

CCA-239

543.3

Nova geokemijska metoda za razlikovanje prirodnih voda*

M. Buljan

Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split, Hrvatska, Jugoslavija

Primljeno 9. studenoga 1961.

Sve prirodne vode, pa bilo gdje se one nalazile, međusobno su povezane uskim vezama i predstavljaju cjelinu.

V. I. Vernadski, 1933.

Doneseni su rezultati vlastitih kemijskih analiza sadržaja klorida i sulfata nekih voda u našem priobalnom pojasu. Izneseni su argumenti, koji govore za to, da morska voda i kišnica zauzimlju poseban položaj među svim prirodnim vodama. Na temelju toga, i uz upotrebu bogate građe o kemizmu naših rudnica, (Miholić) izrađena je vlastita metoda prirodnoga razvrstavanja voda u osnovne geokemijske tipove, bazirana na funkciji:

$$\log [\text{Cl}^-] = f(\log [\text{SO}_4^{2-}])$$

U toku kruženja na zemljinoj kori Cl^- i SO_4^{2-} obilježavaju međusobnim omjerima koncentracija sve prirodne vode. To je iskorišteno u ovom radu i omogućilo je podijeliti sve vode u slijedeće tipove: kišnički, marini, sulfatni i fosilni tip. Sulfatne vode predstavljaju antipodni tip fosilnim vodama. Većina ostalih voda genetski su vezane istodobno na more i kišnicu.

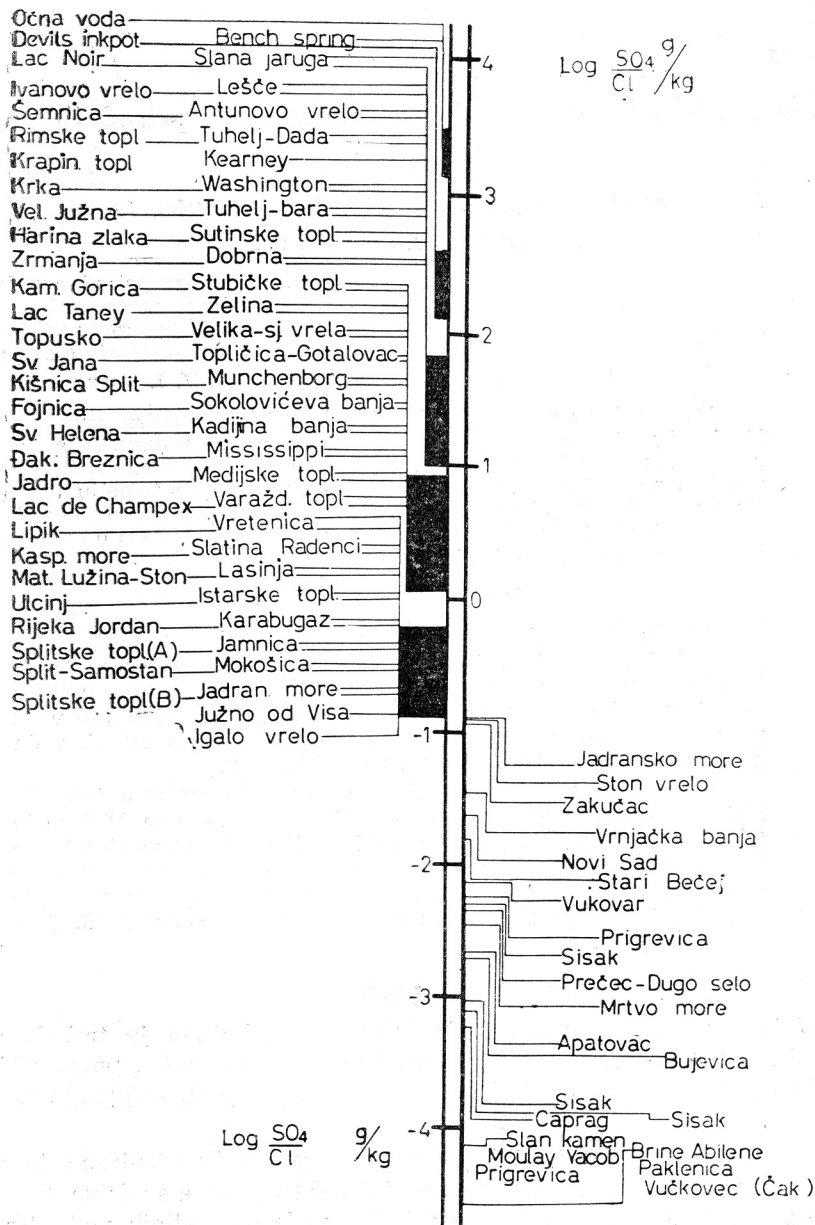
Upotrebom priloženih grafikona ponekada možemo tumačiti historiju, starost i neke druge kvalitete prirodnih voda. Uočena je i istaknuta okolnost, da su sulfati i kloridi posebno značajne komponente solnoga sastava svake prirodne vode i općenitijeg su značenja od ostalih komponenata mineralizacije voda. Iznesena je mogućnost daljnje razdiobe navedenih tipova voda uvođenjem novih varijabli.

UVOD

U toku ranijih oceanografskih istraživanja, kojima je trebalo odrediti utjecaj morske vode na kemijski sastav nekih podzemnih i površinskih voda u Primorju, korisno smo upotrebili omjer koncentracija $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$ u prirodnim vodama².

Obrađujući kasnije znatniju analitičku građu konstruirana je slika 1. Pri tome smo opazili, da postupak ima još neka značajna svojstva. On posebno ističe i razlikuje sadrene odnosno sulfatne vode od fosilnih voda. To nas je ponukalo, da postupak dalje razradimo. Tako su nastali diagrami koje niže iznosimo.

* Rad referiran na I. jugoslavenskom kongresu za čistu i primijenjenu kemiju, Zagreb, lipanj 1960.



SI. 1. Raspored nekih prirodnih voda s obzirom na vrijednost $\log [SO_4^{2-}] / [Cl^-]$ g/kg.
 Fig. 1. Distribution of some natural waters when the values of $\log [SO_4^{2-}] / [Cl^-]$ g/kg are considered.

METODIKA

Sulfati i kloridi se pojavljuju u prirodnim vodama u koncentracijama, koje kolebaju unutar širokih granica: koncentracije SO_4^{2-} protežu se otprilike od $1-10^{-4}$ g/kg vode, a koncentracije Cl^- što više od 10^2-10^{-4} g/kg vode. Zbog toga su u grafikonima odnosi prikazani funkcijom:

$$\log [\text{Cl}^-] = f(\log [\text{SO}_4^{2-}])$$

U ovom se radu pod »kloridima« osim Cl^- nekada razumijevaju uključene i ekvivalentne količine prisutnih Br^- kao i event. prisutnih J^- . Takav je slučaj s analizama za morsku vodu, za neka vrela marinskoga karaktera i za neke jodne vode.

Ovdje su na prvome mjestu obrađene vode Hrvatske, pri čemu smo se uz ostalu građu posebno poslužili bogatom kemijskom analitičkom građom nedavno preminulog istraživača naših mineralnih voda, geokemičara S. Miholića⁸⁻¹⁴ te Miholića i Traunera^{15,16}. Nadalje smo upotreбили ranije objavljene analize voda iz Primorskoga pojasa^{2,3} i još neke analize, koje smo izveli u vezi s ovim radom. Metodika određivanja klorida i sulfata u toku našega rada bila je ista kao i u radu Buljan². Gradivo za druge vode dobiveno je poglavito iz radova K. Kalle⁶ i Sahama i Rankama¹⁷. Svi podaci sabrani su u tablici I.

Kišničke ili K-vode

Najveći dio voda na grafikonu 2 grupira se u skupinu, koja je označena sa K. Tu se nalaze na okupu kišnice, predstavnici voda rijeka i jezera te niz izvorskih voda uključujući tu i mnoge mineralne vode. Ova se skupina K krivuljom sličnoj sinusoidi povezuje za bočate vode ili primorske zaslanjene vode i konačno za morsku vodu. Na lijevom dijelu smjestile su se kišnice. Što je mjesto s kojega su vode uzete udaljenije od mora, to su te vode čišćega tipa (na pr. Kearney 12 udaljen od obale 1400 km), a što se nalaze bliže obali (Split, 31) to nastoje smjestiti više prema desnom, marinom kraju grafikona. Između te dvije kišnice nalaze se smještene ostale kišnice sabrane na udaljenosti od 200—400 km od mora (Washington 14, Muenchenberg 30).

U grupi K-voda nalazimo osim toga vodu rijeke Krke (15), Jadra (39), Zrmanje (21), Mississippi (36), triju švicarskih jezera (5, 25, 41), nadalje izvore mineralne vode kao što su Medijske toplice (38), Dobrna (20), Sutinske toplice (18), Šemnica (9), Tuhelj Dada (10), Tuhelj bara (16), Daruvar (7 i 8), Harina Zlaka (19), Kamena Gorica (23), Sveta Jana (29), Topličica Gotalovac (28), Krapinske toplice (13), Stubičke toplice (22), i druge vode uključivši vode kod Višegrada u Bosni: Sokolovićeva banja (32) i Kadijina banja (34) te onu kod Fojnice (33).

Zanimljivo je spomenuti, da se na ovom dijelu grafikona gusto zbililo 7 mineralnih voda, koje izviru na sjevernoj terminalnoj crti u Hrvatskom Zagorju⁸. To su vode vrela Tuheljske toplice bara (16) i Dada (10), Krapinske toplice (13), Šemnica (9), Sutinske toplice (18), Topličica kod Gotalovca (28) i Kamena gorica (23) (slika 3.). Ovo je značajno, jer su na sl. 2 obje koordinate nanese u logaritmičkom mjerilu te grafikon ima veliko obuhvatanje. Ovo upućuje na pomisao, da ovaj grafikon ima svojstvo, da usprkos individualnih razlika u kemizmu vode, ipak okuplja vode po srodnosti podrijetla. U ovom slučaju geografsko jedinstvo odgovara i geokemijskom jedinstvu, barem s obzirom na omjer $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$. Sličan je slučaj i s Kadijinim (34) i Sokolovićevim (32) vrelom.

Vode skupine K prirodno se i neprisiljeno nadovezuju na morsku vodu posredstvom spomenute »sinusoid«. Nije nam jasno zašto se na istoj krivulji nalazi i niz mineralnih voda Sjeverne Hrvatske i Primorja. Na toj crti leže vode: Sv. Ivan Zelina (24), Stubičke toplice (22), Topusko (27), Sv. Jelena (35), Varaždinske toplice (40), Lipik (43), Lasinja (46), Istarske toplice (48), Ulcinj (49), Mokošica (54), Splitsko samostansko sumporno vrelo (55) i Splitske sumporne toplice (53 i 57). (v. sl. 2). Dok spomenutih 7 voda na termalnoj crti Hrvatskoga Zagorja pokazuju međusobno jedinstvo, dotle ove vode na »sinusoidi« s druge strane pokazuju, da postoji neki faktor, koji na njih djeluje tako, da se njihov geokemijski karakter približava tipu morske vode, iako ova izvorišta, geografski uzevši, sve do Lasinje ostaju čisto kontinentalnoga smještaja.

Sve vode nabrojene do sada smještaju se na sl. 2. unutar svojih prirodnih granica: između kišničkoga tipa voda i morske vode.

TABLICA I

Red. br.	Naziv vode	Cl ⁻ g/kg	SO ₄ ²⁻ g/kg	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻	Literatura
1.	Očna voda, Srebrenica	0,0012	3,809	$3,17 \times 10^3$	14
2.	Bench Spring, Yellowstone	0,0001	0,138	$1,38 \times 10^3$	17
3.	Devils Inkpot, Yellowstone	0,006	2,366	$3,95 \times 10^3$	17
4.	Slana Jaruga	0,011	1,341	$1,22 \times 10^2$	3
5.	Lac Noire, Švicarska	0,0015	0,104	$6,72 \times 10^1$	17
6.	Lešće	0,0035	0,147	$4,20 \times 10^1$	15
7.	Ivanovo Vrelo, Daruvar	0,0035	0,057	$1,74 \times 10^1$	15
8.	Antunovo Vrelo, Daruvar	0,0035	0,058	$1,66 \times 10^1$	15
9.	Šemnica	0,0025	0,043	$1,64 \times 10^1$	15
10.	Tuhelj-Dada	0,0025	0,039	$1,51 \times 10^1$	15
11.	Rimske toplice	0,0018	0,027	$1,49 \times 10^1$	10
12.	Kišnica — Kearnney (1400 km od mora)	0,00014	0,002	$1,43 \times 10^1$	6
13.	Krapinske toplice	0,0029	0,041	$1,40 \times 10^1$	15
14.	Kišnica — Washington (200 km od mora)	0,0007	0,0095	$1,36 \times 10^1$	6
15.	Krka, rijeka	0,0047	0,063	$1,34 \times 10^1$	ovaj rad
16.	Tuhelj-bara	0,0030	0,038	$1,28 \times 10^1$	15
17.	Velika Južna	0,0024	0,030	$1,25 \times 10^1$	15
18.	Sutinske Toplice	0,0027	0,033	$1,21 \times 10^1$	15
19.	Harina Zlaka	0,0033	0,040	$1,18 \times 10^1$	15
20.	Dobrna	0,002	0,023	$1,16 \times 10^1$	10
	Zrmanja, rijeka	0,0034	0,034	$1,00 \times 10^1$	ovaj rad
21.	Stubičke Toplice	0,0096	0,085	$8,54 \times 10^0$	15
22.	Kamena Gorica	0,003	0,025	$8,28 \times 10^0$	15
23.	Zelina	0,007	0,050	$7,07 \times 10^0$	15
24.	Lac Taney, Švicarska	0,0019	0,012	$6,08 \times 10^0$	17
25.	Velika, Sjeverno vrelo	0,0048	0,028	$5,80 \times 10^0$	15
26.	Topusko	0,019	0,108	$5,54 \times 10^0$	15
27.	Topličica-Gotalovac	0,0034	0,016	$4,70 \times 10^0$	15
28.	Sv. Jana	0,0029	0,011	$3,72 \times 10^0$	15
29.	Kišnica — Münchenberg (400 km od mora)	0,0037	0,012	$3,23 \times 10^0$	6
30.					
31.	Kišnice-Split	0,0054	0,017	$3,18 \times 10^0$	3
32.	Sokolovićeve banja	0,0052	0,016	$3,07 \times 10^0$	12
33.	Fojnica	0,0039	0,012	$3,01 \times 10^0$	13
34.	Kadijina banja	0,0055	0,015	$2,67 \times 10^0$	12
35.	Sv. Jelena	0,066	0,176	$2,67 \times 10^0$	15
36.	Mississippi, rijeka	0,0103	0,026	$2,47 \times 10^0$	17
37.	Djakovačka Breznica	0,010	0,024	$2,34 \times 10^0$	15
38.	Medijske Toplice	0,0019	0,0038	$2,00 \times 10^0$	10
39.	Jarro, rijeka	0,0071	0,012	$1,73 \times 10^0$	ovaj rad
40.	Varaždinske Toplice	0,082	0,141	$1,72 \times 10^0$	15
41.	Lac de Champex, Švicarska	0,0026	0,0031	$1,19 \times 10^0$	17
42.	Vretenica (Krk)	0,016	0,018	$1,15 \times 10^0$	10
43.	Lipik	0,395	0,246	$6,22 \times 10^{-1}$	15
44.	Slatina Radenci	0,463	0,282	$6,08 \times 10^{-1}$	16
45.	Kaspijsko more	5,42	3,050	$5,62 \times 10^{-1}$	1
46.	Lasinja	0,724	0,281	$3,88 \times 10^{-1}$	15
47.	Matična lužina — Solana Ston	180,0	47,916	$2,66 \times 10^{-1}$	ovaj rad
48.	Istarske toplice	1,588	0,411	$2,57 \times 10^{-1}$	15

Red. br.	Naziv vode	Cl- g kg	SO ₄ ²⁻ g kg	SO ₄ ²⁻ /Cl-	Litera- tura
49.	Ulcinj	2,051	0,499	2,43 × 10 ⁻¹	10
50.	Kara Bugaz	118,30	22,60	1,91 × 10 ⁻¹	7
51.	Rijeka Jordan	3,192	0,556	1,74 × 10 ⁻¹	17
52.	Jamnica	1,830	0,277	1,51 × 10 ⁻¹	15
53.	Splitske sumporne topline (a)	9,99	1,441	1,44 × 10 ⁻¹	2
54.	Mokošica	7,232	1,038	1,43 × 10 ⁻¹	15
55.	Splitsko samostansko sumporno vrelo	11,02	1,546	1,40 × 10 ⁻¹	15
56.	Jadransko more (Južno od o. Visa)	21,34	2,963	1,39 × 10 ⁻¹	3
57.	Splitske sumporne toplice (b)	16,56	2,280	1,38 × 10 ⁻¹	2
58.	Igalo vrelo	1,080	0,148	1,37 × 10 ⁻¹	*)
59.	Jadransko more (vani Dubr.)	21,42	2,945	1,37 × 10 ⁻¹	3
60.	Ston vrelo	1,002	0,131	1,31 × 10 ⁻¹	ovaj rad
61.	Zakučac	2,805	0,338	1,20 × 10 ⁻¹	15
62.	Vrnjačka banja	0,034	0,0012	3,52 × 10 ⁻²	1
63.	Novi Sad	0,320	0,0075	2,34 × 10 ⁻²	9
64.	Stari Bečej	0,330	0,0054	1,64 × 10 ⁻²	9
65.	Vukovar	0,192	0,0014	7,30 × 10 ⁻³	9
66.	Prigrevica	1,629	0,0093	5,74 × 10 ⁻³	9
67.	Sisak	0,926	0,0046	5,06 × 10 ⁻³	9
68.	Prečec (Dugo Selo)	1,137	0,005	4,40 × 10 ⁻³	15
69.	Mrtvo more	141,8	0,496	3,52 × 10 ⁻³	17
70.	Apatovac	1,366	0,0031	2,27 × 10 ⁻³	15
71.	Bujavica	0,366	0,00073	2,00 × 10 ⁻³	9
72.	Sisak	0,930	0,00087	9,37 × 10 ⁻⁴	9
73.	Sisak	3,585	0,0029	8,10 × 10 ⁻⁴	15
74.	Caprag	0,602	0,00035	5,90 × 10 ⁻⁴	9
75.	Slankamen	4,119	0,00033	8,01 × 10 ⁻⁵	9
76.	Brine Abilene (USA)	110,02	0,003	2,73 × 10 ⁻⁵	17
77.	Moulay Yacoub (Maroc)	17,146	0,001	10 ⁻⁵	5
78.	Paklenica	1,686	tragovi	10 ⁻⁵	9
79.	Prigrevica	1,571	tragovi	10 ⁻⁵	9
80.	Vučkovec (Čakovec)	1,146	tragovi	10 ⁻⁵	15

Marine ili M-vode

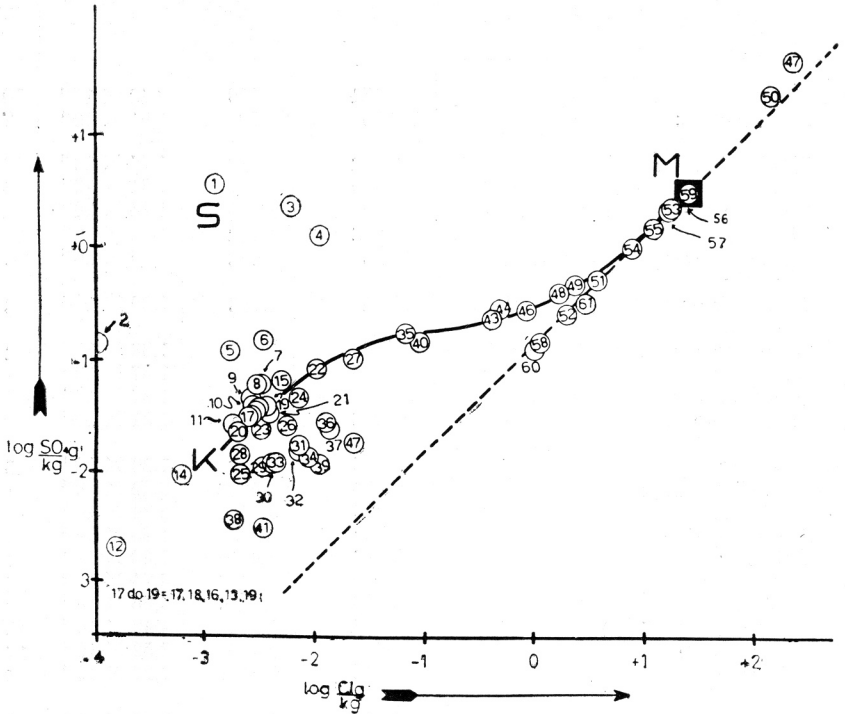
Na slici 2 i 4 može se razabrati da postoji hrpa voda, koje su se zbog svojih vrijednosti omjera [SO₄²⁻]/[Cl⁻] smjestile blizu morske vode, ali koje se razlikuju od morske vode koncentracijom soli. Ove smo vode nazvali vodama marinog tipa, jer ih možemo u neku ruku smatrati proizvodom miješanja morske vode (Splitsko sumporno vrelo 53 i 57, Splitsko samostansko sumporno vrelo 55, Mokošica 54, Zakučac 61, Igalo 58, Stonsko vrelo 60) kišnicom ili proizvodom ispiranja slanoga zaostatka nekadašnjih mora u odgovarajućim geološkim slojevima (npr. rijeka Jordan, 51, a možda i Jamnica, 52). Ovo je u skladu sa M. P. Tolstojem, koji kaže¹⁸: »Velik je utjecaj morskih voda staroga podrijetla na mineralizaciju i tvorbu mineralnih voda« (p. 78).

Sve se ove i druge srodne vode grupiraju na pravcu (crtkana dijagonala), kojem jednadžba glasi:

$$\log [\text{Cl}^-] = \log [\text{SO}_4^{2-}] + 0,8556$$

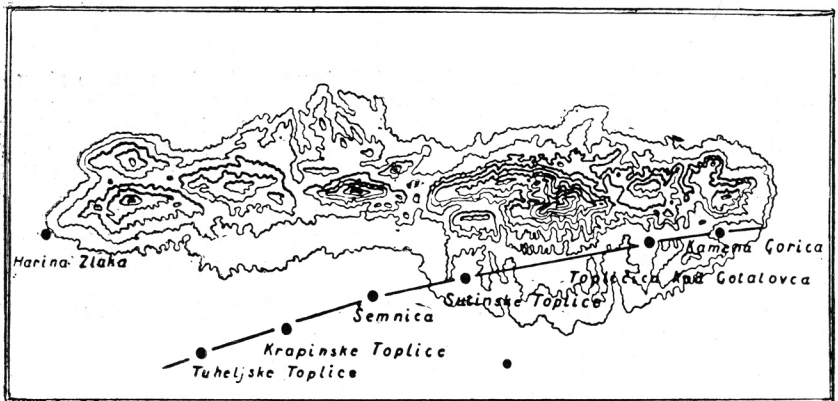
Ova »crtica mora« zadobiva posebno značenje, jer ona predstavlja donju granicu vrijednosti $\log [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$, za bilo koju prirodnu vodu pod uvjetima normalnoga

* Podatke za ovu vodu dao je Mr. pharm. Bonačić iz Higijenskog zavoda u Splitu. I ovdje se zahvaljujemo na ljubeznoj suradnji.



Sl. 2. Kišnički (K), marini (M) i sulfatni (S) tipovi voda. Tačke br. 56, 59 predstavljaju morskou vodu Jadrana. Za ostale točke vidi tab. I.

Fig. 2. The rain type (K), the marine type (M), and the sulphate type (S) of natural waters. Point Nos 56 & 59 represent the sea water. For other points consult the Tab. I.

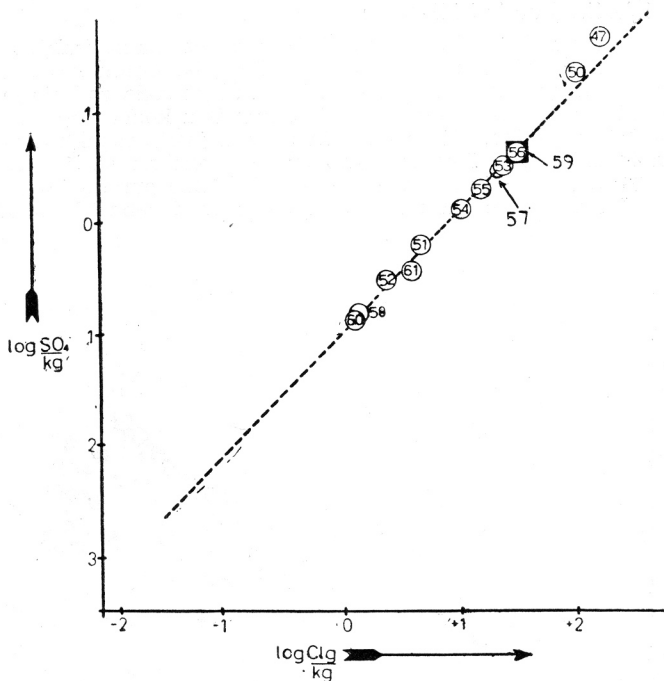


Sl. 3. Sjeverna termalna linija u Hrvatskom Zagorju (iz rada S. Miholić⁶⁾)

Fig. 3. The North Thermal Line in Hrvatsko Zagorje, North Croatia (from Miholić⁶⁾).

redoks-potencijala, pri čemu mislimo na prozračenje uz prisutnost slobodnoga kisika. To i jest jasno, kada se ima u vidu, da u takvim uvjetima ne može doći do gubitka SO_4^{2-} procesom redukcije u vodama marinog tipa. I podaci za 80 voda, koji su iskošteni u ovome radu, pokazuju također da nema iznimke gornjem pravilu.

Ova »crta mora« može nam poslužiti kao sredstvo da doznamo da li je neka voda u toku svoje historije doživjela razdoblje niskoga redoks-potencijala, koje obično prouzrokuju biološki faktori.



Sl. 4. Marini tip voda. Brojevi označavaju pojedine vode iz tablice I. Za jednadžbu pravca v. legendu grafikona 5.

Fig. 4. The marine type of waters. As to the meaning of the numbers see the Tab. I. For the equation of the line see the fig. 5.

Čini nam se, da se kod ovoga našeg prirodno sprovedenog grupiranja voda, koje donosi i zahtijeva stanovitu širinu geokemijskoga gledanja na građu, ne smije smetnuti s uma dvije činjenice: 1) more je prirodni i osnovni tip vode, velikoga je raširenja, koji se ističe po stupnju obogaćenja solima. To je vodeno tijelo visoke starosti i velike dinamike. Ono ostavlja svoj trag na mnogim terenima i izvorištima pa i na takvima koja su danas daleko od morskih obala. 2) Kišnica je također prirodni, u neku ruku svuda prisutni tip vode, dakle tip velikog raširenja, izrazito siromašan solima, znatne dinamike i krajnje recentnoga postojanja.

Sulfatne ili S-vode

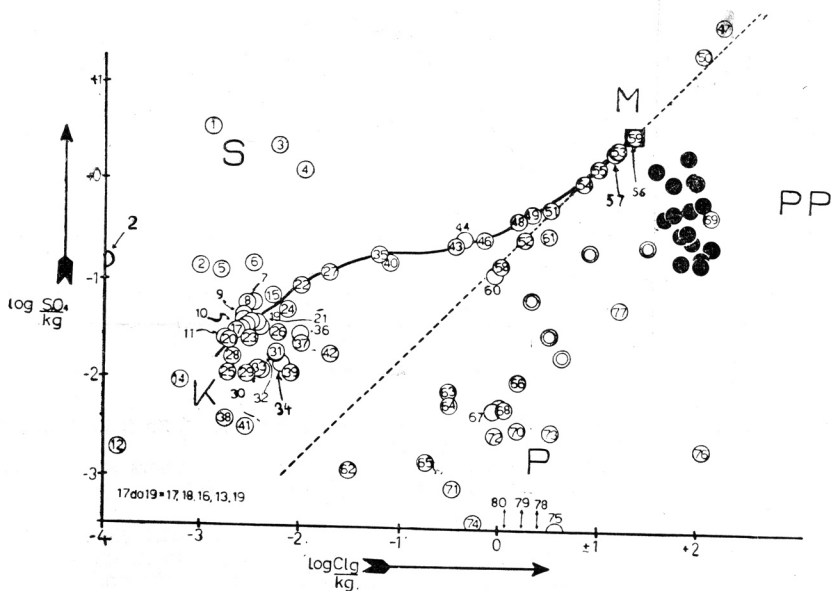
Postoje još dvije grupe voda koje su se po svome smještaju jasno odvojile od linija: »dijagonale« i »sinusoid«.

S gornje strane lijevo na sl. 2 smjestilo se nekoliko voda, koje se odlikuju po tome, što imaju visoke vrijednosti omjera $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$. Takva je npr. Slana Jaruga (4) kod Sinja. Ta je voda bogata sulfatima (zato je označena sa S), a siromašna kloridima. Donekle su joj srodne vode vrela Očna voda (1) kod Srebrenice, pa Devils Inkpot (3) i Bench Spring (2) u Yellowstone Parku. Vode Lac Noir (5) i voda vrela Lešće (6) predstavljaju prijelaze tipova voda smještene između kišničkih s jedne strane i sulfatnih voda s druge strane.

Mi smo svjesni činjenice, da se vode kao npr. ona vrela Slana Jaruga (4) te vrela Očna voda (1) kemijski međusobno mnogo razlikuju (jedna je bogata sadrom, dok druga obiluje zelenom galicom). Odatle nam se nameće zaključak, da nastaje potreba da se sprovede daljnje razvrstavanje voda pojedinih naših skupina, eventualno uvođenjem novoga faktora kao treće dimenzije u koordinatnom sustavu, a po potrebi i četvrte itd. Kod voda K-skupine bit će korisno uvođenje varijable temperature voda. U ovom radu to nije sprovedeno.

Petrolejske (ili fosilne) vode ili P-vode

Konačno imamo na sl. 5 prikazanu posljednju, ali veoma zanimljivu skupinu prirodnih voda, koje su se smjestile niže od dijagonalne crte, jer imaju omjer $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$ niži od onoga za morsku vodu. Ovdje su smještene mnoge vode, za koje je Miholić⁹ utvrdio, da su jodne vode. Ovaj tip voda često ima istu koncentraciju sulfata kao i neke vode kišničkoga K-tipa, ali se od njih sasvim jasno razlikuju svojom višom koncentracijom klorida. Ove P-vode, kako su označene na sl. 5, odvojene su od skupine voda marinog tipa M svojim nižim vrijednostima omjera $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$. Dijagramima iznesenim u ovome radu mogu se dakle međusobno lako odijeliti dvije grupe voda.



Sl. 5. Na slici su sabrani razni tipovi prirodnih voda uključivši i fosilne ili petrolejske (P i PP) vode smještene ispod dijagonalne crte kojoj jednačba glasi: $\log [\text{Cl}^-] = \log [\text{SO}_4^{2-}] + 0,9556$. Na desnoj strani grafa pune točke (PP) označavaju neke petrolejske vode dobivene iz »uspješnih bušotina na naftu« s Bliskog Istoka (neobjavljeni podaci). Sličan je slučaj i sa vodama koje su predstavljene sa dvostrukim kružićima.

Fig. 5. Here are gathered various types of natural waters including the fossile (connate, petroleum) waters (P or PP) which all are gathered under the diagonal line which has the equation: $\log [\text{Cl}^-] = \log [\text{SO}_4^{2-}] + 0.9556$. Full points on the right hand side (PP) represent a group of petroleum waters from »proved oil fields« in Near East (unpublished data). A similar case is with the waters represented with double circles.

Fosilne su vode nastale iz voda marinoga tipa M- ili prijelaznoga K-M-tipa i to odvajanjem vode iz cirkulacije stagnacijom i gubitkom sulfata uslijed djelovanja bioloških agensa, stoga je geneza ovih voda često skopčana s genezom zemnih ulja.

U red ove skupine voda idu vode vrela ili bušotina: Novi Sad (63), Stari Bečej (64), Apatovec (70), Vukovar (65), Caprag (74), Sisak (73), Bujavica (71), Slankamen Vučovac (80), Paklenica (78) (vidi sl. 5). Bez sumnje je zanimljivo, da se skoro svi nave-

deni predstavnici skupine P-voda nalaze na području nalazišta nafte. I ovdje su često vode smještene veoma blizu kako geografski tako i na grafikonu (Sisak—Caprag itd.).

DISKUSIJA

Tipovi voda, koji se razlikuju našim dijagramima pokazuju veoma značajno poklapanje s tipovima voda što ih iznosi S. Miholić¹¹. Njegovu tipu »vadozno-termalnih voda« odgovara u našem rasporedu tip kišničkih voda K: Daruvar (7 i 8), Topusko (27), Velika (26), Stubičke (22) toplice, a tipu »vadoznih voda, bogatih natrijevim kloridom i kalcijevim sulfatom« odgovara u našem rasporedu tip marinih M-voda: Splitske toplice (53), Samostansko vrelo (55), Zakučac (61), Mokošica (54). Naša slika 2 izdvaja Glavice (identične s našom Slanom Jarugom [4]) u poseban tip voda.* S »jodnim vodama« također se dobro poklapa naš tip kloridnih ili P-voda.

Do sada u ovom pregledu nismo spominjali juvenilne vode. Tome je razlog okolnost, da su one u našoj zemlji rijetka pojava (Lipik po Miholiću¹¹). Međutim na temelju sabranog, ali još uvijek nedovoljnoga materijala opazili smo, da se gejzirske vode, dakle vode, koje su dijelom građene iz juvenilnih voda, smještaju nešto ispod »dijagonale mora« (jedan slučaj i visoko gore u sadrene vode), ali se nekoliko njih smjestilo skoro na samu dijagonalu mora (kao što to čine vode gejjira Te Tarata i Otu Kapuarangi⁴ na Novom Zelandu sa svojim $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$ -omjerom u iznosu 0,137 odn. 0,142). Na temelju toga bi možda bilo prerano zaključiti, da naš grafikon dovodi do zaključka, da između mora i juvenilnih voda postoji uža genetska veza. Ako se u ovom radu pitanje juvenilnih voda tako reći i ne dodiruje, ipak ima indicija, da će on svojim kriterijem obuhvatiti sve prirodne vode (vidi motto na početku rada!).

Već je ranije spomenuto, da naš grafikon daje mogućnost grupiranja srodnih voda i da često geografskom jedinstvu odgovara i geokemijsko jedinstvo. Po Miholiću¹¹ je metalizacija vode (tj. njen sadržaj teških kovina) u širokim granicama neovisna od ostalih sastojaka vode ili njene mineralizacije. Metalizacija bi bila uvjetovana mjesnim prilikama izvorišta, pa to čini, da svako vrelo predstavlja poseban hidromineralni individuum.

Smatramo, da smo ovdje donijeli građu, iz koje se može zaključiti, da Cl^- i SO_4^{2-} treba izuzeti iz gornjega razmatranja o mineralizaciji. Ova se dva aniona ističu među svim ostalima i time, što su oni prvi po učestalosti u salinitetu morske vode. Oni su dakle važni sastavni dijelovi cikličnih soli kojima more snabdijeva kopno preko atmosfere. Po Convayu je u vadoznim vodama 95% Cl^- i oko 89% SO_4^{2-} , cikličnoga, dakle marinoga podrijetla (Sahama i Rankama, *op. cit.* p. 276.) To se isto ne može reći za karbonate, silikate i druge anione, jer ih i nema u kišnici.

Tome dodajemo da vode mineralnih i vrućih vrela po Allenu i Dayu u sebi sadrže pretežno vadozne vode. Što više i u predjelu koji je poznat po svojoj živoj postvulkanskoj aktivnosti kao što je to Yellowstone Park, voda je do 87% vadoznoga podrijetla (Sahama i Rankama, *op. cit.* p. 280). Po svemu ovome očito je, da je dobar dio kopnenih voda direktno ili indirektno pod recentnim utjecajem mora, a odatle i pod utjecajem njegovih najznatnijih

* Glavice su naziv iz Miholićeva rada (*op. cit.*). U stvari Glavice je ime jednoga sela kod Sinja, gdje se nalazi vrelo Slana Jaruga.

iona, a da i ne govorimo o slanim jezerima i izvorima, koji nastaju izluživanjem soli iz slojeva preostalih od nekadašnjih mora.

Dva spomenuta aniona izdvojena su daleko od svih ostalih, koji stvaraju salinitet hidrosfere. To je osnovni razlog zbog kojeg smatramo, da je ovaj naš postupak diferenciranja prirodnih voda prirodan i zbog njega daje dobre rezultate.

Ima još nekih svojstava ovih dvaju aniona, koja su takva, da opravdavaju navedeni postupak. Pregledno ih prikazujemo na priloženoj shemi.

TABLICA II

Shematski prikaz svojstava anionskoga para: sulfat-klorid

I. Zajednička svojstva:

- 1) Množina: Oni su najvažniji i najčešći anioni u vodi oceana.
- 2) Mobilnost: Oni su najvažniji anioni u sastavu cikličnih soli.

II. Suprotna svojstva:

Kloridi:

- 1) ne mijenja im se redoks-potencijal*,
- 2) nisu pod utjecajem organizama,
- 3) ne tvore netopivih taloga, pa ne napuštaju vodene otopine (osim kod isušenja).

Zato su kloridi: konzervativna komponenta u paru $\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$

Sulfati:

- 1) lako im se mijenja redoks-potencijal
 - 2) pod utjecajem su organizama,
 - 3) često se talože i napuštaju vodene otopine (kao S^{2-} , S^0 , SO_4^{2-})
- Zato su sulfati dinamična komponenta u paru $\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$

Čini nam se stoga, da su ova dva aniona od izuzetnoga značenja i položaja u slanom sastavu svake prirodne vode, da imaju općeniti karakter i da njihov kvantitativni odnos ima dublje značenje nego li je to slučaj s ostalim ionima kao što su Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , J^- , CO_3^{2-} , SiO_2 i dr.

Na koncu dodajemo, da ne mislimo, da bi ova naša metoda razvrstavanja prirodnih voda mogla uspješno zamijeniti dosadašnje načine klasifikacije voda, ali će možda u nekim slučajevima ipak biti i u tu svrhu korisna.

LITERATURA

1. S. N. Bobrov, *Trudi okeanografičeskoj komisiji ANSSSR*, Tom V, Moskva 1959. 102
2. M. Buljan, *Acta Adriatica* 7 (1955) 4.
3. M. Buljan i M. Marinković, *ibidem* 4 (1952) 319.
4. F. M. Clarke, *Data of Geochemistry*, U. S. Geological Survey, Bull. 770, Washington 1924, 196.
5. Ch. Grande i J. Rodier, *Compt. rend. Soc. Sci. du Maroc* 4 (1955) 78.
6. K. Kalle, *Probleme der kosmischen Physik*, Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler, Leipzig 1943, Vol. 23.
7. M. V. Klenova, *Geologija morja*, Učpedgiz, Moskva 1958, 296.
8. S. Miholić, *Priroda* 22 (1932) 171.
9. S. Miholić, *Glasnik Hemiskog društva* 5 (1934) 155.
10. S. Miholić, *Econom. Geology* 47 (1952) 543.
11. S. Miholić, *Godišnjak Balneološko-klimatološkog Inst. (Zagreb)* 1 (1952) 7.
12. S. Miholić, *Croat. Chem. Acta* 29 (1957) 39.
13. S. Miholić, *Geološki vjesnik*, 8/9 (1956) 225.
14. S. Miholić, *Croat. Chem. Acta* 30 (1958) 29.
15. S. Miholić i N. Trauner, *Godišnjak Balneološko-klimatološkog Instituta (Zagreb)* 1 (1952) 59.

* U uvjetima područja gdje dolaze prirodne vode.

16. S. Miholić i N. Trauner, *Z. Angew. Bader- und Klimaheilkunde*, 5 (1958) 1.
17. T. h. Sahama i K. Rankama, *Geochemistry*, The University of Chicago Press, Chicago 1950.
18. M. P. Tolstoi, *Trudi Lab. gidrogeolog. probl.* 16 (1958) 78.

ABSTRACT

New Geochemical Method of Distinguishing the Varieties of Natural Water

M. Buljan

The paper deals with the results obtained by the author's chemical analyses of chloride and sulfate contents of some waters of the Yugoslav Adriatic littoral. A number of arguments are offered to prove that the sea and rain water hold a special place among all the types of natural water. From that starting point, and taking into consideration the data referring to chemism of the Yugoslav mineral waters (Miholić), the author has devised his own method of classification of waters into their basic geochemical types, basing on the function:

$$\log [\text{Cl}^-] = f(\log [\text{SO}_4^{2-}])$$

In the course of their circulation on the earth's crust, all the types of natural waters are characterized by Cl^- and SO_4^{2-} ratios and concentrations. This has proved very useful, enabling the author to divide all kinds of water into the following types: rain-, marine-, sulfate-, and fossile type. It results that sulfate waters represent the antipodal type of fossile waters. Most of the remaining waters are genetically connected with both the sea water and rain water at the same time.

The enclosed graphs may help us sometimes to explain the history, age, and some other qualities of natural waters. The author has observed and pointed out the circumstance that sulfates and chlorides are particularly important components of salinity of every type of natural water, and that, compared with the other components of water mineralization, they have a more general significance. The author also suggests that even further division of the above water types is possible by means of new variables.

INSTITUTE FOR OCEANOGRAPHY
AND FISHERIES
SPLIT, CROATIA, YUGOSLAVIA

Received November 9, 1961