

UNIVERZITET U BEOGRADU
RUDARSKO-GEOLOŠKI FAKULTET

Jana S. Stojković

**HIDROGEOHEMIJSKA VALORIZACIJA
ESENCIJALNIH MIKROELEMENATA
MINERALNIH VODA SRBIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 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: 25. septembar 2013.

HIDROGEOHEMIJSKA VALORIZACIJA ESENCIJALNIH MIKROELEMENATA MINERALNIH VODA SRBIJE

S A Ž E T A K

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 rejlona. 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)

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	