ispitivanog područja, to jest paleozojskih metamorfita.

Analizirane pojave mineralnih voda markiraju regionalne rasedne strukture, kao i obode granitoidnih intruziva Bukulje i Brajkovca (Slika 4.1). **Kruševički rased** (1), generalnog pravca pružanja severozapad–jugoistok, odvaja **kredno-vulkanogeni kompleks** (B) od brajkovačko-bukuljskog horst-antiklinorijuma (A). Geoelektričnim ispitivanjima utvrđeno je da je ovim rasedom, i sistemom paralelnih raseda, spušten kredno-vulkanogeni kompleks i doveden u isti nivo sa metamorfnim kompleksom Vagana.

Trasa **jugoistočnog dela kolubarsko-peštanskog raseda** (2) može se pratiti dolinom reke Peštan, čiji tok ima pravac pružanja severozapad–jugoistok.

Prisustvo **rudovačkog raseda** (3) utvrđeno je geofizičkim ispitivanjima i bušenjem. Pruža se pravcem istok–zapad i na njemu se javlja izvor mineralne vode u Rudovcima.

Na površini je vidljiv na malom prostoru na levoj obali reke Peštan, gde se tektonski sučeljavaju tercijarni fenodaciti i paleozojski metamorfiti.

Rasedna zona Arandelovac–Kubršnica (4) nalazi se na krajnje istočnom delu ispitivanog terena i pruža se pravcem SSZ–JJI, što je ujedno i pravac toka reke Kubršnice. U vezi sa ovom rasednom zonom jesu pojave termomineralnih voda u okolini Arandelovca. Protić D. (1995) navodi da se radi o normalnom gravitacionom rasedu, kod koga relativno spuštanje bloka iznosi 500 m. Isti autor dokumentovao je i postojanje brojnih poprečnih raseda, pružanja JZ–SI, duž kojih je takođe dolazilo do pomeranja blokova, formiranja rovova i horstova. Na taj način stvorena je složena građa arandelovačkog tercijarnog basena, blokovske strukture podloge (Protić 1995).

Rasedna zona Brajkovac–Brezovac (5), pravca pružanja ZSZ–IJI, na južnom obodu ograničava granitoide Brajkovca i Bukulje, to jest odvaja brajkovačko-bukuljski horst-antiklinorijum (A) od **mioničko-kačerske potoline** (C). Ova potolina se prostire duž južnog i jugozapadnog oboda ispitivanog terena i ispunjena je gotovo neporemećenim miocenskim sedimentima.

4.3. Mineralne vode oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida

U ovom poglavlju analizirano je devet karakterističnih pojava mineralnih voda, lokalizovanih na području bukuljskog i brajkovačkog granitoida. Ispitivane vode odlikuju se različitim uslovima migracije fluora, bora, litijuma, kalijuma, stroncijuma i silicijuma, pa tako koncentracije ovih mikroelemenata značajno variraju između pojava. Naime, u zavisnosti od toga u kojim je stenama akumulirana, mineralna voda je lokalno specifičnog sastava (Protić 1995). Razmatrane ugljikisele mineralne vode primarno su genetski vezane za paleozojske metamorfite i tercijarne granitoide, ali na njihov hemizam u izvesnoj meri utiču i kredne i jurske tvorevine, kao i tercijarni vulkaniti (Slike 4.1. i 4.2, Tabela 4.1).



Slika 4.3. Rudovci

Rudovci – Pojava mineralne vode u selu Rudovci nalazi se u južnom obodu kolubarskog basena, na oko 12 km istočno od Lazarevca, na desnoj obali reke Peštan. Područje Rudovaca izgrađuju paleozojski metamorfiti, kredni sedimenti i tercijarni vulkaniti, a desna dolinska strana Peštana pokrivena je miocenskim sedimentima. Niskokristalasti paleozojski metamorfiti otkriveni su na levoj obali

reke Peštan i predstavljaju krajnje severne izdanke metamorfnog kompleksa Vagana i Bukulje. Čine ih sericitsko-hloritski škriljci, filiti i metapeščari. Kredne tvorevine rasprostranjene su u dolinama manjih vodotoka, u široj okolini Rudovaca, a predstavljene su peščarsko-alevrolitskim flišom. Fenoandeziti i fenodaciti javljaju se u vidu izlivnih masa, konkordantnih žica i proboja, u okviru paleozojskih metamorfita. Mineralna voda u Rudovcima kaptirana je eksploatacionim bunarom dubine 119 m, i to u niskokristalastim paleozojskim škriljcima. Izdašnost bunara iznosi 0,4 l/s, a temperatura vode je 18 °C.



Slika 4.4. Prokića izvor, Darosava

tercijarnih vulkanita. Jedan od kaptiranih izvora, Prokića izvor, ima izdašnost od oko 0,06 l/s, a temperatura vode iznosi 17,5 °C. U samom selu, pored asfaltnog puta, urađena je 1975. godine istražna bušotina dubine 288 m, sa samoizlivom. Voda iz ove bušotine flašira se pod nazivom „Dar voda“.

Darosava – U selu Darosava, na oko 10 km severozapadno od Arandelovca, nalazi se nekoliko izvora mineralne vode, male izdašnosti, koji se vezuju za pukotinsku izdan formiranu u okviru granitmonconita Bukulje i kontaktno-metamorfisanih gnajseva u obodu bukuljskog plutona. U okolini Darosave prisutne su još i kredne tvorevine (peščarsko-alevrolitski fliš), kao i proboji



Slika 4.5. Bušotina CB-8, Bukovička banja

Bukovička banja – Nalazi se u Arandelovcu, u istočnom podnožju planine Bukulje. Geološku osnovu šireg područja Bukovičke banje čine stene metamorfnog kompleksa Bukulje, predstavljene kristalastim škriljcima, argilošistima i metapeščarima, u okviru kojih su mestimično prisutna sočiva, ali i veće mase mermera, praćenih metamorfisanim krečnjacima i alevrolitima. Sa leve strane reke Kubršnice bušenjem su konstatovani serpentiniti i serpentinitske breče, jurske starosti. Na području banje zastupljeni su i donjokredni peščari i alevroliti, kao i naslage senonskog fliša. U metamorfite je utisnut tercijarni granitoid Bukulje.

Kristalasti škriljci koji se nalaze u graničnom pojasu, uz sam granitoid, intenzivno su tektonski poremećeni, a pretrpeli su i značajne kontaktno-metasomatske izmene.

Upravo za ove stene vezuju se mnoge ugljikisele mineralne vode, koje se javljaju širom Bukovičke banje. U okviru banjskog parka postoji nekoliko eksploatacionih bunara, čija je voda sprovedena do objekata Specijalne bolnice za rehabilitaciju „Bukovička banja“, a koja se takođe koristi i za flaširanje, u vidu brenda „Knjaz Miloš“. U ovom istraživanju analiziran je uzorak mineralne vode iz bunara CB-8, čija dubina iznosi 509,8 m, a kapacitet 4,3–4,5 l/s. Ovaj eksploatacioni bunar kaptira mineralnu vodu u kontaktno-metamorfisanim škriljcima, koji čine kontaktni oreol bukuljskog granitoida i predstavljeni su mikašistima, gnajsevima, gnajs-granitima, aplitima i kvarcitima. Temperatura vode iznosi 35,4–36 °C.

Pored mineralne vode iz banjskog parka, razmatrana je i mineralna voda iz bunara IB-18, koji se nalazi na teritoriji grada **Arandelovca**, sa leve strane reke Kubršnice, na oko 1 km severno od pećine Risovače. Radi se o bunaru dubine 425 m, koji je bušen kroz neogene naslage i krednu flišnu seriju, da bi kaptirao mineralnu vodu u serpentinitiskim i kvarcnim brečama i konglomeratima, jurske starosti. Temperatura vode iznosi oko 28 °C.

Garaši – Selo Garaši nalazi se na oko 10 km jugozapadno od Arandelovca, a izvor mineralne vode lociran je u dolini toka Rečice na Bukulji. Voda se pojavljuje iz erozijom otkrivenog dela bukuljskog granitoida. Izdašnost ovog kaptiranog izvora iznosi oko 0,01 l/s, a temperatura vode je 16 °C.

Onjeg – U dolini manjeg rečnog toka Onjeg, na oko 15 km zapadno od Arandelovca, nalazi se izvor mineralne vode, koji se pojavljuje na obodu bukuljskog granitoida. Tačnije, pojava mineralne vode Onjeg locirana je na prelazu između kristalastih škriljaca višeg i nižeg stepena metamorfizma, koji su u zoni izvora ispresecani sistemom raseda. Južno od izvora, u okviru metamorfita Vagana, javljaju se manji izlivi tercijarnih vulkanita, kvarclatitsko-dacitskog sastava, a na površini terena otkrivene su i tvorevine senonskog fliša, predstavljene serijom glinovitih peščara, glinaca i laporaca, kao i pločastim krečnjacima. Temperatura vode iznosi 23 °C, a izdašnost izvora je oko 0,02 l/s.



Slika 4.6. Kruševica

kompleksa Vagana i Bukulje. U blizini su konstatovane i senonske tvorevine, predstavljene rudistnim i laporovitim krečnjacima i laporcima, a javljaju se i manje izlivne mase latita, miocenske starosti. Na datom području ukršta se nekoliko rasednih struktura, to jest, stenske mase su intenzivno tektonizirane. Jedna od tri bušotine, KR-2, na kojoj je izgrađena i spomen-česma, izbušena je do dubine od 65,4 m i kaptira mineralnu vodu iz raspadnutih paleozojskih škriljaca. Količina vode koja se dobija samoizlivom iznosi 0,4 l/s, a temperatura joj je oko 22 °C.

Kruševica – Selo Kruševica nalazi se na oko 14 km severozapadno od Arandjelovca, u podnožju severozapadnih ogranaka Bukulje. Izvor mineralne vode pojavljuje se pri ušću Kruševičkog potoka u reku Peštan, a u njegovoj blizini izbušene su i tri istražne bušotine. Pomenutu lokaciju izgrađuju paleozojski sericit-hloritski škriljci i metapeščari, koji pripadaju niskokristalastom delu



Slika 4.7. Brajkovac

Brajkovac – Selo Brajkovac nalazi se u dolini reke Onjeg, na oko 15 km južno od Lazarevca. Izvor mineralne vode javlja se u aluvijonu reke. Područje izvora leži na regionalnoj rasednoj zoni Brajkovac–Brezovac, duž koje se tektonski sučeljavaju paleozojski škriljci i senonski fliš (predstavljen serijom glinovitih peščara, glinaca, laporaca i pločastih krečnjaka). Izvor je kaptiran i izdašnost mu je 0,08 l/s, a temperatura vode je oko 18 °C.



Slika 4.8. Čibutkovica

Čibutkovica – Selo Čibutkovica nalazi se u krajnje zapadnom delu ispitivanog područja, na oko 10 km južno od Lazarevca. Geološku osnovu terena čine paleozojski kristalasti škriljci, višeg i nižeg stepena metamorfizma, koji su uglavnom zaplavljani tercijskim i kvartarnim sedimentima. Nedaleko su konstatovane i tvorevine senonskog fliša, sličnih karakteristika kao i u okolini

Brajkovca. Mineralna voda se pojavljuje iz istražne bušotine, dubine 1002,8 m, koja je bušena kroz paleozojske metamorfite. Izdašnost samoizlivom iznosi 0,4 l/s, a temperatura vode je 22 °C.

Tabela 4.1. Karakteristike ispitivanih pojava mineralnih voda.

	Lokalitet	T (°C)	Tip hidrogeološke pojave/objekta (dubina bušotine, m)	Q (l/s)	Litologija izdani
1	Rudovci	18	bunar (119)	0,4	Niskokristalasti Pz škriljci
2	Darosava	17,5	izvori i bušotina (288)	0,06	Kontaktno-metamorfisani škriljci i granitoidne stene
3	Bukovička banja	35,4	bušotina (509,8)	4,3–4,5	Kontaktno-metamorfisani škriljci i granitoidne stene
4	Arandelovac	28	bunar (425)	/	Serpentinitske i kvarene breče i konglomerati
5	Garaši	16	izvor	0,01	Granitoidne stene (<i>pretpostavka</i> : kontakt sa senonskim flišom)
6	Onjeg	23	izvor	0,02	Prelaz između niskokristalastih i kontaktno-metamorfisanih škriljaca (<i>pretpostavka</i> : kontakt sa senonskim flišom)
7	Kruševica	22,1	izvor i bušotina (65,4)	0,4	Raspadnuti niskokristalasti Pz škriljci (<i>pretpostavka</i> : kontakt sa senonskim flišom)
8	Brajkovac	18,6	izvor	0,08	Kontakt niskokristalastih i kontaktno-metamorfisanih škriljaca i senonskog fliša
9	Čibutkovica	22,3	bušotina (1002,8)	0,4	Prelaz između niskokristalastih i kontaktno-metamorfisanih škriljaca

4.3.1. Hemizam ispitivanih mineralnih voda, u kontekstu dominantnih hidrogeohemijskih procesa

Analizirane mineralne vode oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida odlikuju se nizom specifičnosti hemijskog sastava. Radi se o ugljikiselim vodama, čije su pH vrednosti uglavnom oko 6,5 i niže, što je u skladu sa dominacijom ugljen-dioksida u gasnom sastavu (Tabela 4.2). Širok opseg vrednosti ukupne mineralizacije i sadržaja makrokomponentata prikazan je u Tabeli 4.2, dok su koncentracije mikroelemenata date u Tabeli 4.3. Sve ispitivane vode odlikuju se mineralizacijom većom od 1 g/l (izuzev pojave u Arandelovcu), a po pitanju anjonskog sastava su hidrokarbonatne. U odnosu na katjonski sastav, ispitivane mineralne vode mogu se podeliti u tri grupe, to jest tri hidrohemijska tipa (Slika 4.9): vode u kojima dominira natrijum (I), vode mešovitog katjonskog sastava (II) i vode u kojima dominira kalcijum (III).

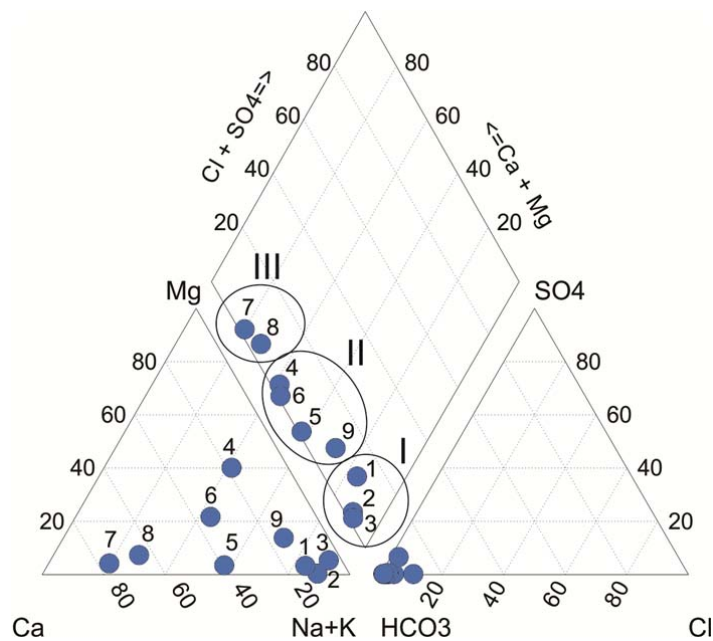
Sedam od devet analiziranih mineralnih voda obuhvaćeno je faktornom analizom¹³, to jest poznate su vrednosti njihovih faktorskih bodova (Tabela 4.4), što omogućava dovođenje u vezu hemizma tih voda i dominantnih hidrogeohemijskih procesa, koji se u njima odvijaju.

Tabela 4.2. Osnovne hidrohemijske karakteristike ispitivanih mineralnih voda: pH vrednost, sadržaj slobodnog CO₂, ukupna mineralizacija i sadržaj makrokomponentata. Crveno – maksimalne vrednosti, plavo – minimalne vrednosti.

	Lokalitet	pH	CO ₂ (mg/l)	M (mg/l)	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na (mg/l)	Cl (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
1	Rudovci	6.53	792	3796.8	204.4	29.2	1443	283.6	4227.0	1.0
2	Darosava	6.27	1056	1713.8	70.1	0.7	641	26.2	1932.0	0.9
3	Bukovička banja	6.64	634	3524.5	60.1	41.3	1313	28.4	4046.7	3.0
4	Arandelovac	7.20	250	820.0	65.0	84.0	157	12.0	1010.0	4.2
5	Garaši	6.40	647	1638.7	240.2	12.2	391	7.2	1836.1	2.0
6	Onjeg	6.40	706	1871.0	248.1	93.0	330	7.1	2165.5	0.5
7	Kruševica	6.32	704	1558.7	460.9	14.6	130	15.6	1853.7	0.9
8	Brajkovac	6.49	660	1582.4	400.8	26.8	188	44.7	1827.6	0.8
9	Čibutkovica	6.29	854	1761.2	90.2	49.9	452	24.1	1610.0	89.0

¹³ Detaljno opisano u Poglavljima 3.3.1. i 3.4.3.

Prvi hidrohemijski tip čine natrijumsko-hidrokarbonatne vode i tu se ubrajaju pojave: Rudovci, Darosava i Bukovička banja. U pitanju su mineralizovane ugljikisele vode, sa dominantnim sadržajem natrijuma, niskim sadržajem kalcijuma i takoreći bez magnezijuma (5 %ekv i manje). Genetski su primarno vezane za granitmonconit Bukulje i kontaktno-metamorfisane škriljce u njegovom obodu (Darosava i Bukovička banja), odnosno za niskokristalaste paleozojske škriljce metamorfnog kompleksa Vagana i Bukulje (Rudovci).



Slika 4.9. Pajperov dijagram (I, II i III – hidrohemijski tipovi mineralnih voda).

Pojava u Rudovcima ističe se ne samo najvećom mineralizacijom (3796,8 mg/l) i maksimalnim koncentracijama natrijuma (1443 mg/l) i hidrokarbonata (4227 mg/l), već i povišenim sadržajem hlorida u odnosu na ostale vode (283,6 mg/l Cl^- , tj. 11 %ekv). Opisani uslovi pogoduju migraciji bora, što potvrđuje koncentracija ovog mikroelementa od čak 6,93 mg/l. Pored bora, mineralna voda u Rudovcima odlikuje se i povišenim koncentracijama kalijuma i litijuma (Tabela 4.3), odnosno, naglašen je sadržaj svite elemenata, tj. jona (Na, B, Cl, K, HCO_3 , Li i F), karakterističnih za hidrogeohemijske procese faktora 1 (Tabela 4.4). Drugim rečima, opisani hemizam mineralne vode u Rudovcima posledica je ugljikiselinskog rastvaranja silikatnih

minerala sadržanih u paleozojskim škriljcima, pri čemu je za koncentrovanje nabrojanih mikroelemenata naročito značajno prisustvo fenoandezita i fenodacita u okviru rasprostranjenja ove pukotinske izdani.

Pored dominantnog prvog faktora, mineralnu vodu u Rudovcima karakterišu i umereno povišeni faktorski bodovi za faktor 2 (Tabela 4.4), što ukazuje na proces rastvaranja karbonatnih minerala. Kao posledica toga, voda se obogaćuje kalcijumom (204,4 mg/l) i, već pomenutim, hidrokarbonatima. Ovaj proces se najverovatnije odvija u okviru paleozojskih metapeščara ili peščarsko-alevrolitskog krednog fliša.

Neuobičajeno nizak sadržaj silicijuma (svega 5,89 mg/l), u kombinaciji sa relativno niskom temperaturom vode (18 °C), može da bude indikator pliče cirkulacije podzemnih voda (Pokrajac i Arsenijević 1978). Za mineralnu vodu u Rudovcima karakteristična je i niska koncentracija stroncijuma (0,27 mg/l).

Pojava termomineralne vode, locirana u parku Bukovičke banje, odlikuje se ubedljivom dominacijom jona natrijuma (90 %ekv) u katjonskom sastavu, a takođe i najnižim sadržajem jona kalcijuma (60,1 mg/l). Konstatovani su povišeni sadržaji svih šest ispitivanih mikroelemenata (Tabela 4.3), što je posledica „udruženog“ delovanja sva tri izdvojena faktora (Tabela 4.4). Visoke vrednosti faktorskih bodova za faktor 3 ukazuju na rastvaranje silikatnih minerala, u uslovima povišenih temperatura mineralnih voda, što dovodi do obogaćivanja pomenutih voda silicijumom, fluorom i litijumom. Međutim, povišene su i vrednosti faktorskih bodova za faktor 2, što ukazuje na to da je, u izvesnoj meri, prisutan i proces rastvaranja karbonata (mestimično prisustvo sočiva mermera u okviru metamorfnog kompleksa Bukulje). Ovaj proces najverovatnije prati katjonska izmena (umereno povišeni faktorski bodovi za faktor 1), s obzirom na niske koncentracije kalcijuma i magnezijuma, u poređenju sa natrijumom (Tabela 4.2). S druge strane, izražen natrijumski karakter vode, u kombinaciji sa niskim koncentracijama kalcijuma, stvara naročito povoljne uslove za migraciju fluora (6,62 mg/l).

Generalno povišen sadržaj mikroelemenata u termomineralnoj vodi, u parku Bukovičke banje, dovodi se u vezu sa kombinovanim dejstvom visoke temperature i ugljen-dioksida, što pospešuje hidrolizu silikatnih minerala, prisutnih u mikašistima, gnajsevima, gnajs-granitima i aplitima. Naročito se ističu koncentracije kalijuma (87,8 mg/l) i litijuma (6,05 mg/l, najviša koncentracija litijuma zabeležena u ovom istraživanju).

Tabela 4.3. Sadržaj mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama. Crveno – maksimalne vrednosti, plavo – minimalne vrednosti.

	Lokalitet	K (mg/l)	Si (mg/l)	F (mg/l)	B (mg/l)	Li (mg/l)	Sr (mg/l)
1	Rudovci	78.6	5.89	1.64	6.93	3.40	0.27
2	Darosava	46.8	39.27	5.31	0.76	2.98	0.37
3	Bukovička banja	87.8	39.31	6.62	1.02	6.05	1.27
4	Arandelovac	12.0	35.06	1.60	1.05	0.24	1.23
5	Garaši	15.6	46.67	0.40	0.50	2.85	2.10
6	Onjeg	46.8	56.00	1.00	0.20	2.88	2.65
7	Kruševica	8.5	52.36	0.36	0.08	0.75	2.19
8	Brajkovac	11.5	35.76	0.20	0.59	0.98	5.06
9	Čibukovica	71.0	27.02	0.70	1.14	2.39	2.83

Mineralna voda u Darosavi odlikuje se najnižom pH vrednošću (6,27), a u skladu sa tim, i najvišom koncentracijom slobodnog CO₂ (1056 mg/l). Genetski je vezana za pukotinsku izdan na kontaktu granitmonconita Bukulje i metamorfisanih gnajseva, slično kao i termomineralna voda u parku Bukovičke banje. Osim toga, raspored faktorskih bodova takođe je sličan kod ove dve pojave, s tim što su vrednosti u Darosavi nešto niže (Tabela 4.4). Bliskost ovih mineralnih voda potvrđuju i rezultati Q-mod klaster analize¹⁴, s obzirom da je euklidsko rastojanje između ove dve pojave na dendogramu minimalno (pojave 1 i 5, na Slici 3.5).

Drugim rečima, kao i u slučaju mineralne vode Bukovičke banje, rezultati faktorne analize za mineralnu vodu Darosave, ukazuju na rastvaranje silikatnih i karbonatnih minerala (karbonatna komponenta prisutna u okviru peščarsko-alevolitskog fliša,

¹⁴ Detaljno opisano u Poglavlju 3.3.2.2.

kredne starosti), koje najverovatnije prati katjonska izmena (niske koncentracije kalcijuma i magnezijuma u vodi: 70,1 mg/l Ca^{2+} i svega 0,7 mg/l Mg^{2+} , naspram 641 mg/l Na^+). Povišene koncentracije litijuma i, naročito, fluora u ovoj mineralnoj vodi (Tabela 4.3), pripisuju se agresivnom hidrolitičkom dejstvu ugljikiselih voda na litijumske alumosilikate i fluorit.

Tabela 4.4. Vrednosti faktorskih bodova za one pojave mineralnih voda koje su obuhvaćene faktornom analizom.

Lokalitet	Faktor 1	Faktor 2	Faktor 3
Rudovci	1.5	0.7	-1.5
Darosava	0.3	0.6	1.0
Bukovička banja	0.6	1.0	1.5
Arandelovac	-0.6	0.7	1.0
Kruševica	-1.1	2.2	1.1
Brajkovac	-0.5	2.1	0.3
Čibutkovica	0.1	1.5	1.0

Drugi hidrohemijski tip čine vode mešovitog katjanskog sastava i tu su svrstane pojave: Arandelovac, Garaši, Onjeg i Čibutkovica. Ovo je nešto heterogenija grupa u odnosu na prethodnu, kako po pitanju litologije izdani, tako i po pitanju osnovnih hidrohemijskih karakteristika pripadajućih mineralnih voda i sadržaja mikroelemenata u njima (Tabele 4.1–4.3). Pojave u Arandelovcu i Čibutkovici obuhvaćene su faktornom analizom (Tabela 4.4).

Iako je lokacijski relativno blizu pojave termomineralne vode u Bukovičkoj banji, termalna voda iz bušotine IB-18, na periferiji Arandelovca, nema puno sličnosti sa njom. Razlog je, pre svega, specifična mikrolokacija, koju karakteriše prisustvo serpentinitičkih i kvarcnih breča i konglomerata, jurske starosti. Kao posledica takve litologije izdani, javlja se dominacija jona magnezijuma u katjanskom sastavu (41 % ekv). Takođe, ova voda se odlikuje najnižom mineralizacijom (jedina pojava sa ukupnom mineralizacijom < 1 g/l) i najmanjim sadržajem slobodnog CO_2 , kao i najvišom pH vrednošću (Tabela 4.2). Od analiziranih mikroelemenata javljaju se blago povišene koncentracije silicijuma, fluora i stroncijuma, nasuprot niskom sadržaju kalijuma i litijuma (Tabela 4.3). Ovakav hemijski sastav posledica je dejstva voda

povišene temperature na serpentinite, izgrađene od visokotemperaturnih magnezijumskih silikata (olivina, ortopiroksena i sl.). Opisani proces karakterističan je za faktor 3, koji je ujedno i dominantan za ovu pojavu (Tabela 4.4). Umereno povišeni faktorski bodovi za faktor 2 najverovatnije su odraz visokih koncentracija magnezijuma, koji se u vodu oslobađa iz serpentinita, s obzirom da odsustvo karbonatne komponente u izdani, isključuje mogućnost rastvaranja karbonatnih minerala.

Pojava mineralne vode u Garašima jedina je hladna voda u ovoj grupi (Tabela 4.1), a izdvaja se i po svom natrijumsko-kalcijumskom sastavu, tj. po nižem procentualnom udelu magnezijuma (svega 3 % ekv), u odnosu na preostale tri pojave. Kalcijum je, s druge strane, u većoj meri zastupljen, u poređenju sa mineralnim vodama prvog hidrohemijskog tipa (Tabela 4.2). Izvor mineralne vode u Garašima pojavljuje se iz pukotina erozijom otkrivenog dela granitmonconita Bukulje, ali, s obzirom na značajan sadržaj kalcijuma (39 %ekv), pretpostavlja se da je, sistemom raseda, voda u kontaktu sa krednim karbonatnim sedimentima (Slika 4.2). Kao posledica povišenog sadržaja kalcijuma, javlja se nizak sadržaj fluora, a niski su i sadržaji bora i kalijuma (Tabela 4.3). Mineralna voda u Garašima bogata je silicijumom i litijumom (najverovatnije poreklom iz liskuna, u granitoidnom delu izdani), kao i stroncijumom (moguća parageneza sa kalcijumom, poreklom iz karbonatnog dela izdani).

Pojava mineralne vode Onjeg odlikuje se maksimalnom koncentracijom magnezijuma (93 mg/l), među ovde analiziranim pojavama, ali, procentualno izraženo, u katjonskom sastavu ove vode dominira natrijum (Slika 4.9). Izvor je lociran u tektonski poremećenom delu terena, na prelazu između niskokristalastih i kontaktno-metamorfisanih škriljaca. Slično kao kod pojave mineralne vode u Garašima, značajna zastupljenost kalcijuma, a u ovom slučaju i magnezijuma, ukazuje na kontakt sa senonskim flišom, čije su tvorevine konstatovane i na površini terena, južno od zone izvora (Slike 4.1. i 4.2). Mineralna voda Onjeg je i po sadržaju mikroelemenata donekle slična vodi u Garašima: javljaju se povišeni sadržaji silicijuma (56 mg/l, najviša koncentracija zabeležena u ovom istraživanju), litijuma i stroncijuma, kao i nizak sadržaj bora (Tabela 4.3). Razlika je u većoj koncentraciji kalijuma i blago povišenoj koncentraciji fluora, koje se javljaju u mineralnoj vodi Onjeg.

Bušotinom u selu Čibutkovica kaptirana je termomineralna voda u zoni paleozojskih metamorfita, i to na prelazu između niskokristalastih i kontaktno-metamorfisanih škriljaca. Ono što ovu mineralnu vodu izdvaja od ostalih ispitivanih voda jeste blago povišena koncentracija sulfata ($89 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$, tj. 6 ‰), čije prisustvo ukazuje na kontakt vode sa sulfidnim mineralima, to jest na procese njihove oksidacije. Navedenu pretpostavku potkrepljuje i podatak da se u blizini bušotine nalazi izvor sumporovite vode, poznat pod nazivom Barutljiva voda (Protić 1995).

Vrednost pH indeksa mineralne vode u Čibutkovici (6,29) odgovara visokom sadržaju CO_2 (853,6 mg/l), pa se, usled hidrolitičkog dejstva termalnih ugljikoselih voda na kristalaste škriljce, javljaju povećane koncentracije kalijuma, litijuma i stroncijuma (Tabela 4.3). Ovakvi hidrogeohemijski uslovi u skladu su sa povišenim faktorskim bodovima za faktore 2 i 3 (Tabela 4.4).

Treći hidrohemijjski tip čine kalcijumsko-hidrokarbonatne vode i tu se ubrajaju pojave Kruševica i Brajkovac. Radi se o mineralizovanim ugljikoselim vodama, sa povišenim koncentracijama kalcijuma i niskim koncentracijama natrijuma, u odnosu na ostale ispitivane vode (Tabela 4.2). Niski su i sadržaji većine analiziranih mikroelemenata, izuzev silicijuma i stroncijuma (Tabela 4.3). Ovakve hidrohemijske karakteristike mineralnih voda u Kruševici i Brajkovcu, kao i rezultati faktorne analize (Tabela 4.4), ukazuju na specifičnu litologiju izdani. Naime, obe pojave su locirane u okviru paleozojskih metamorfita, ali kalcijumski sastav voda i dominacija faktora 2, ukazuju na procese rastvaranja karbonatnih minerala, to jest na prisustvo karbonatnih stena u izdani.

Raspoloživi podaci o litologiji ispitivane oblasti potvrđuju iznetu pretpostavku. Naime, područje izvora mineralne vode u Brajkovcu leži na rasednoj zoni, duž koje se tektonski sučeljavaju paleozojski škriljci i senonski fliš (sadrži karbonatnu komponentu), dok je bušotina KR-2 u Kruševici bušena kroz raspadnute paleozojske škriljce, ali se pretpostavlja da je, sistemom raseda, voda u kontaktu sa obližnjim senonskim rudistnim i laporovitim krečnjacima (Slika 4.2).

Mineralna voda u Kruševici odlikuje se najvećim sadržajem kalcijuma (460,9 mg/l, odnosno 75 %ekv) i minimalnim sadržajem natrijuma (130 mg/l). Od analiziranih mikroelemenata ističe se visoka koncentracija silicijuma (52,36 mg/l) i povišena koncentracija stroncijuma (2,19 mg/l). Pored visokih faktorskih bodova za faktor 2, ne treba zanemariti ni povišene faktorske bodove za faktor 3 (Tabela 4.4). Samim tim, na hemizam mineralne vode u Kruševici utiču sledeći procesi:

- a) rastvaranje karbonatnih minerala (u prvom redu kalcita), prisutnih u rudistnim i laporovitim krečnjacima (faktor 2). Ovo rezultuje oslobađanjem u vodu jona kalcijuma, stroncijuma i hidrokarbonata.
- b) hidrolitičko dejstvo voda povišene temperature (dodatno pojačano prisustvom ugljen-dioksida) na SiO_2 i druge silikatne minerale, prisutne u paleozojskim škriljcima (faktor 3). Ovo ima za posledicu obogaćivanje mineralne vode silicijumom. Moguće je da dolazi i do rastvaranja silikata koji sadrže fluor, ali je njegova migracija ograničena visokom koncentracijom kalcijuma u mineralnoj vodi Kruševice (zemnoalkalna barijera).

Sličnih karakteristika je i mineralna voda u Brajkovcu, što potvrđuju i rezultati Q-mod klaster analize¹⁵, tj. minimalno euklidsko rastojanje između ove dve pojave na dendogramu (pojave 2 i 7, na Slici 3.5). Ipak, pojava u Brajkovcu odlikuje se skoro isključivom dominacijom faktora 2, odnosno, hemizam vode je rezultat procesa rastvaranje karbonatnih minerala, prisutnih u pločastim krečnjacima, u okviru naslaga senonskog fliša. U skladu sa tim, konstatovana je visoka koncentracija stroncijuma (5,06 mg/l), što se dovodi u vezu sa takođe visokim sadržajem kalcijuma (zbog sličnih hemijskih svojstava, Sr je čest pratilac Ca u različitim hidrogeohemijskim sredinama), kao i sa činjenicom da su hidrokarbonatne ugljokisele vode pogodne za migraciju stroncijuma (zbog relativno dobre rastvorljivosti $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$). Dominacija kalcijuma u katjonskom sastavu mineralne vode u Brajkovcu uslovljava i minimalni sadržaj fluora u njoj (0,2 mg/l). I vrednosti ostalih mikroelemenata su uglavnom niske (Tabela 4.3), izuzev silicijuma, čije umereno povišene koncentracije najverovatnije predstavljaju proizvod razlaganja silikatnih minerala, prisutnih u paleozojskim škriljcima (u skladu sa minimalno povišenim vrednostima faktorskih bodova za faktor 3).

¹⁵ Detaljno opisano u Poglavlju 3.3.2.2.

* * *

Konačno, ako se podaci o rasprostranjenju mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama sumiraju i posmatraju u odnosu na izdvojene hidrohemijske tipove voda, tj. katjonski sastav (Slika 4.9), zapaža se izvesna pravilnost. Naime, za vode prvog hidrohemijskog tipa, koje se odlikuju natrijumsko-hidrokarbonatnim sastavom i visokom mineralizacijom, karakterističan je generalno povišen sadržaj svih analiziranih mikroelemenata, izuzev stroncijuma. S druge strane, mineralne vode trećeg hidrohemijskog tipa, kalcijumsko-hidrokarbonatnog sastava i sa malim sadržajem natrijuma, odlikuju se niskim koncentracijama većine analiziranih mikroelemenata, izuzev silicijuma i stroncijuma, čije su povišene, odnosno maksimalne koncentracije registrovane upravo u ovim vodama. Vode drugog hidrohemijskog tipa, mešovito katjanskog sastava, karakteriše prilično heterogeno rasprostranjenje analiziranih mikroelemenata.

4.3.2. Oblici migracije mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama

Program za hidrogeohemijsko modeliranje, PHREEQC 2.18 (U.S. Geological Survey), uz korišćenje baze podataka phreeqc.dat (Parkhurst and Appelo 1999), primenjen je na skup hidrohemijskih podataka, prikazanih u Poglavlju 4.3.1, u cilju proračuna zastupljenosti najverovatnijih jonskih parova i kompleksnih oblika analiziranih mikroelemenata. Rezultat pomenutog modeliranja jeste lista svih jonskih oblika koji su mogući u datom uzorku mineralne vode, za svaki anjon, odnosno katjon prisutan u rastvoru. Program proračunava molarne koncentracije pomenutih jonskih oblika, koje se naknadno prevode u procentualnu zastupljenost, tačnije izračunava se koliki je procenat, od ukupne količine nekog elementa, vezan u određenom jonskom obliku. Rezultati tog proračuna dati su u Tabeli 4.5, pri čemu je prikazana procentualna zastupljenost samo onih jonskih oblika koji sadrže neki od analiziranih mikroelemenata.

Na osnovu Tabele 4.5. lako se uočava da se najveći deo bora (> 99 %), prisutnog u svakoj od devet analiziranih pojava mineralnih voda, javlja u obliku nedisosovanih molekula ortoborne kiseline – H_3BO_3 . Samo neznatna količina ovog elementa (< 1 %) javlja se u vidu tetrahidroksiboratnog anjona – $\text{B}(\text{OH})_4^-$, koji predstavlja produkt disocijacije ortoborne kiseline. Ovakva raspodela jonskih oblika u skladu je sa pH vrednostima analiziranih voda, koje su uglavnom manje od 7, kao i sa relativno niskim koncentracijama bora, konstatovanim u analiziranim mineralnim vodama.

U slučaju fluora zastupljeno je nešto više jonskih oblika (Tabela 4.5), pri čemu svakako dominira F^- jon (preko 80 %). Fluor formira niz kompleksa sa aluminijumom, od kojih su u analiziranim mineralnim vodama prisutni: AlF^{2+} , AlF_2^+ i AlF_3 . Postojanje pomenutih alumofluoridnih kompleksa karakteristično je za kiselu sredinu, kakva je u ovde razmatranim vodama.

Javljanje se takođe i kompleksi fluora sa natrijumom, kalcijumom i magnezijumom. Njihova zastupljenost jednim delom zavisi od hidrohemijskog tipa vode, to jest od raspoloživih količina natrijuma, kalcijuma i magnezijuma u vodi. Međutim, treba imati

u vidu i vrednosti konstanti stabilnosti ($\log K$) ovih kompleksnih oblika, pri čemu je najveća za MgF^+ (1,82), zatim sledi CaF^+ (0,94), a najnestabilniji je oblik NaF (-0,24) (Appelo and Postma 1996). Ovaj poredak odražava se i na procentualnu zastupljenost kompleksnih oblika u analiziranim mineralnim vodama: najprisutniji je oblik MgF^+ , a najređe se javlja NaF (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Procentualna zastupljenost najverovatnijih oblika migracije mikroelemenata u ispitivanim mineralnim vodama.

	Rudovci	Darosava	Bukovička banja	Arandelovac	Garaši	Onjeg	Kruševica	Brajkovac	Čibukovica
Bor									
H_3BO_3	99.78	99.87	99.61	98.89	99.85	99.78	99.87	99.80	99.91
$\text{B}(\text{OH})_4^-$	0.22	0.11	0.38	1.10	0.15	0.17	0.14	0.19	0.12
Fluor									
F^-	91.19	97.36	92.15	87.96	81.71	82.08	92.53	90.80	88.90
MgF^+	2.04	0.07	3.96	11.03	1.03	8.35	1.52	2.58	5.07
CaF^+	1.08	0.55	0.46	0.68	1.53	1.72	3.69	2.93	0.71
NaF	1.98	1.09	1.85	0.26	0.56	0.46	0.21	0.29	0.70
AlF_2^+	0.92	0.09	0.14		5.61	2.28	0.73	1.26	1.53
AlF_3	0.56	0.23	0.36		0.84	0.84	0.11	0.10	0.44
AlF^{2+}					1.36	0.22	0.17	0.56	0.19
Kalijum									
K^+	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.78
KSO_4^-									0.25
Litijum									
Li^+	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.83
LiSO_4^-									0.17
Silicijum									
H_4SiO_4	99.95	100.00	99.88	99.71	99.97	99.96	99.97	99.95	99.98
H_3SiO_4^-			0.11	0.30					
Stroncijum									
Sr^{2+}	74.56	83.74	61.93	85.99	85.31	80.65	83.20	84.85	81.44
SrHCO_3^+	25.31	16.29	37.69	13.46	14.59	19.28	16.71	15.05	15.41
SrCO_3	0.12		0.29	0.38					
SrSO_4				0.18					3.09

Gotovo 100 % ukupne količine kalijuma i litijuma javlja se u obliku monovalentnih katjona, osim u mineralnoj vodi Čibutkovića, gde je, usled povišene koncentracije sulfata, moguće formiranje, u neznatnim količinama, kompleksnih oblika: KSO_4^- i LiSO_4^- (Tabela 4.5).

Preko 99 % registrovanog silicijuma prisutno je u vidu molekula silicijumove kiseline – H_4SiO_4 . S obzirom na to da se disocijacija ove kiseline odvija u baznoj sredini (u značajnijoj meri tek pri $\text{pH} > 9$), naznake prisustva H_3SiO_4^- jona, produkta disocijacije silicijumove kiseline, moguće su jedino u vodi Arandelovac, koja se odlikuje nešto višom pH vrednošću od ostalih ispitivanih voda (Tabela 4.5).

Dominantan oblik migracije stroncijuma jeste Sr^{2+} jon ($> 80\%$, kod većine analiziranih pojava). Pored toga, u značajnijoj meri zastupljen je i kompleksni oblik SrHCO_3^+ , karakterističan za hidrokarbonatne ugljikokisele vode, gde spadaju i ovde razmatrane mineralne vode. Pri većim jonskim jačinama rastvora moguće je pojavljivanje i kompleksnih oblika: SrCO_3 i SrSO_4 , koji su u tragovima prisutni u nekoliko analiziranih mineralnih voda (Tabela 4.5).

5. ZAKLJUČAK

Poznavanje sadržaja esencijalnih mikroelemenata u mineralnim vodama ima višestruk značaj. Proučavanje uslova i oblika njihove migracije, kao i hidrogeohemijskih procesa, koji tu migraciju pospešuju ili ograničavaju, od presudne je važnosti prilikom utvrđivanja geneze mineralnih voda, to jest prilikom definisanja geohemijskih i hidrogeoloških uslova formiranja tih voda.

U ovom radu primenjene su metode multivarijantne statističke analize, kako bi se izolovali hidrogeohemijski faktori, to jest procesi, koji utiču na vodnu migraciju fluora, bora, litijuma, kalijuma, stroncijuma i silicijuma. Ispitane su i zakonomernosti rasprostranjenja ovih esencijalnih mikroelemenata u mineralnim vodama širom Srbije. Na odabranim primerima pojava mineralnih voda objašnjeno je delovanje pojedinih hidrogeohemijskih procesa, koji doprinose povišenim koncentracijama određenog mikroelementa ili asocijacije mikroelemenata, i sagledana je veza ovih procesa sa litološko-mineraloškim sastavom vodonosne sredine.

Q-mod klaster analizom razvrstani su uzorci mineralnih voda sa 110 lokacija na teritoriji Srbije, i to u četiri osnovne grupe, tj. klastera, i osam podgrupa. U grupi I nalaze se mineralizovane, ugljikisele vode, Na-HCO₃ sastava, sa visokim koncentracijama svih šest ispitivanih mikroelemenata. Nasuprot tome, u II grupu svrstane su uglavnom hladne, azotne, Ca-Mg-HCO₃ vode, koje se odlikuju niskim vrednostima većine analiziranih makro i mikroelemenata, izuzev kalcijuma i magnezijuma. Grupu III čine izrazito bazne, Na-HCO₃ vode (sa izvesnim udelom sulfatnih voda), u čijem gasnom sastavu dominira azot i za koje su karakteristične povišene koncentracije fluora i silicijuma. U IV grupi nalaze se termalne mineralne vode, mešovitog katjonskog i anjonskog sastava, sa umereno povišenim sadržajem esencijalnih mikroelemenata.

Na osnovu rasporeda maksimalnih i minimalnih koncentracija analiziranih mikroelemenata, konstatovana je sledeća pravilnost: povišeni sadržaji bora, litijuma, kalijuma i stroncijuma javljaju se u grupama I i IV, dok se grupe II i III odlikuju niskim sadržajima ovih mikroelemenata. Fluor odstupa od navedenog pravila, jer se njegove povišene koncentracije javljaju i u III grupi, a slično je i sa silicijumom, kod koga su upravo za III grupu karakteristične najviše medijane koncentracija.

Faktornom analizom izdvojena su tri faktora, koji zajedno objašnjavaju 67,4 % ukupne varijanse podataka. Prvi faktor (34 % varijanse), uslovno nazvan „prirodna mineralizacija“, odlikuje se dominacijom Na, B, Cl, K, HCO₃, Li, F i Sr. Posebno naglašeno prisustvo natrijuma, bora, hlora i kalijuma ukazuje na visokomineralizovane, hidrohemijski zrele vode, u dubljim vodonosnim horizontima hidrogeoloških basena. Ipak, s obzirom da se prvi faktor odlikuje prisustvom povišenih sadržaja skoro svih ispitivanih mikroelemenata, on se primarno dovodi u vezu sa procesima ugljikiselinog razlaganja stenskih masa, predstavljenih kristalastim škriljcima, granitoidnim intruzijama ili tercijarnim vulkanitima. Među hidrogeohemijske procese značajne za prvi faktor svrstava se i katjonska izmena, između natrijuma, iz stena, i kalcijuma i magnezijuma, iz vode, a javlja se kod onih pojava mineralnih voda koje se odlikuju povišenim vrednostima faktorskih bodova i za prvi i za drugi faktor.

Drugi faktor (21 % varijanse), uslovno nazvan „rastvaranje karbonata“, karakterišu, u prvom redu, Ca, Mg, Sr i niske vrednosti pH, a prisutni su i HCO₃, K i Li. Glavni hidrogeohemijski proces koji se vezuje za ovaj faktor jeste rastvaranje karbonata kalcijuma i magnezijuma. Povišene vrednosti faktorskih bodova za drugi faktor predstavljaju indikaciju prisustva karbonatne komponente u izdani (krečnjaci, dolomiti, mermeri i sl.).

Treći faktor (12 % varijanse), uslovno nazvan „rastvaranje silikata“, odlikuje se dominacijom Si i temperature, kao i prisustvom F i Li, i dovodi se u vezu sa dejstvom azotnih termalnih voda na stenske mase koje sadrže minerale iz grupe kvarca, kao i silikatne minerale bogate fluorom, a u određenom broju slučajeva i litijumom.

Kod izvesnog broja ispitanih mineralnih voda, koje pripadaju grupama I ili IV (npr. pojava u parku Bukovičke banje), registrovano je udruženo delovanje sva tri izdvojena faktora, što ima za posledicu povišene koncentracije svih analiziranih mikroelemenata. Naime, radi se o termalnim mineralnim vodama, koje ujedno sadrže i veće količine rastvorenog ugljen-dioksida, što značajno doprinosi njihovoj agresivnosti, usled koje dolazi do intenzivnog razlaganja silikatnih, ali i karbonatnih minerala. Opisani proces najčešće se odvija u pukotinskoj izdani, formiranoj u paleozojskim ili proterozojskim metamorfītima, pri čemu su od presudnog značaja procesi savremene magmatske aktivnosti, to jest prisustvo tercijarnih intruziva ili vulkanita, granitoidnog sastava. Ovo potvrđuje pretpostavku o paragenezi mikroelemenata, tj. o zajedničkom poreklu i sličnom ponašanju razmatranih esencijalnih mikroelemenata, u specifičnim hidrogeohemijskim uslovima obrazovanja mineralnih voda.

Na osnovu karata rasporeda faktorskih bodova ispitivanih pojava mineralnih voda, istaknute su one pojave kod kojih je izražen uticaj jednog ili više izdvojenih faktora, tj. hidrogeohemijskih procesa (uzete su u obzir samo maksimalne vrednosti faktorskih bodova). Sagledavanjem položaja ovih pojava u odnosu na značajnije geološke strukture na teritoriji Srbije, uočene su izvesne pravilnosti. Naime, prvi faktor je dominantan kod pojava koje se vezuju za Panonski basen i manje neogene basene u Podunavlju i Pomoravlju (mladenovački basen i basen Smederevske Palanke, kruševačko-zapadnomoravski basen itd.), pri čemu je u većini slučajeva utvrđeno ili pretpostavljeno prisustvo tercijarnih granitoida u blizini ili u podini basena. Prvi faktor dominira i kod pojava lociranih u paleozojskim ili proterozojskim škriljcima, ali uz obaveznu blisku vezu sa granitoidnim intruzivima ili vulkanitima (granitoidi Bukulje i Brajkovca, granodioriti Velikog Jastrepa i Golije, bujanovački granitoid, lecki andezitski kompleks itd.). I drugi faktor se dovodi u vezu sa neogenim basenima, ali se u ovom slučaju radi o karbonatnim stenama, koje se nalaze po obodu ili u podini basena. Najčešće su to trijaski krečnjaci, kredne flišne tvorevine (sa naglašenim sadržajem karbonatne komponente) ili paleozojski škriljci, sa proslojcima mermera. Uticaj trećeg faktora izražen je na područjima u čijoj geološkoj građi dominiraju vulkaniti i piroklastične stene, kao što su timočki andezitski kompleks, vulkaniti Rogozne, lecki andezitski kompleks itd.

Izradom karata distribucije koncentracija mikroelemenata, omogućeno je sagledavanje njihove zastupljenosti i prostorne raspodele u mineralnim vodama Srbije, a samim tim i izdvajanje pojava sa maksimalnim, tj. anomalno visokim sadržajima pojedinih mikroelemenata. Upoređivanjem tih pojava sa pojavama prikazanim na kartama rasporeda (maksimalnih) faktorskih bodova, definisano je koji faktori, tj. hidrogeohemijski procesi pogoduju pojavi povišenih koncentracija svakog od razmatranih mikroelemenata.

Na taj način ustanovljeno je da se visoke koncentracije fluora vezuju za dejstvo prvog i trećeg faktora, to jest, za ugljikisele mineralne vode u oblastima mladog magmatizma i za azotne termomineralne vode. Takođe je konstatovano da se minimalni sadržaji ovog esencijalnog mikroelementa javljaju kod onih pojava mineralnih voda kod kojih dominira drugi faktor, tj. u Ca-Mg-HCO₃ vodama. Visoke koncentracije bora vezuju se isključivo za dejstvo prvog faktora, bilo da se radi o mineralnim vodama dubljih horizonata neogenih basena ili o ugljikiselim mineralnim vodama u oblastima mladog magmatizma. U ovom drugom slučaju, često su istovremeno prisutne povišene koncentracije bora, fluora, kalijuma, litijuma i stroncijuma.

Iako se obogaćivanje mineralnih voda litijumom i kalijumom primarno dovodi u vezu sa dejstvom prvog faktora, i drugi i treći faktor takođe povoljno utiču na koncentrovanje ovih mikroelemenata u vodi, što se tumači njihovom skoro podjednako dobrom migrativnom sposobnošću u različitim hidrogeohemijskim uslovima. Uvećanju koncentracija stroncijuma u mineralnim vodama doprinose prvi i drugi faktor, tj. procesi ugljikiselinskog razlaganja alkalnih feldspata i plagioklasa, kao i kalcita i dolomita. Ovo se objašnjava činjenicom da je stroncijum po veličini jonskog radijusa blizak kalcijumu i kalijumu, pa se često javlja kao njihov pratilac u nabrojanim mineralima.

Povišene koncentracije silicijuma vezuju se za procese karakteristične za treći faktor, to jest za dejstvo baznih termalnih voda na kisele magmatske stene ili metamorfite nastale preobražajem granitoidnih stena. Ovo je uslovljeno činjenicom da je rastvorljivost minerala iz grupe kvarca (kojim su bogate nabrojane stene) utoliko veća, što je viša temperatura vode.

Primenom hidrohemijuskog modeliranja, na primeru mineralnih voda oblasti bukuljskog i brajkovačkog granitoida, proračunata je zastupljenost najverovatnijih jonskih oblika svakog od analiziranih mikroelemenata, čime je bliže definisano njihovo ponašanje u vodonosnoj sredini. Ustanovljeno je da je, u razmatranim hidrohemijskim uslovima (ugljokisele vode, hidrokarbonatnog sastava, mineralizacija do 5 g/l), najveći deo bora i silicijuma prisutan u obliku nedisosovanih molekula ortoborne, odnosno silicijumove kiseline. Kalijum i litijum se skoro isključivo nalaze u obliku monovalentnih katjona. Kod fluora dominiraju slobodni joni, ali su zastupljeni i jonski kompleksi sa magnezijumom, kalcijumom, natrijumom i aluminijumom. Preovlađujući oblik stroncijuma jeste dvovalentni katjon, a javlja se i oblik SrHCO_3^+ .

* * *

Jedan od glavnih doprinosa ove doktorske disertacije svakako predstavlja unapređenje opšteg nivoa znanja o faktorima i oblicima migracije fluora, bora, litijuma, kalijuma, stroncijuma i silicijuma, i njihovom ponašanju u vodonosnoj sredini. Pored toga, ovo istraživanje doprinelo je i poznavanju zakonomernosti raspodele razmatranih esencijalnih mikroelemenata u mineralnim vodama Srbije. Primena multivarijantnih statističkih metoda, prilikom obrade hidrohemijskih podataka, omogućila je definisanje glavnih hidrogeohemijskih procesa, koji utiču na formiranje hemizma ispitivanih mineralnih voda, a samim tim i na migraciju mikroelemenata u njima.

Ova dostignuća mogu biti izuzetno korisna u hidrohemijskim, odnosno hidrogeološkim istraživanjima, u prvom redu, prilikom proučavanja geneze mineralnih voda: njihove hidrohemijske evolucije, uslova prihranjivanja i isticanja, litološko-mineraloških karakteristika izdani u kojoj su akumulirane i sl. Na nekoliko primera u ovom radu, pokazano je kako dominacija određenog faktora (izdvojenog faktornom analizom), u slučaju konkretnih pojava mineralnih voda, može da posluži kao indikator hidrogeohemijskih uslova u izdani. Ukoliko na određenu pojavu utiče faktor koji podrazumeva npr. proces rastvaranja karbonata, to ukazuje na kontakt vode sa karbonatnim stenama, tj. na njihovo prisustvo u izdani. Izražen uticaj faktora koji karakteriše proces rastvaranja silikatnih minerala, u uslovima povišenih temperatura,

ukazuje na mogućnost da su temperature vode u samoj izdani značajno više nego na mestu isticanja. Dalju proveru ovakve pretpostavke omogućava korišćenje funkcionalne zavisnosti između sadržaja SiO₂ u podzemnim vodama i njihove temperature (tzv. hidrogeotermometri), što ima praktičnu primenu kod istraživanja geotermalnih resursa.

Rezultatima ovog istraživanja potvrđena je i pretpostavka o paragenezi razmatranih mikroelemenata i definisani su uslovi u kojima dolazi do njihovog zajedničkog pojavljivanja u mineralnim vodama. Osim teorijskog značaja, ovo saznanje je primenljivo i u praksi, prilikom prospekcije ležišta određenih ekonomski značajnih minerala (npr. različitih borata, litijumovih minerala i sl.).

Svaki od šest analiziranih mikroelementi ubraja se u farmakološki (terapeutski) aktivne elemente, a njihov eventualni nedostatak u organizmu, može se nadoknaditi upravo konzumiranjem mineralnih voda odgovarajućeg hemijskog sastava. Poznavanje koncentracija esencijalnih mikroelemenata u mineralnim vodama Srbije, otvara perspektivu za plasiranje novih proizvoda na domaćem tržištu flaširanih voda. Naime, u skladu sa funkcijama koje ovi elementi imaju u ljudskom organizmu i njihovim preporučenim dnevnim unosom, moguće je izdvojiti vode sa odgovarajućim sadržajem pojedinih mikroelemenata, potrebnim za unapređenje fiziološkog stanja organizma. Pomenute vode bi se flaširale i puštale u promet kao tzv. lekovite ili medicinske vode, što je u svetu odavno uobičajena praksa. Radi se o vodama koje spadaju u kategoriju suplemenata u ishrani, piju se u tačno propisanim dozama i uglavnom na preporuku lekara.

Na kraju treba istaći doprinos ovog rada opštoj ekonomskoj valorizaciji mineralnih voda Srbije. Naime, nesumnjiva je mogućnost njihove višestruke upotrebe: u balneoterapeutske svrhe – kao lekovite vode, u energetici – kao izvor hidrogeotermalne energije, u industriji – za izdvajanje određenih supstanci iz njihovog sastava, a u poslednje vreme sve veći značaj i popularnost stiču i flaširane mineralne vode. S obzirom na to da ova doktorska disertacija doprinosi boljoj istraženosti i potpunijem poznavanju mineralnih voda Srbije, ona ujedno doprinosi i sveobuhvatnijem ekonomskom vrednovanju ovog važnog prirodnog resursa.

6. LITERATURA

1. **Aggarwal, J. (1999)** "Boron." In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
2. **Александров, С. М., Барсуков, В. Л. и Щербина, В. В. (1968)** *Геохимия эндогенного бора*. Москва: Наука.
3. **Anderson, D. L., Cunningham, W. C. and Lindstrom, T. R. (1994)** "Concentrations and intakes of H, B, S, K, Na, Cl and NaCl in foods." *Journal of food composition and analysis*, Pp. 59-82.
4. **Anderson, R. D. and Rubin, H. (1956)** "Statistical inference in factor analysis." *Proceedings of the Third Berkeley Symposium of Mathematical Statistics and Probability*, Pp. 111-150.
5. **Appelo, C. A. J. and Postma, D. (1996)** *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Rotterdam: A. A. Balkema.
6. **Babič, D. (2003)** *Mineralogija*. Beograd: Prof. dr Danilo Babič.
7. **Bowen, H. J. M. (1966)** *Trace Elements in Biochemistry*. New York: Academic Press.
8. **Box, G. E. P. and Cox, D. R. (1964)** "An analysis of transformations." *Journal of the Royal Statistical Society B* 26, Pp. 211-234.
9. **Brand, U., Morrison, J. O. and Campbell, I. T. (1999)** "Strontium in sedimentary rocks." In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
10. **Brković, T., Radovanović, Z. i Pavlović, Z. (1980)** *Tumač za Osnovnu geološku kartu 1:100.000, list Kragujevac, L 34 - 138*. Beograd: Savezni geološki zavod.
11. **Brković, T., Radovanović, Z., Pavlović, Z. i Dimitrijević, M. N. (1980)** *Osnovna geološka karta, 1:100.000, list Kragujevac L 34-138*. Beograd: Savezni geološki zavod.
12. **Cattell, R. B. (1966)** "The scree test for the number of factors." *Multivariate Behavioral Research* 1, Pp. 245-276.
13. **Chen, J. (1999)** "Lithium: Element and Geochemistry." In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
14. **Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R. and Savard, M. M. (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, Pp. 294-313.

15. **Codex Alimentarius Commission (2001)** *Codex Standard for Natural Mineral Waters*. Joint FAO/WHO Food Standards Programme.
16. **Cvetković, V., Poli, G., Christofides, G., Koroneos, A., Pécskay, Z., Resimić-Šarić, K. and Erić, V. (2007)** “The Miocene granitoid rocks of Mt. Bukulja (central Serbia): evidence for pannonian extension-related granitoid magmatism in the northern Dinarides.” *European Journal of Mineralogy*. 19, No. 4, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Pp. 513-532.
17. **Davis, J. C. (1986)** *Statistics and Data Analysis in Geology*. New York: John Wiley & Sons Inc.
18. **Dimitrijević, M. D. i Krstić, B. (2010)** “Geološki atlas Srbije, 1:2.000.000.” *GeolISS - Geološki Informacioni Sistem Srbije*. <http://geoliss.mprpp.gov.rs/geolAtlas>.
19. **Dimitrijević, M. D. (1995)** *Geologija Jugoslavije*. Beograd: Geoinstitut.
20. **Dimitrijević, N. (1988)** *Hidrohemija*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
21. **DiStefano, C., Zhu, M. and Míndrilá, D. (2009)** “Understanding and Using Factor Scores: Considerations for the Applied Researcher.” *Practical Assessment, Research & Evaluation* 14, No. 20, Pp. 1-11.
22. **Đoković, I. i Marković, M. (1985)** „Characteristics of Bukulja crystalline.“ *Zapiski Srpskog geološkog društva*, Str. 35-37.
23. **Đorđević, V., Đorđević, P. i Milovanović, D. (1990)** *Osnovi petrologije*. Beograd: Nauka.
24. **Dragišić, V. i Polomčić, D. (2009)** *Hidrogeološki rečnik*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
25. **Drever, J. I. (1997)** *The geochemistry of natural waters*. 3rd. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice-Hall.
26. **Edmunds, M. and Smedley, P. (2005)** “Fluoride in Natural Waters.” In: *Essentials of Medical Geology: Impact of the Natural Environment on Public Health*, by O. Sellinus, et al., Elsevier, Pp. 301-329.
27. **Ellis, A. J. and Mahon, W. A. (1966)** “Geochemistry of the Ngawha hydrothermal area.” *New Zealand J. Science* 9.
28. **EPA (2008)** *Drinking Water Health Advisory for Boron*. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency.
29. **EPA (2007)** “Human Health Risk Assessment (Non-Carcinogen Tolerable Daily Intake (TDI) Values).” *U.S. Environmental Protection Agency - Mid-Atlantic Risk Assessment*. <http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>.
30. **Fawell, J., Bailey, K., Chilton, J., Dahi, E., Fewtrell, L. and Magara, Y. (2006)** *World Health Organization (WHO): Fluoride in Drinking-water*. London, UK: IWA Publishing.
31. **Field, A. (2005)** *Discovering Statistics Using SPSS*. London: SAGE Publications Ltd.
32. **Field, A. (2000)** *Postgraduate Statistics: Cluster Analysis*. London.

33. **Filipović, B., Krunić, O. i Lazić, M. (2005)** *Regionalna hidrogeologija Srbije*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
34. **Filipović, I. i Rodin, V. (1980)** *Tumač za Osnovnu geološku kartu 1:100.000, list Obrenovac, L 34 - 125*. Beograd: Savezni geološki zavod.
35. **Filipović, I., Rodin, V., Pavlović, Z., Marković, B., Milićević, M. i Atin, B. (1980)** *Osnovna geološka karta, 1:100.000, list Obrenovac, L 34-125*. Beograd: Savezni geološki zavod.
36. **Filipović, I., Marković, B., Pavlović, Z., Rodin, V. i Marković, O. (1978)** *Tumač za Osnovnu geološku kartu 1:100.000, list Gornji Milanovac, L 34 - 137*. Beograd: Savezni geološki zavod.
37. **Filipović, I., Pavlović, Z., Marković, B., Rodin, V., Marković, O., Gagić, N., Atin, B. i Milićević, M. (1978)** *Osnovna geološka karta, 1:100.000, list Gornji Milanovac, L 34-137*. Beograd: Savezni geološki zavod.
38. **Forbes, R. M., Harriss, R. C., Krook, L. and Kubota, J. (1974)** "Fluorine." In: *Geochemistry and the Environment, Volume I*. Washington: National Academy of Science.
39. **Fordyce, F. M. (2011)** "Fluorine: Human Health Risks." In: *Encyclopedia of Environmental Health*, edited by J. O. Nriagu, Elsevier, Pp. 776–785.
40. **Fournier, R. O., Thompson, J. M. and Hutchinson, R. A. (1992)** "The geochemistry of hot spring waters at Norris Geyser Basin, Yellowstone National Park, USA." *Proceedings of the 7th International symposium on Water-Rock Interaction (WRI-7)*. Park City, Utah, USA: A. A. Balkema, Pp. 1289-1292.
41. **Furi, W., Razack, M., Abiye, T. A., Ayenew, T. and Legesse, D. (2011)** "Fluoride enrichment mechanism and geospatial distribution in the volcanic aquifers of the Middle Awash basin, Northern Main Ethiopian Rift." *African Earth Sciences* 60, No. 5, Elsevier, Pp. 315-327.
42. **Горбов, А. Ф. (1976)** *Геохимия бора*. Ленинград: Недра.
43. **Grubbs, F. E. (1969)** "Procedures for detecting outlying observations in samples." *Technometrics* 11, Pp. 1-21.
44. **Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E. and Turner, A. K. (2002)** "Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data." *Hydrogeology Journal* 10, Pp. 455-474.
45. **Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. and Ma, R. (2007)** "Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China." *Journal of Geochemical Exploration* 93, Pp. 1-12.
46. **Helena, B. A., Vega, M., Barrado, E., Pardo, R. and Fernandez, L. (1999)** "A case of hydrochemical characterization of an alluvial aquifer influenced by human activities." *Water, Air and Soil Pollution* 112, Pp. 365-387.
47. **Helsel, D. R. and Hirsch, R. M. (2002)** "Statistical Methods in Water Resources." In: *Techniques of Water-Resources Investigations of the United States Geological Survey*, U.S. Geological Survey, Pp. 1-510.

48. **Hem, J. D. (1992)** *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water*. 3rd. U.S. Geological Survey.
49. **Hinman, N. W. (1999)** "Silicon, silica." In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
50. **Hitchon, B. (1999)** *Introduction to Ground Water Geochemistry*. Alberta, Canada: Geoscience Publishing Ltd.
51. **Holm, S. (1979)** "A simple sequentially rejective multiple test procedure." *Scandinavian Journal of Statistics* 6, No. 2, Pp. 65-70.
52. **Hutcheson, G. and Sofroniou, N. (1999)** *The multivariate social scientist*. London: SAGE Publications Ltd.
53. **Иванов, В. В. и Невраев, Г. А. (1964)** *Классификация подземных минеральных вод*. Москва: Недра.
54. **Jović, V. i Jovanović, L. (2004)** *Geohemijske osnove ekološkog menadžmenta*. Beograd: Ecologica.
55. **Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001)** *Trace Elements in Soil and Plants*. Third edition. Florida: CRC Press.
56. **Kaiser, H. F. (1960)** "The Application of electronic computers to factor analysis." *Educational and Psychological Measurement* 20, Pp. 141-151.
57. **Karamata, S., Vasković, N., Cvetković, V. i Knežević, V. (1994)** „Upper Cretaceous and Tertiary magmatites of central and eastern Serbia and their metallogeny.“ *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* 58, Str. 165-181.
58. **Kaufmann, R. S. (1999)** "Fluorine." In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
59. **Koraćević, D., Bjelaković, G., Đorđević, V., Nikolić, J., Pavlović, D. i Kocić, G. (2003)** *Biohemija*. Beograd: Savremena administracija.
60. **Крайнов, С. Р. (1973)** *Геохимия редких элементов в подземных водах*. Москва: Издательство Недра.
61. **Kruskal, W. H. and Wallis, W. A. (1952)** "Use of ranks in one-criterion variance analysis." *Journal of American Statistical Association* 47, Pp. 583-621.
62. **Kunasz, I. A. (1994)** "Lithium resources." In: *Industrial Minerals and Rocks*, by D. D. Carr, Littleton, Colorado: Society of Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Pp. 631-642.
63. **Lambert, J. (1983)** "Lithium content in the grassland vegetation." *Proceedings 4. Spurenelement Symposium*. Jena: VEB Kongressdruck, Pp. 32-38.
64. **Langmuir, D. (1997)** *Aqueous Environmental Geochemistry*. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
65. **Лурье, Ю. Ю. (1965)** *Справочник по аналитической химии*. Москва: Химия.
66. **Massart, D. L. and Kaufman, L. (1983)** *The Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis*. New York: Wiley.

67. **Matthess, G. (1982)** *The Properties of Groundwater*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
68. **McGee, K. A., Doukas, M. P., Kessler, R. and Gerlach, T. M. (1997)** "U.S. Geological Survey Open-File Report 97-262." *Impacts of Volcanic Gases on Climate, the Environment, and People*. U.S. Geological Survey. <http://pubs.usgs.gov/openfile/of97-262/of97-262.html>.
69. **Mittlefehldt, D. W. (1999)** "Potassium." In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
70. **Munteanu, C., Zamfirescu, G., Munteanu, D. and Cinteza, D. (2006)** "Glial effects of the lithium mineral water Maria from Malnas-Bai." *Maedica - A Journal of Clinical Medicine* 1, No. 4, Pp. 20-28.
71. **Murdock, L. and Wells, K. (1973)** "Potassium in Kentucky Soils." *The University of Kentucky, College of Agriculture: Online Publications*. <http://www.ca.uky.edu/agc/pubs/agr/agr11/agr11.htm>.
72. **Murray, J. J. (1986)** *Appropriate Use of Fluorides for Human Health*. Geneva: World Health Organization.
73. **Nešić, S. M., Marinković, S. R. i Kostić-Pulek, A. B. (2001)** *Opšta i neorganska hemija*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
74. **Osborne, J. W. (2010)** "Improving your data transformations: Applying the Box-Cox transformation." *Practical Assessment, Research & Evaluation* 15, No. 12, Pp. 1-9.
75. **Овчинников, А. М. (1963)** *Минеральные воды*. Москва: Госгеолтехиздат.
76. **Oyebog, S. A., Ako, A. A., Nkeng, G. E. and Suh, E. C. (2012)** "Hydrogeochemical characteristics of some Cameroon bottled waters, investigated by multivariate statistical analyses." *Journal of Geochemical Exploration* 112, Pp. 118-130.
77. **Papić, P. i Stojković, J. (2012)** „Primena multivarijantne statističke analize u hidrogeohemiji.“ *Zbornik radova XIV srpskog simpozijuma o hidrogeologiji*, Beograd: Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Str. 483-487.
78. **Papić, P., Đoković, I., Stojković, J., Jović, V., Marinković, G. i Nikić, Z. (2012)** "The impact of geology on the migration of fluorides in mineral waters of the Bukulja and Brajkovac pluton area, Serbia." *Geološki anali Balkanskoga poluostrva* 73, Str. 109-116.
79. **Papić, P. (1993)** *Migracija fluora u mineralnim vodama Srbije, magistarska teza*. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet.
80. **Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (1999)** *User's Guide to PHREEQC (Version 2)*. Denver, Colorado: U.S. Geological Survey.
81. **Pavlović, Z., Marković, B., Atin, B., Dolić, D., Gagić, N., Marković, O., Dimitrijević, M. i Vuković, M. (1980)** *Osnovna geološka karta, 1:100.000, list Smederevo, L 34-126*. Beograd: Savezni geološki zavod.

82. **Pavlović, Z. (1980)** *Tumač za Osnovnu geološku kartu 1:100.000, list Smederevo, L 34 - 126*. Beograd: Savezni geološki zavod.
83. **Перельман, А. И. (1972)** *Геохимия элементов в зоне гипергенеза*. Москва: Издательство Недра.
84. **Petković, K. (1981)** *Geologija Srbije: III-1, Magmatizam*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
85. **Petković, K. (1977)** *Geologija Srbije: III-2, Metamorfizam*. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet.
86. **Petrović, T. M., Zlokolica-Mandić, M., Veljković, N., Papić, P. J., Poznanović, M. M., Stojković, J. S. i Magazinović, S. M. (2012)** „Makro- i mikroelementi u flaširanim vodama i vodama iz javnih vodovoda u Srbiji.“ *Hemijska industrija*, Str. 107-122.
87. **Piper, A. M. (1944)** “A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses.” *Trans Am Geophys Union* 25, Pp. 914-923.
88. **Pokrajac, S. i Arsenijević, M. (1978)** „Geochemijske osobine mineralnih voda okoline Lazarevca (Srbija).“ *Radovi Geoinstituta sveska* 12, Str. 295-313.
89. **Посохов, Е. В. (1985)** *Ионный состав природных вод: генезис и эволюция*. Ленинград: Гидрометеиздат.
90. **Посохов, Е. В. (1975)** *Общая гидрогеохимия*. Ленинград: Недра.
91. **Protić, D. (1995)** *Mineralne i termalne vode Srbije*. Beograd: Geoinstitut.
92. **Rafique, T., Naseem, S., Usmani, T. H., Bashir, E., Khan, F. A. and Bhangar, M. I. (2009)** “Geochemical factors controlling the occurrence of high fluoride groundwater in the Nagar Parkar area, Sindh, Pakistan.” *Journal of Hazardous Materials* 171, No. 1-3, Elsevier, Pp. 424-430.
93. **Rankama, K. and Sahama, Th.G. (1950)** *Geochemistry*. Chicago, USA: The University of Chicago Press.
94. **Reimann, C. and Birke, M. (2010)** *Geochemistry of European Bottled Water*. Stuttgart: Borntraeger Science Publishers.
95. **Sakia, R.M. (1992)** “The Box-Cox transformation technique: A review.” *The statistician* 41, Pp. 169-178.
96. **Salifu, A., Petruševski, B., Ghebremichael, K., Buamah, R. and Amy, G. (2011)** “Fluoride occurrence in groundwater in the Northern region of Ghana.” *Proceedings from IWA Specialist Groundwater Conference*. Belgrade: The Jaroslav Černi Institute for the Development of Water Resources, Pp. 267-275.
97. **Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A. and De Vivo, B. (2005)** *Geochemical Atlas of Europe, Part I*. Espoo: Geological Survey of Finland.
98. **Scheer, J. F. (1997)** “Silica: Health and beauty from nature.” *Better Nutrition* 59, No. 12, Pp. 38.
99. **Scheffé, H. (1959)** *The Analysis of Variance*. New York: John Wiley & Sons.
100. **Schrauzer, G. N. (2002)** “Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality.” *Journal of the American College of Nutrition* 21, No. 1, Pp. 14-21.

101. **Schrauzer, G. N. and Klippel, K. F. (1991)** *Lithium in Biology and Medicine*. Weinheim: VCH Verlag.
102. **Simmons, C. E. (1999)** “Strontium: element and geochemistry.” In: *Encyclopedia of Geochemistry*, by Clare P. Marshall and Rhodes W. Fairbridge. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
103. **Službeni list SCG (2005)** „Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu. “, br. 53/2005.
104. **Službeni list SRJ (1998, 1999)** „Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće.“ br. 42/98 i 44/99.
105. **Sneath, P. H. A. and Sokal, R. R. (1973)** *Numerical taxonomy- the principles and practice of numerical classification*. San Francisco: Freeman, W.H.
106. **Солодов, Н. А., Балашов, Л. С. и Кременецкий, А. А. (1980)** *Геохимия лития, рубидия и цезия*. Москва: Недра.
107. **Stojković, J. S., Marinković, G. H., Papić, P. J., Milivojević, M. G., Todorović, M. M. and Ćuk, M. D. (2013)** “The analysis of the geothermal energy capacity for power generation in Serbia.” *Thermal Science*, online first.
108. **Suvedha, M., Gurugnanam, B., Suganya, M. and Vasudevan, S. (2009)** “Multivariate Statistical Analysis of Geochemical Data of Groundwater in Veeranam Catchment Area, Tamil Nadu.” *Journal Geological Society of India* 74, Pp. 573-578.
109. **The Commission of the European Communities (2003)** *Commission Directive 2003/40/EC*. Official Journal of the European Union.
110. **The Council of the European Union (1998)** *Council Directive 98/83/EC*. Official Journal of the European Communities.
111. **USNRC (1993)** *Health Effects of Ingested Fluoride*. US National Research Council, Washington D.C.: National Academy Press.
112. **Ward, D. (2004)** “WorldHealth.net: News Library.” *WorldHealth.net*. May 5, 2004.
http://www.worldhealth.net/news/strontium_breakthrough_against_osteoporosis.
113. **Ward, J. H. (1963)** “Hierarchical grouping to optimize an objective function.” *J Am Stat Assoc* 69, Pp. 236–244.
114. **Weinthal, E., Parag, Y., Vengosh, A., Muti, A. and Kloppmann, W. (2005)** “The EU Drinking Water Directive: The Boron Standard and Scientific Uncertainty.” *European Environment*, Pp. 1-12.
115. **Whitfield, P.S., Le Page, Y., Grice, J.D., Stanley, C.J., Jones, G.C., Rumsey, M.S., Blake, C., Roberts, A.C., Stirling, J.A. and Carpenter, G.J. (2007)** “LiNaSiB₃O₇(OH) – novel structure of the new borosilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data.” *Acta Crystallographica, Section B*, Pp. 396-401.
116. **WHO (2011)** *Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth Edition*. WHO Press, World Health Organization.
117. **WHO (2003)** *Boron in Drinking-water*. Geneva: World Health Organization.

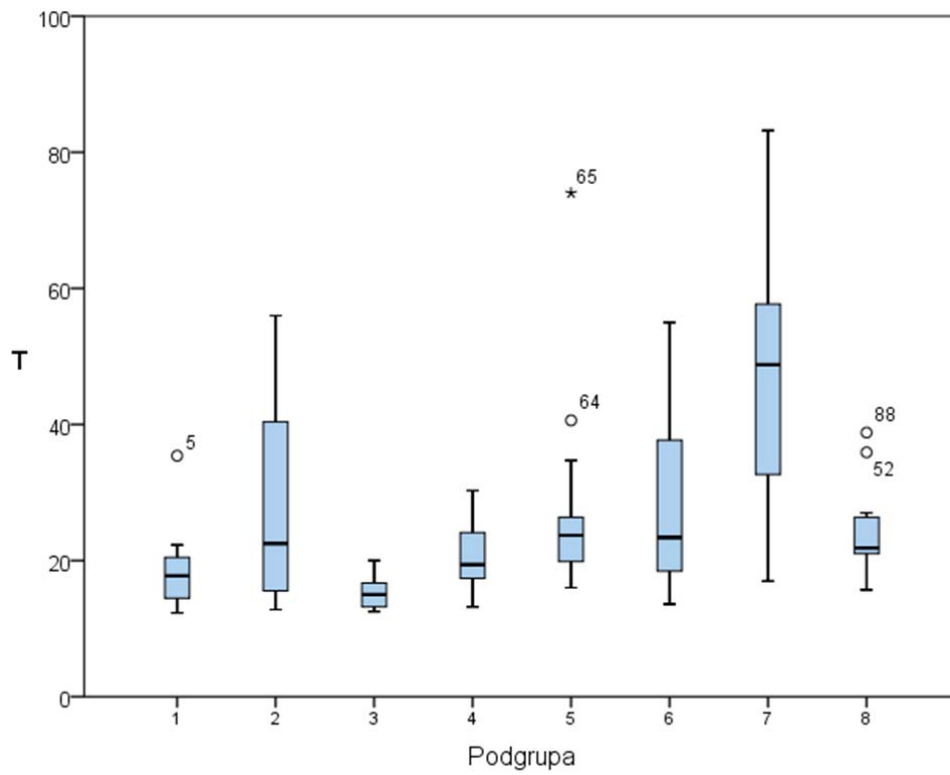
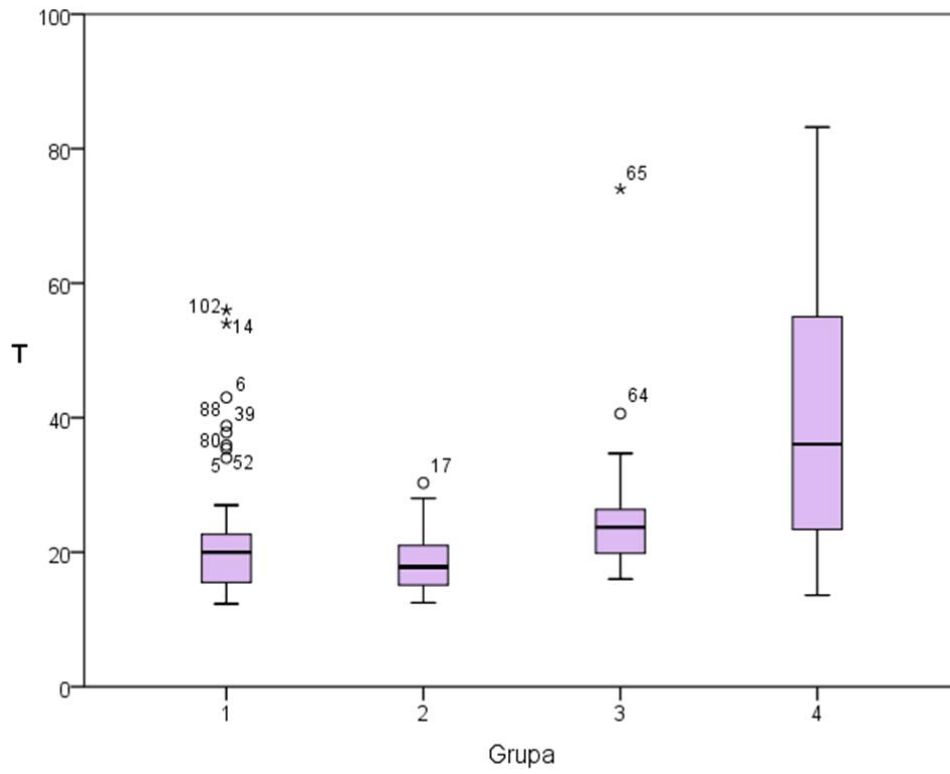
118. **WHO (1984)** *Fluorine and Fluorides (Environmental Health Criteria 36)*. Geneva: World Health Organization.
119. **Yidana, S. M., Ophori, D. and Banoeng-Yakubo, B. (2008)** “Hydrochemical evaluation of the Voltaian system - The Afram Plains area, Ghana.” *Journal of Environmental Management* 88, Pp. 697-707.

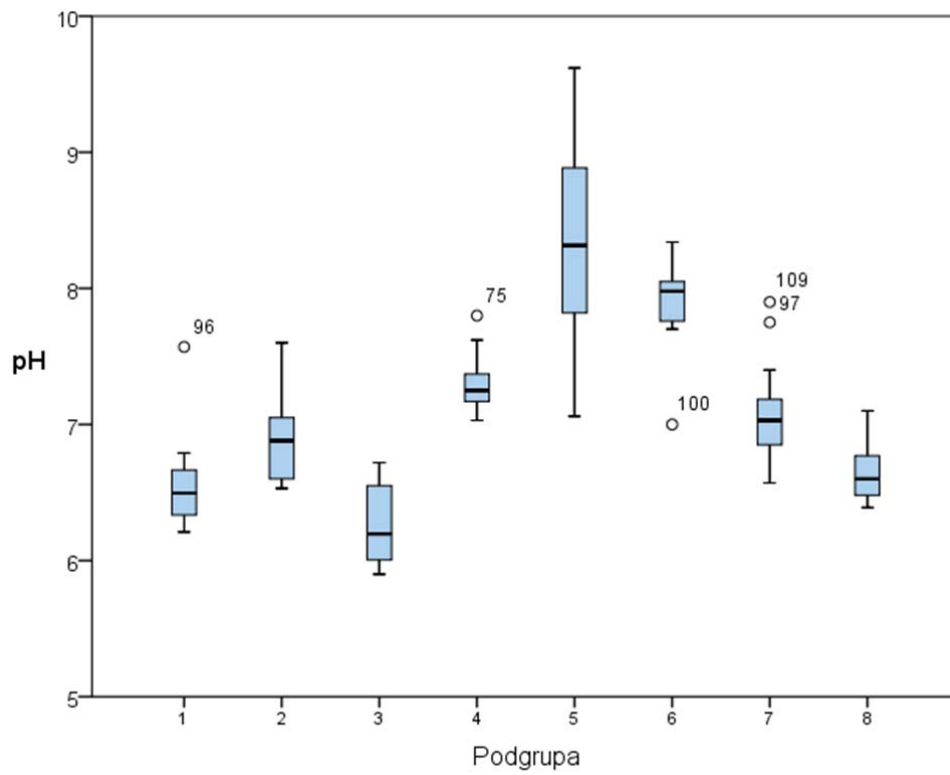
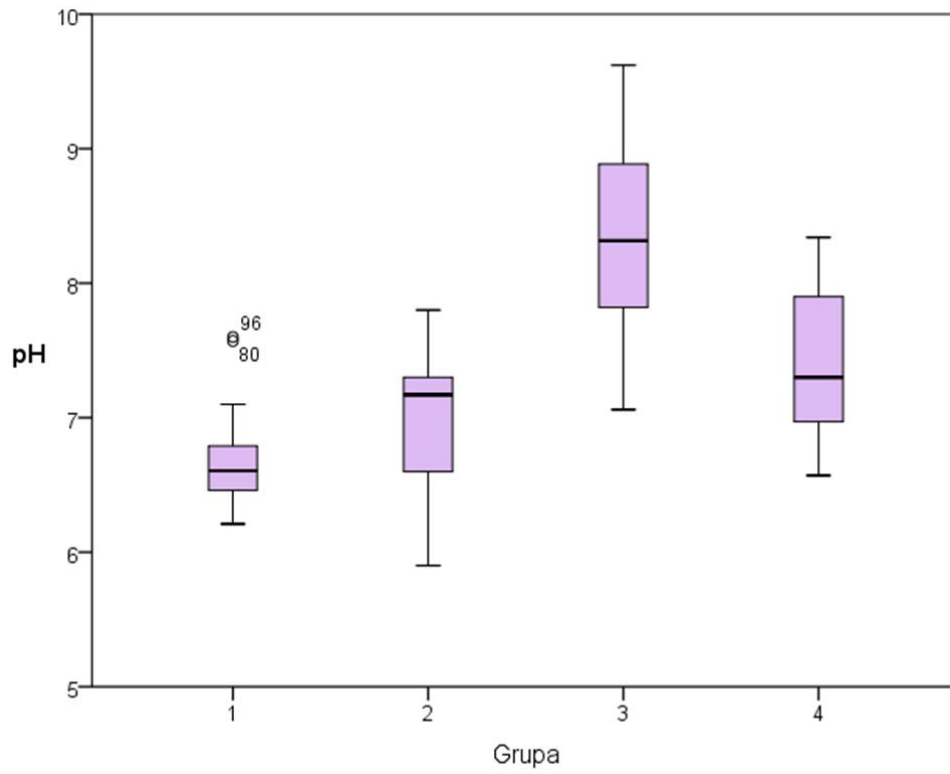
**PRILOG 1 – Nazivi ispitivanih pojava
mineralnih voda**

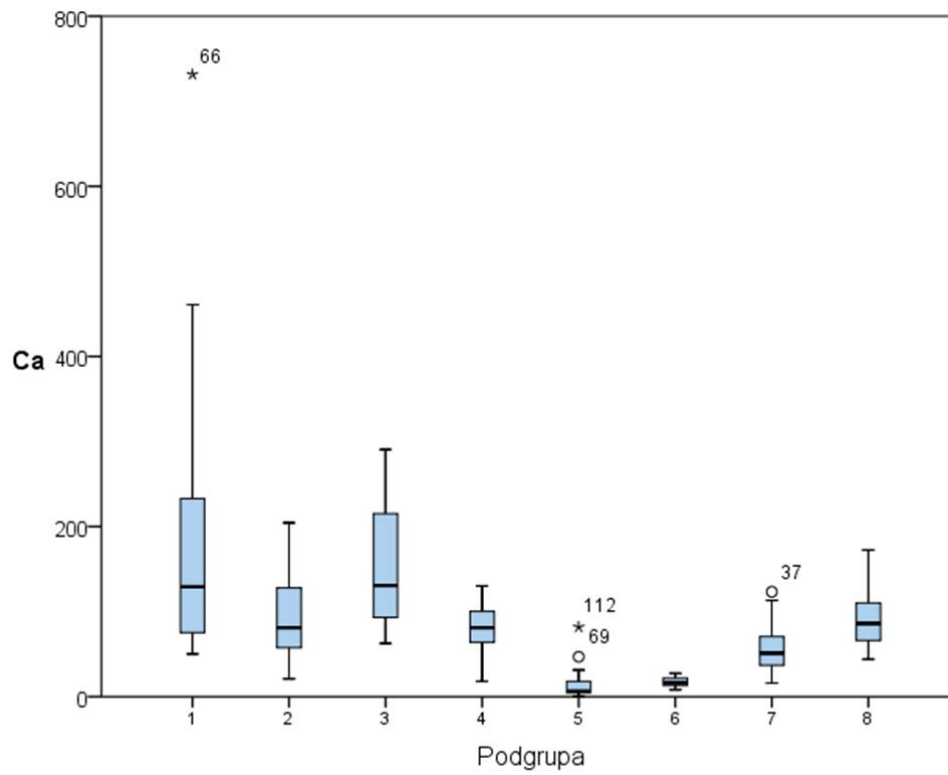
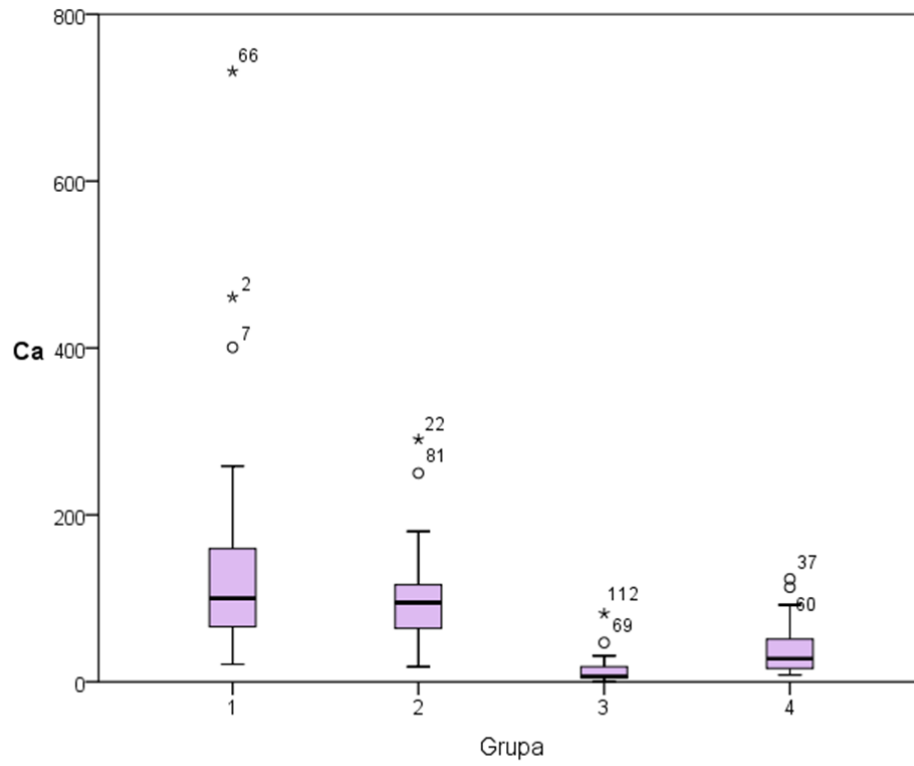
Redni broj	Naziv pojave	Redni broj	Naziv pojave
1	Prokića izvor, Darosava	42	Deževa
2	Kruševica	43	Viča
3	Rudovci	44	Kotraža
4	Trbušnica	45	Ivanjica
5	Bukovička banja (park) 1	46	Prilički kiseljak
6	Selters, Mladenovac	47	Sijarinska Banja – Raj
7	Brajkovac	48	Sijarinska Banja – Spas
8	Čibutkovica	49	Sijarinska Banja – bušotina
9	Banja Vrujci	50	Sijarinska Banja – Snežnik
10	Palanački kiseljak (hladna)	51	Sijarinska Banja – Kiseljak
11	Vodički kiseljak	52	Sijarinska Banja – Jablanica
12	Cerovac	53	Tulare (kaptaza)
13	Prugovo	54	Planinica
14	Palanački kiseljak (topla)	55	Žunjića voda, Požega
15	Svračkovci	56	Negrišori
16	Mlakovac	57	Suva česma
17	Gornja Trepča	58	Vička Banja
18	Slatinska Banja 1	59	Kuršumlijska Banja
19	Sirčanska Banja	60	Lukovska Banja
20	Vitanovac	61	Magovo
21	Banja Voljavča	62	Sudimlja
22	Miraševac	63	Brus (Graševačka reka)
23	Kulinska Banja 1	64	Jošanička Banja (kupatilo)
24	Lomnički kiseljak	65	Jošanička Banja (bušotina)
25	Slana bara (Žarevci, V. Kupci)	66	Oglađenovac
26	Žabare	67	Gornje Crniljevo
27	Čitluk	68	Perina Banja
28	Crnisava	69	Izvor Stubljina, Radovašnica
29	Debre	70	Slanača, Bela reka
30	Bogatić	71	Kisela voda, Bela reka
31	Novopazarska Banja	72	Cerska slatina
32	Božinjevac	73	Radaljska Banja
33	Partizanska česma	74	Arandelovac
34	Ljiljance	75	Obrenovac Banja 1
35	Toplac	76	Banja Voljavča
36	Vranjska Banja	77	„Vujić Voda“, Petnica
37	Banja Koviljača	78	Vrnjačka Banja
38	Banja Badanja	79	Vrnjačko vrelo
39	Rajčinovića Banja (topla)	80	Obrenovac Banja 2
40	Rajčinovića Banja (hladna)	81	Neresnica
41	Slatinski kiseljak	82	Bukovička banja (park) 2

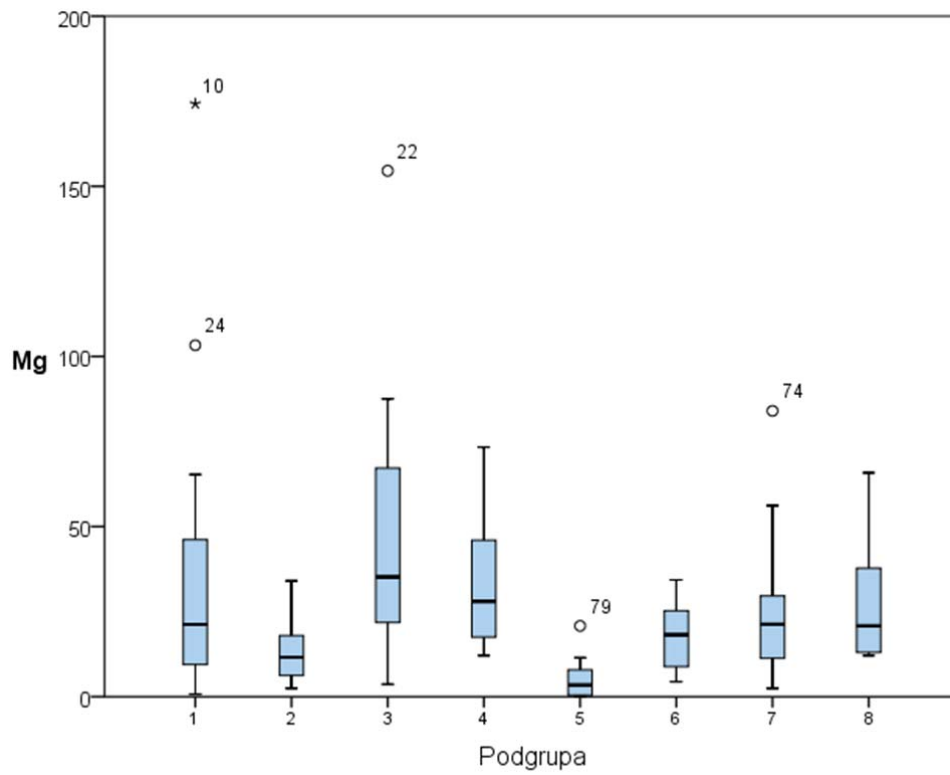
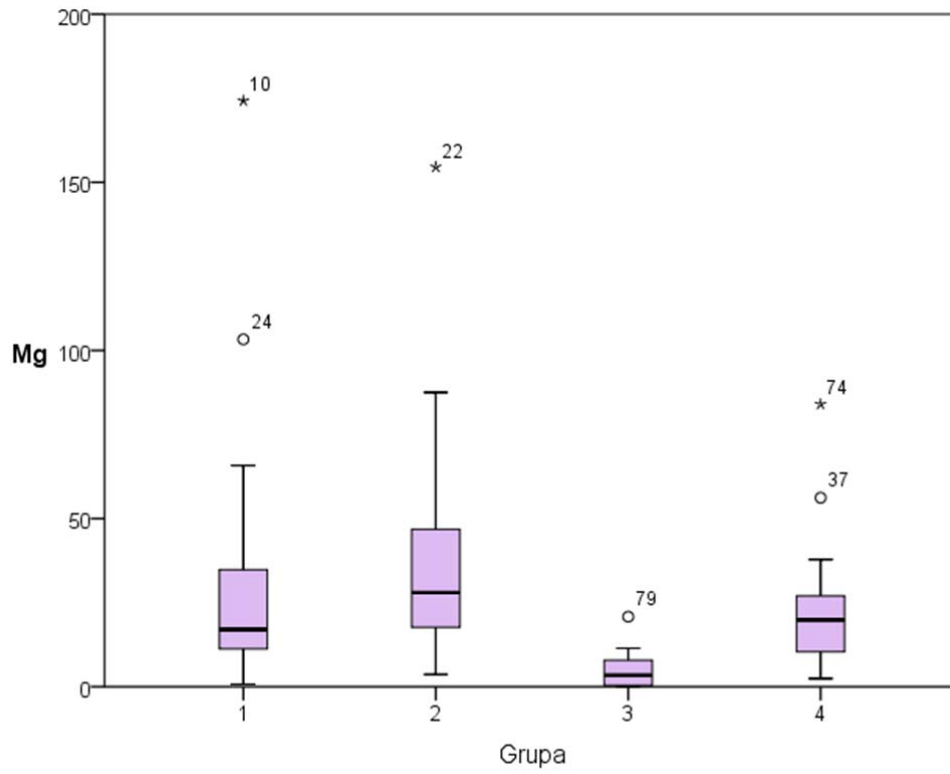
Redni broj	Naziv pojave	Redni broj	Naziv pojave
83	Heba - plitki bunar	97	Vrdnik
84	Heba - duboki bunar	98	Bački Petrovac
85	Prolom Banja	99	Temerin
86	Sisevac	100	Bečej
87	Tulare (hladna)	101	Banja Junaković
88	Tulare (topla)	102	Bezdan Banja
89	Savinac	103	Palić
90	Negrišori	104	Banja Rusanda
91	Banjska	105	Krajčinovići
92	Slatinska Banja 2	106	Sumrakovac
93	Kulinska Banja 2	107	Nikolićevo
94	Velika Vrbnica	108	Šarbanovac
95	Pločnik	109	Gamzigrad
96	Slankamen	110	Brestovačka Banja

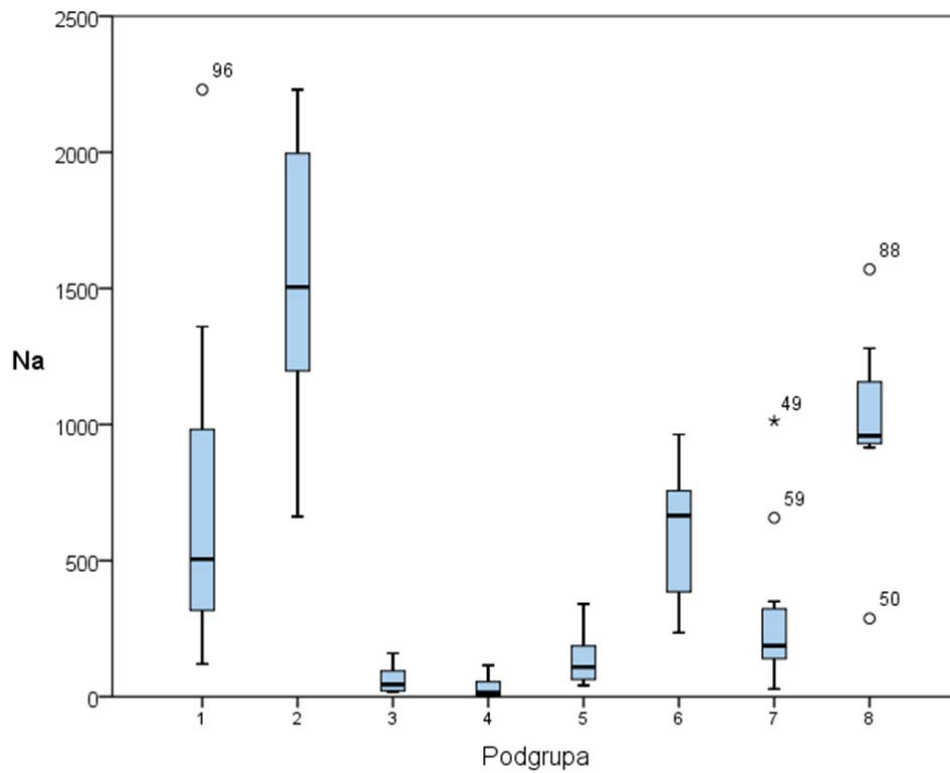
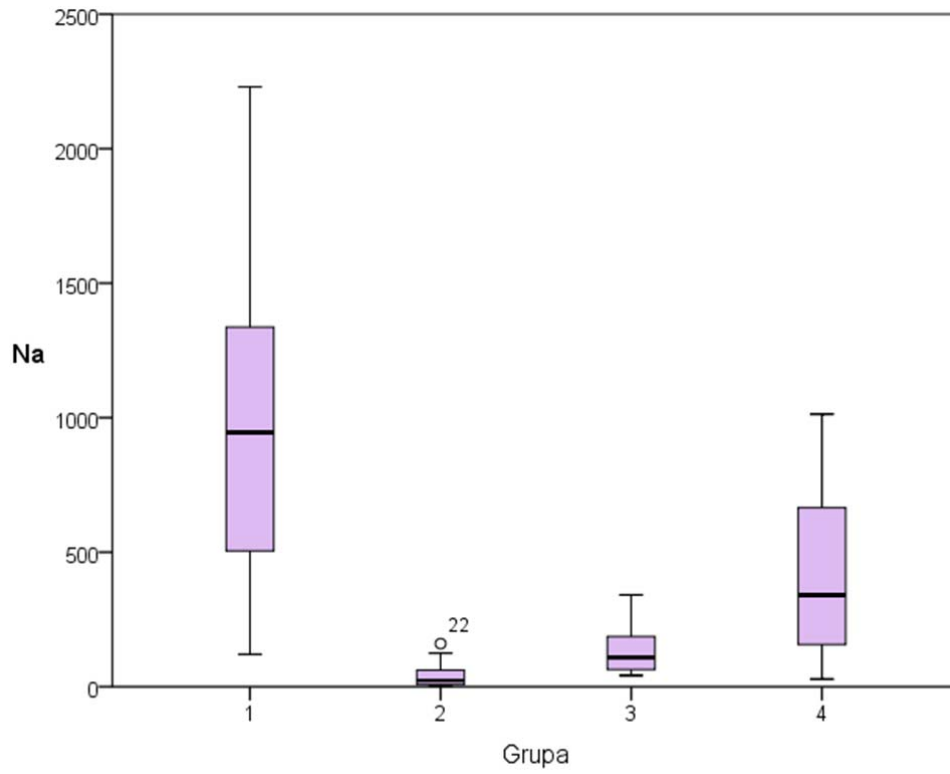
PRILOG 2 – Box-plot dijagrami analiziranih varijabli

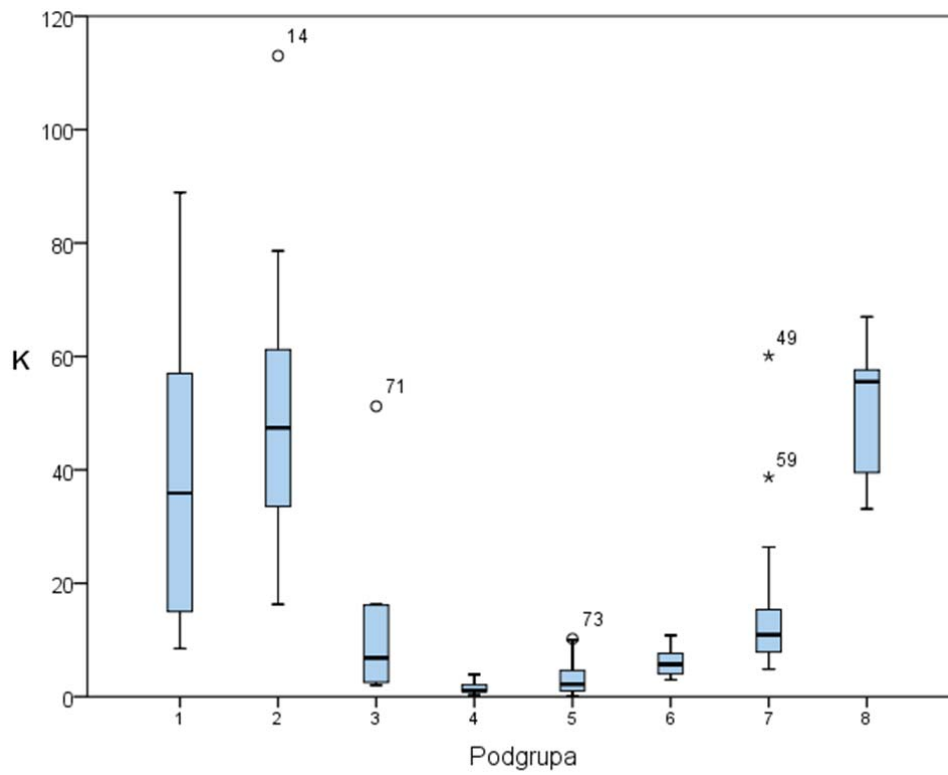
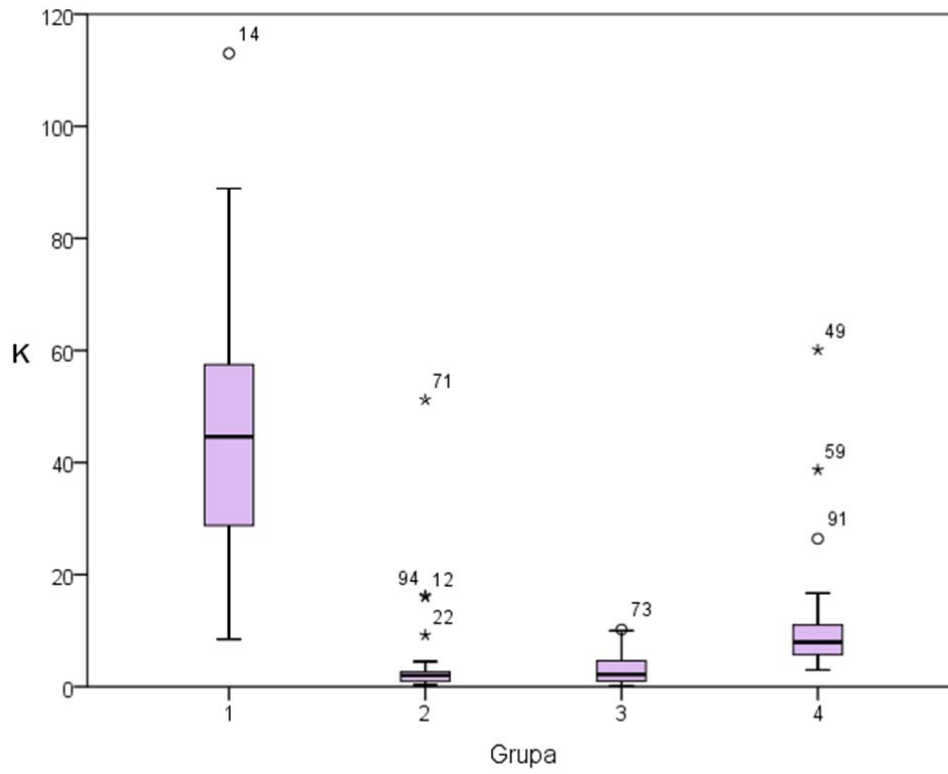


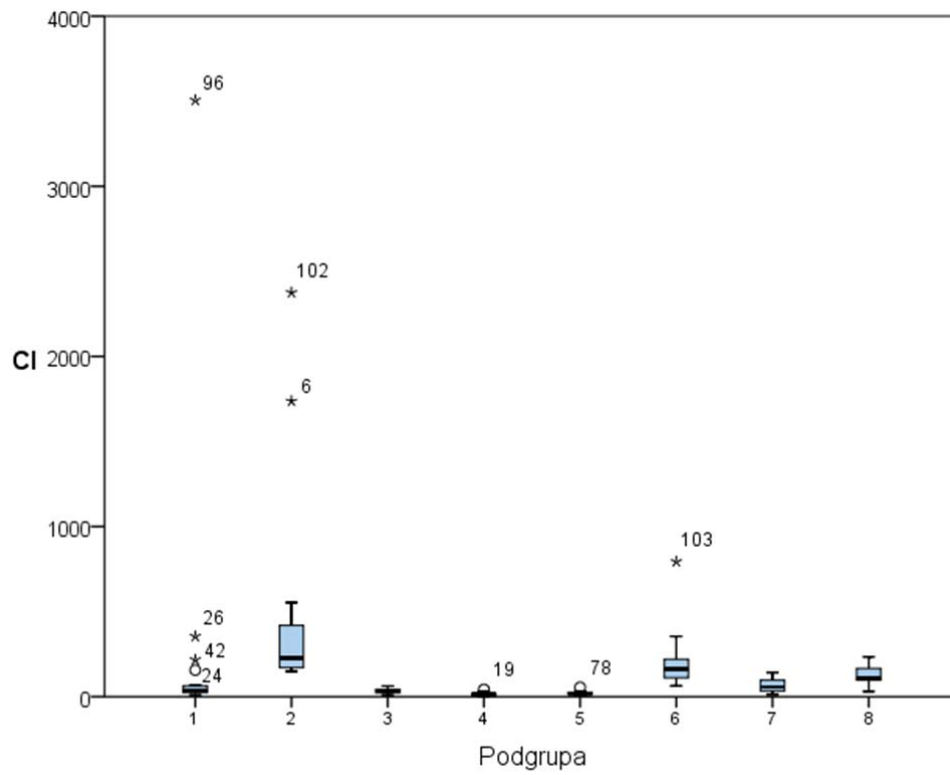
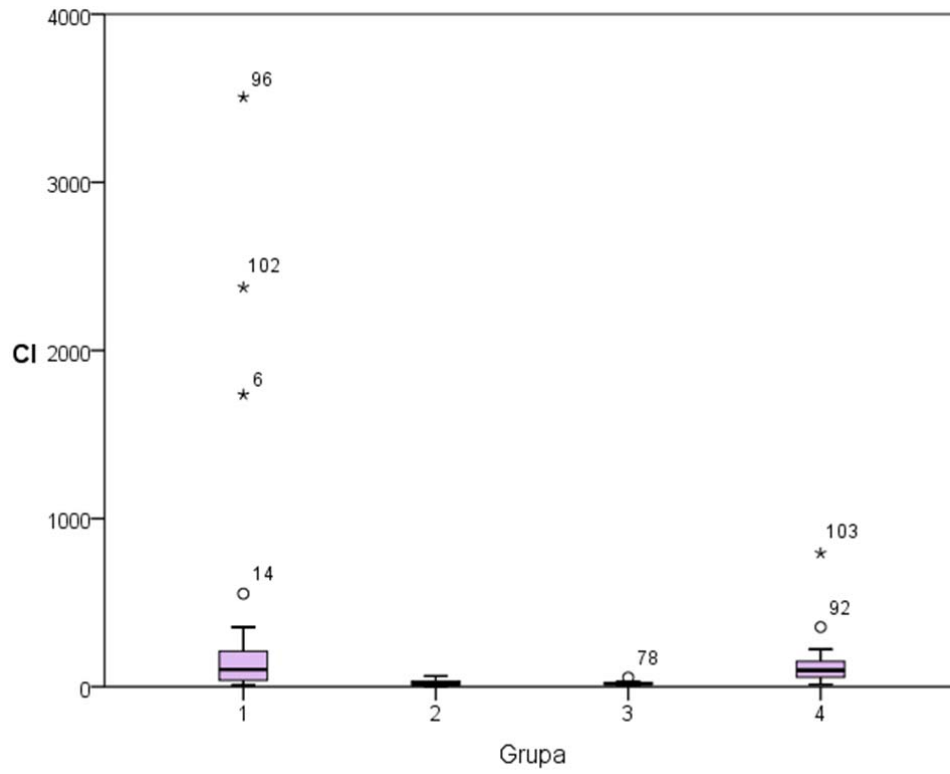


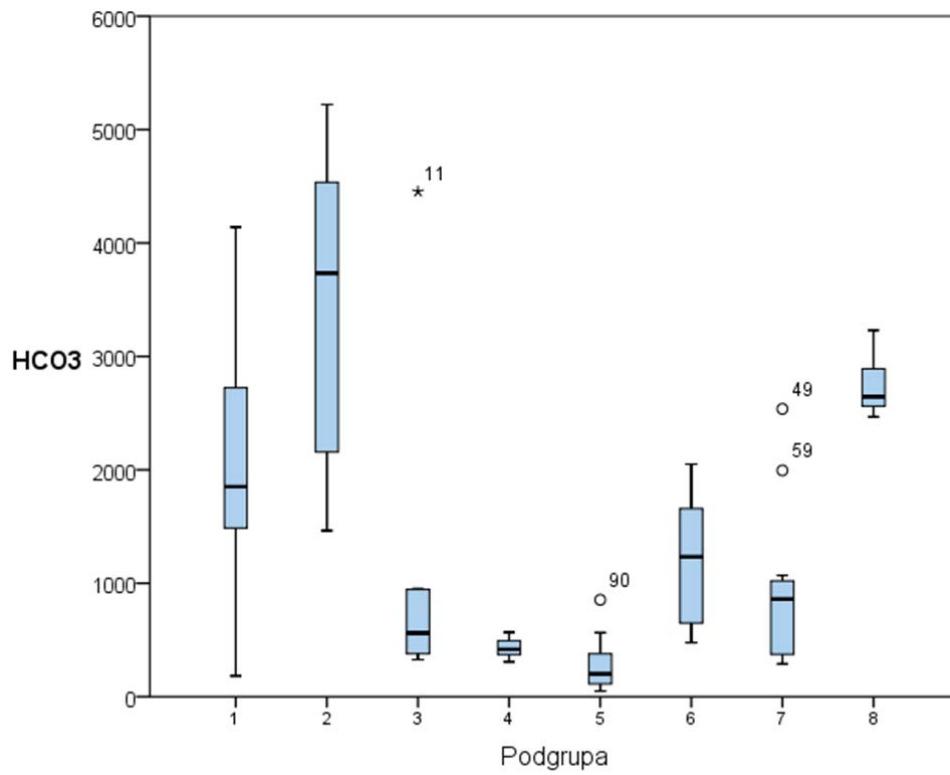
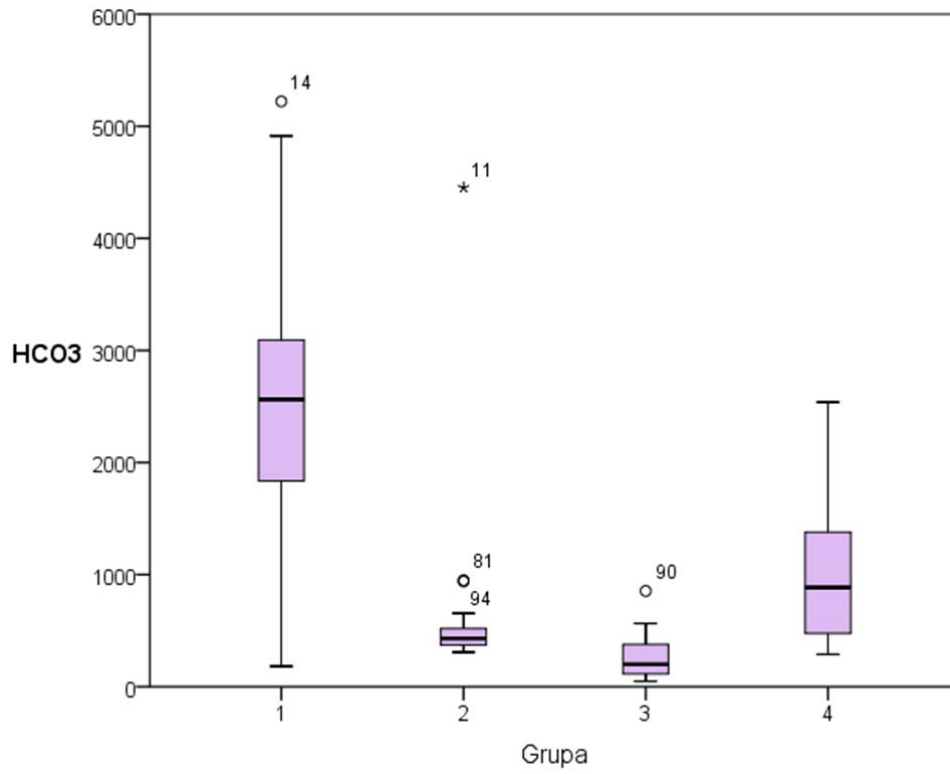


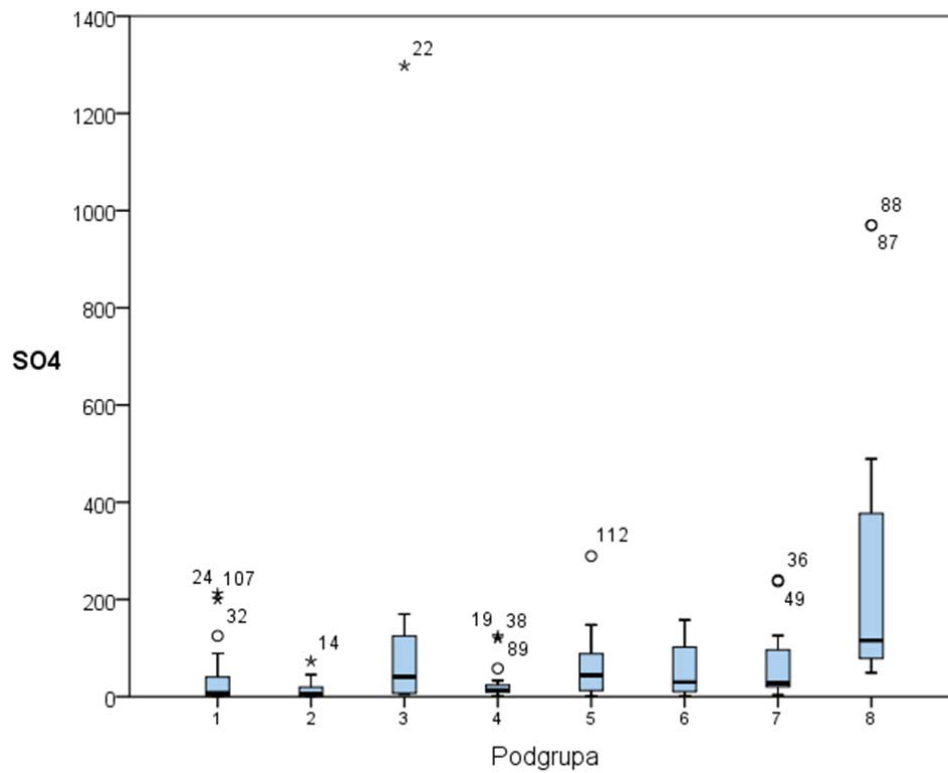
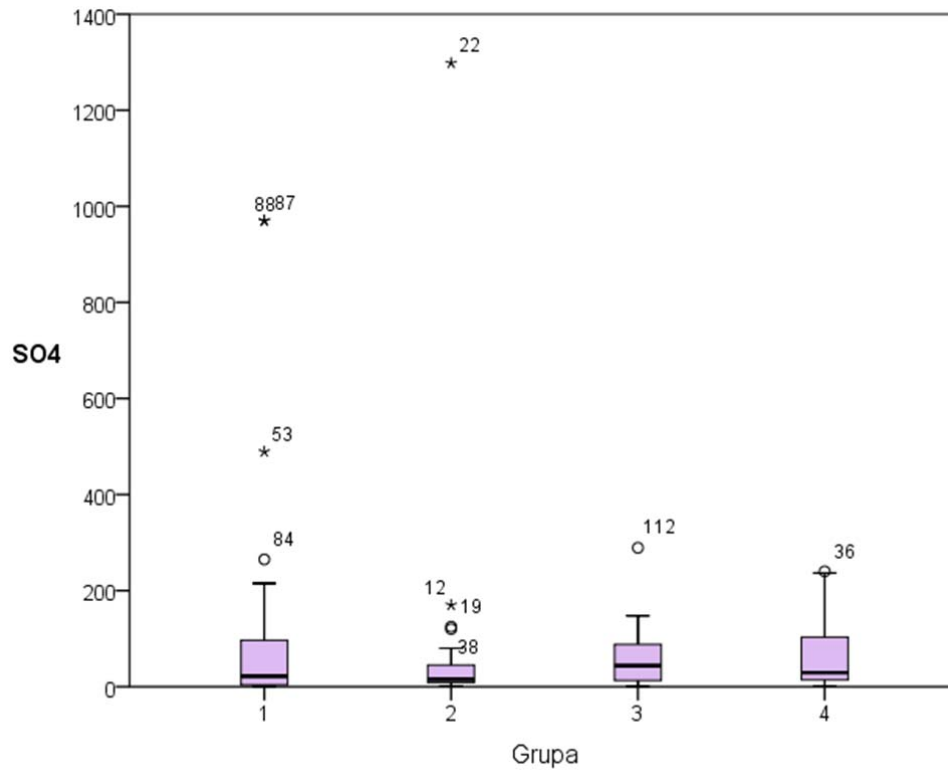


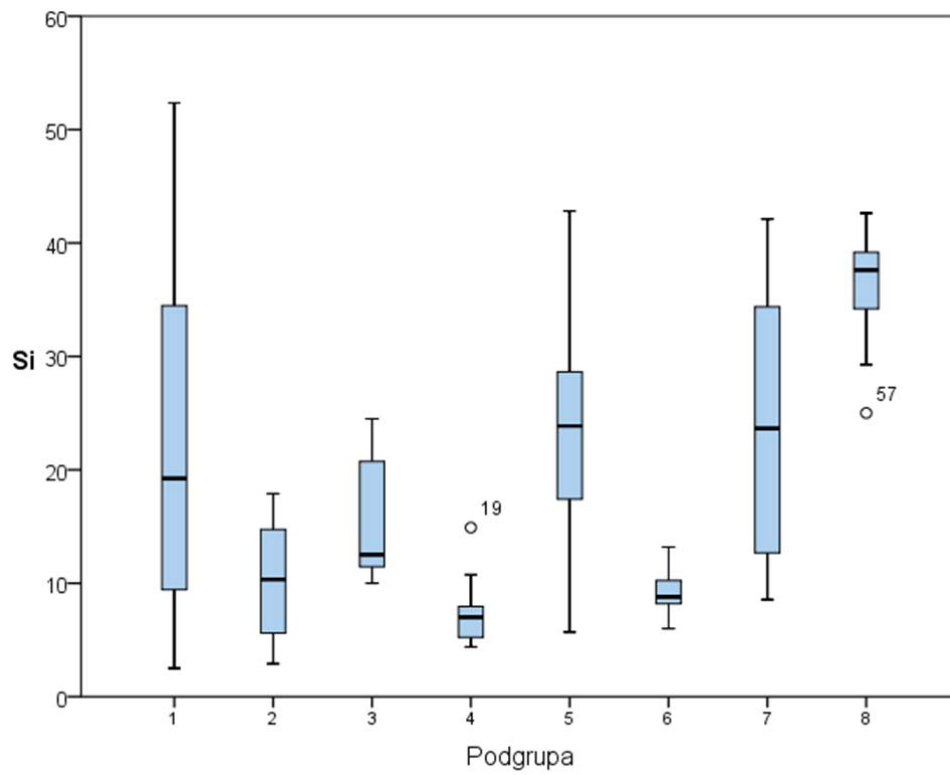
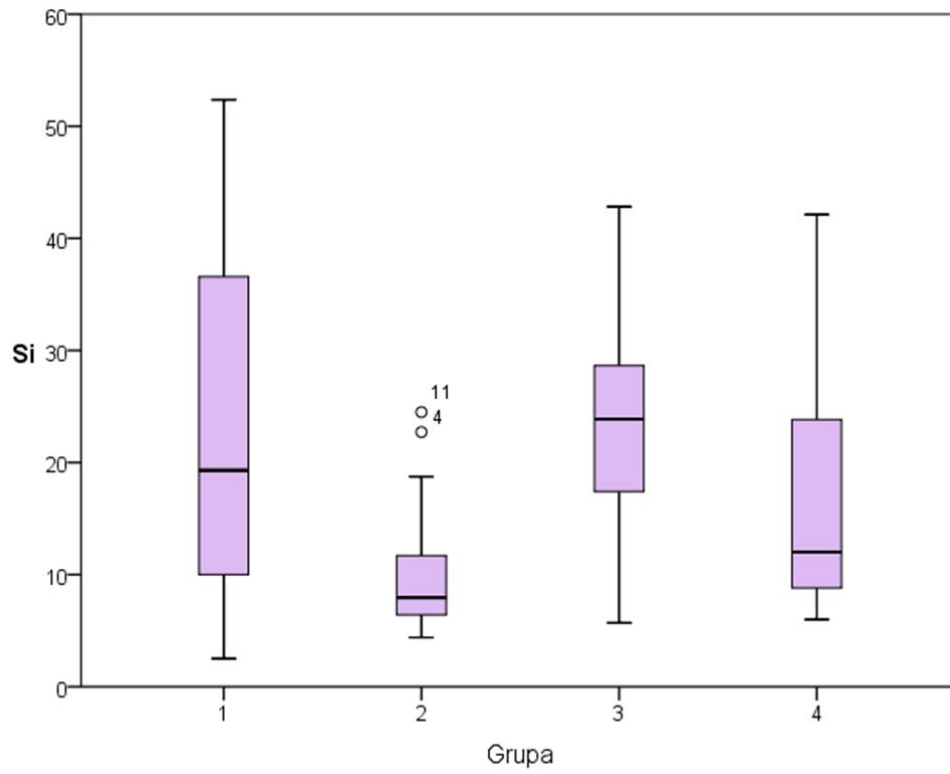


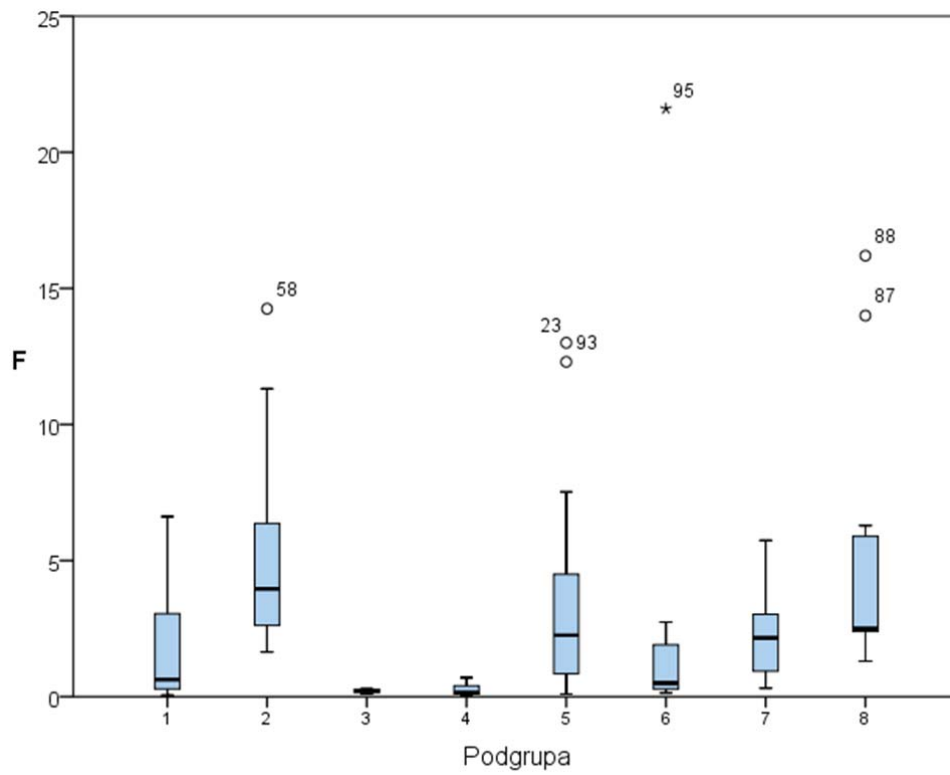
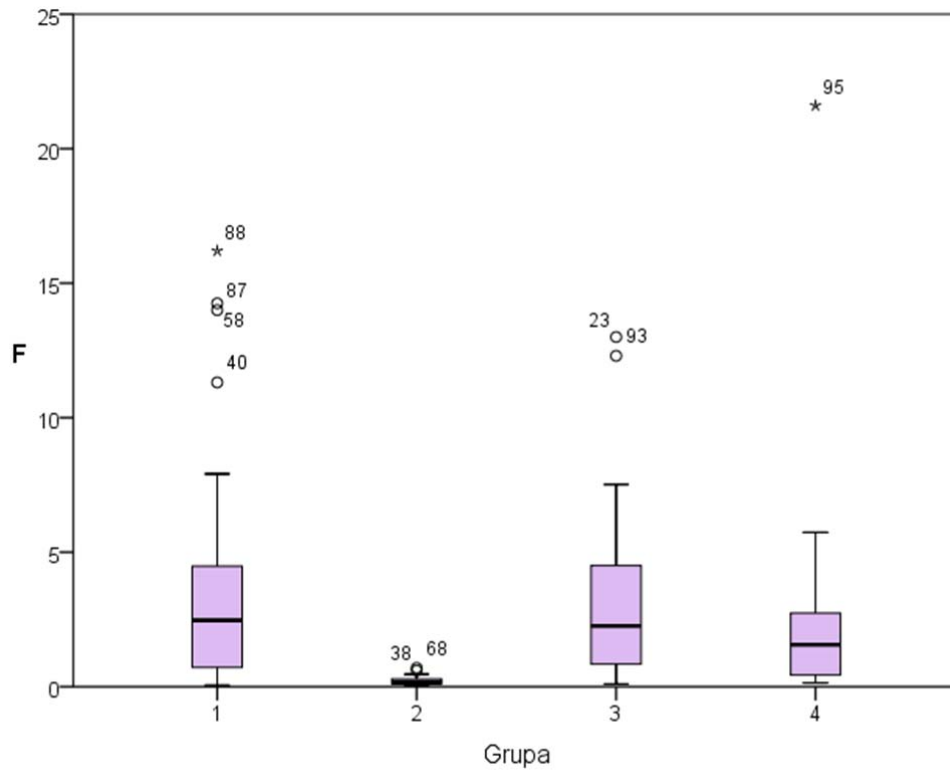


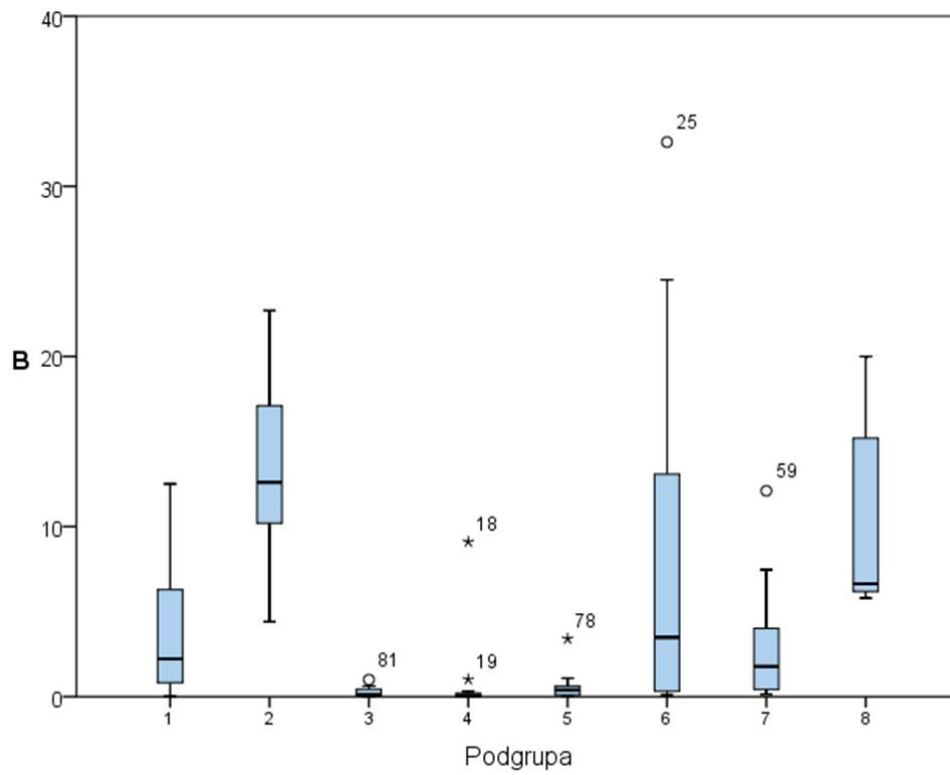
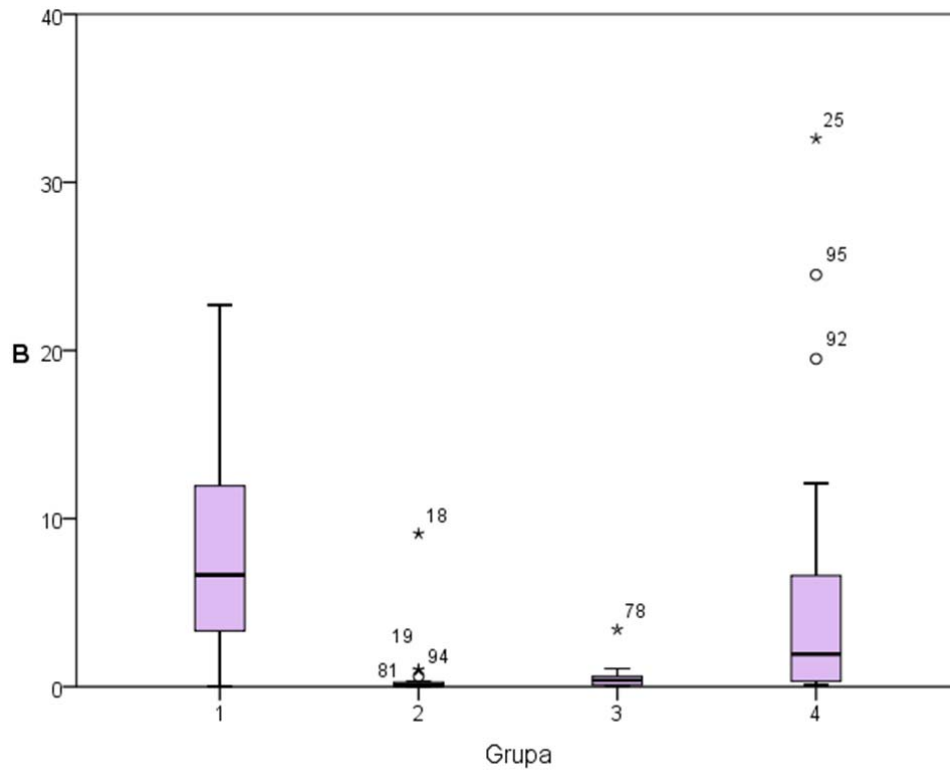


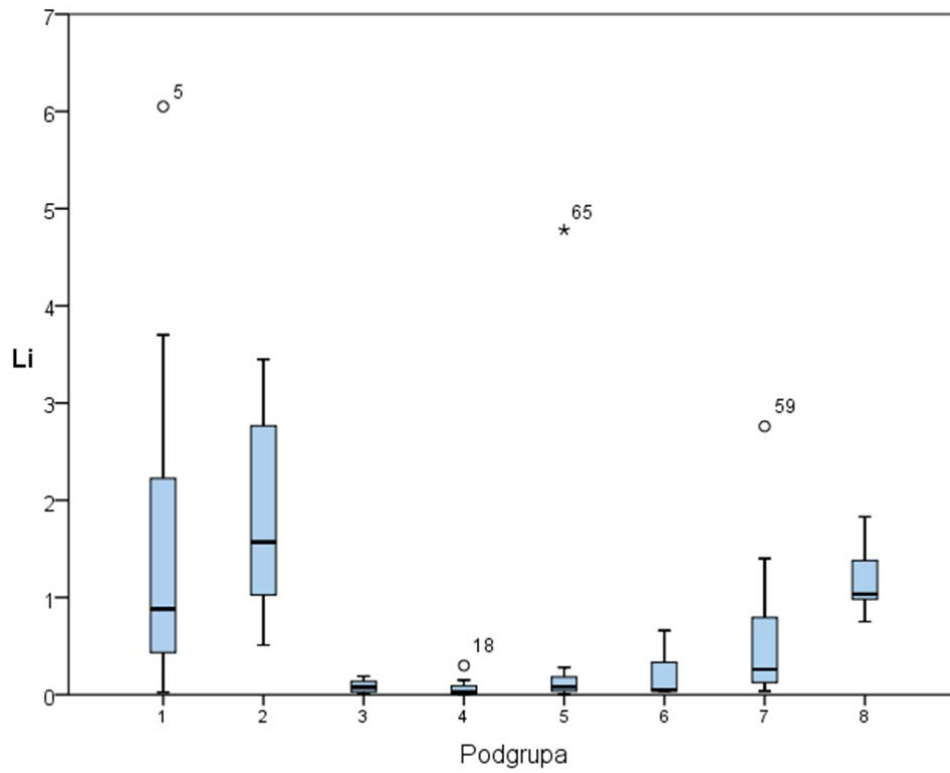
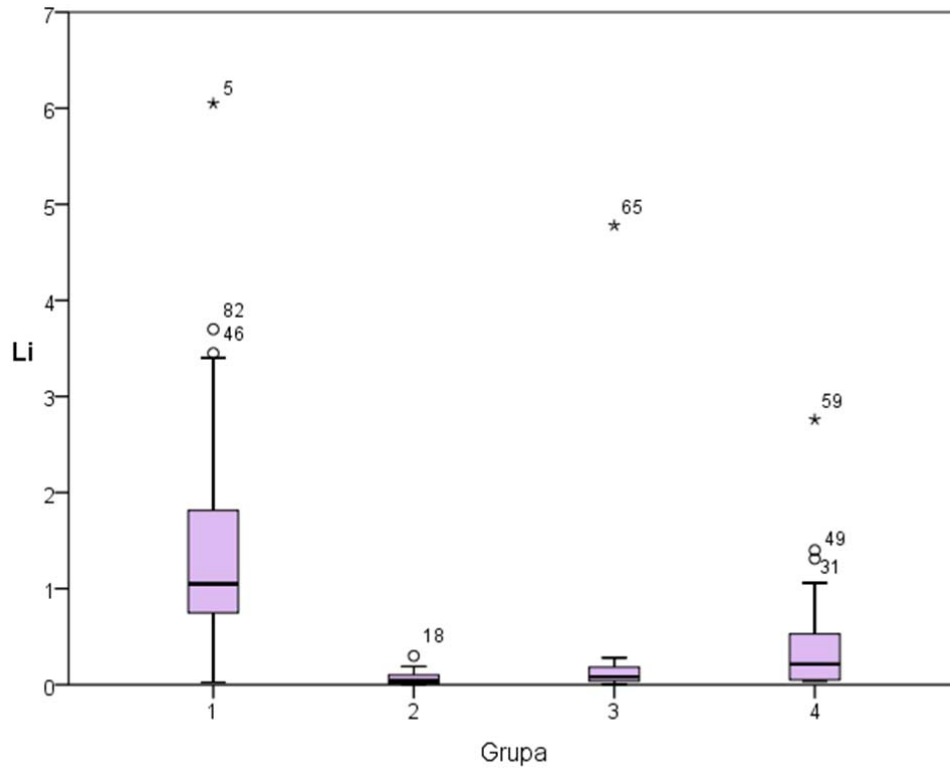


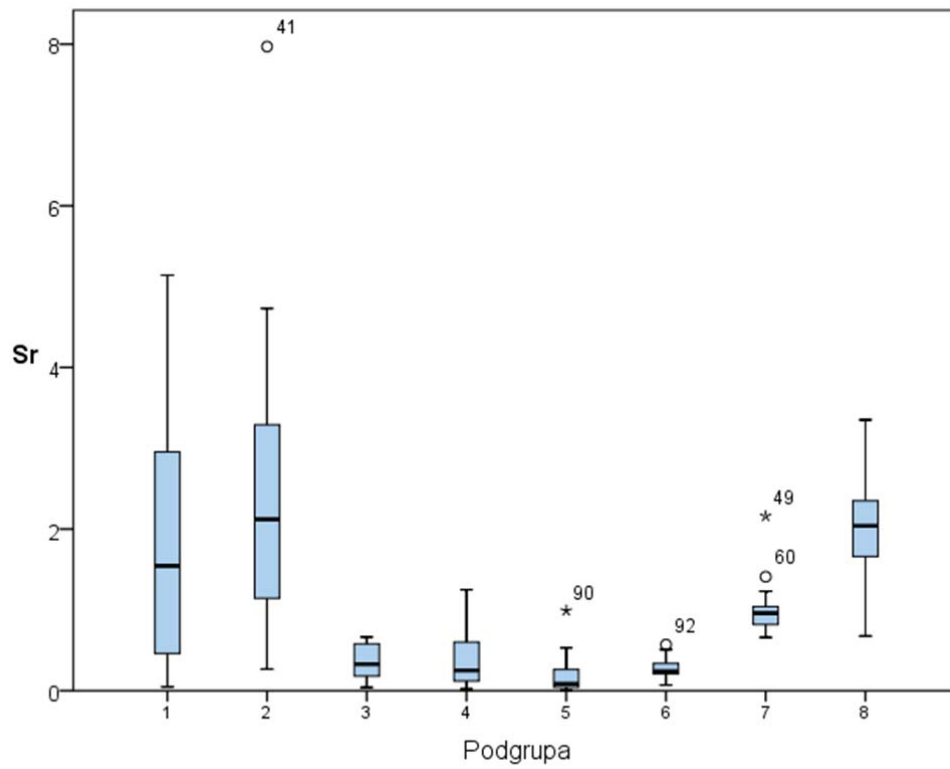
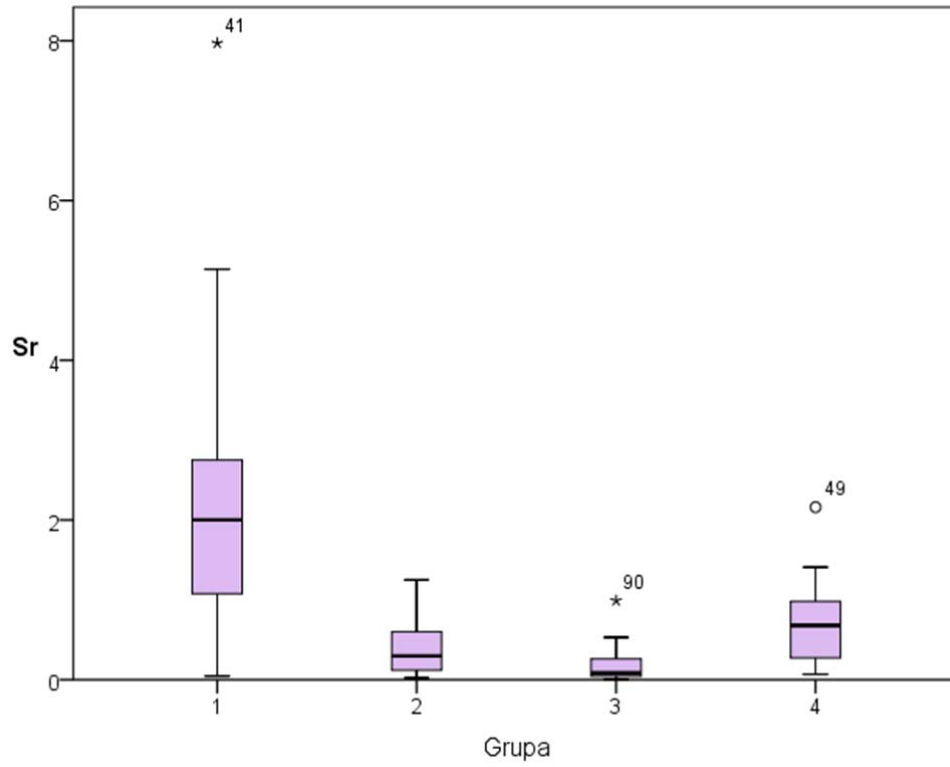












BIOGRAFIJA AUTORA

Jana S. Stojković rođena je 26.4.1983. godine u Beogradu. Diplomirala je u septembru 2007. godine, na Smeru za hidrogeologiju, na Rudarsko-geološkom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, sa prosečnom ocenom 9,57. Odmah zatim upisala je doktorske studije na katedri za hidrohemiju, na istom fakultetu. Kao student-doktorand i stipendista Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, učestvovala je na više projekata tog ministarstva, kao i na projektima Ministarstva životne sredine i prostornog planiranja. Od januara 2011. godine zaposlena je kao istraživač na Departmanu za hidrogeologiju, Rudarsko-geološkog fakulteta, a u naučno zvanje istraživač-saradnik izabrana je u aprilu 2012. godine.

Autor i koautor je pet naučnih radova, objavljenih u domaćim i stranim časopisima, od čega tri sa *SCI* liste, kao i preko deset saopštenja sa međunarodnih skupova i skupova nacionalnog značaja.

Dobitnica je više nagrada i priznanja. Proglašena je za najboljeg studenta generacije Rudarsko-geološkog fakulteta koji je diplomirao u školskoj 2006/2007. godini. Od strane Udruženja univerzitetskih profesora i naučnika Srbije nagrađena je priznanjem „Prof. dr Vojislav K. Stojanović“, za izuzetne rezultate postignute tokom studija.

Član je Srpskog geološkog društva, Srpskog hemijskog društva, Međunarodne asocijacije hidrogeologa (IAH), Međunarodne asocijacije za geohemiju (IAGC) i Međunarodne asocijacije hidroloških nauka (IAHS).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јана С. Стојковић

број индекса ГС-5/2007

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом:

Хидрогеохемијска валоризација есенцијалних микроелемената
минералних вода Србије

- 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, 9.5.2013.

Ј. Стојковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јана С. Стојковић

Број индекса ГС-5/2007

Студијски програм хидрогеологија

Наслов рада Хидрогеохемијска валоризација есенцијалних
микроелемената минералних вода Србије

Ментор Проф. др Петар Папић

Потписани/а Јана С. Стојковић

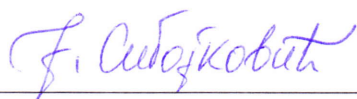
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

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, 9.5.2013.



Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Хидрогеохемијска валоризација есенцијалних микроелемената минералних вода Србије

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, 9.5.2013.

Ј. Сивојковић

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.