



# GEOHEMIJSKE KARAKTERISTIKE BALKANSKIH PODZEMNIH VODA SA NAGLASKOM NA SRBIJU

## THE GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BALKAN GROUNDWATER WITH EMPHASIS ON SERBIA

### IZVOD

U radu su date osnovne geohemijske karakteristike pojedinih balkanskih podzemnih voda sa detaljnijim rezultatima analiza makro i mikroelementa u flaširanim vodama i vodama iz javnih vodovoda u Srbiji. Dominantni joni u grčkim flaširanim vodama su  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , i stoga su klasifikovane u  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{HCO}_3^-$  hidrohemijske tvorevine. Najčešće, sve prirodne hrvatske podzemne vode nose bikarbonatni ( $\text{HCO}_3^-$ ) potpis. Međutim, kombinacija Ca-Mg katjonskih parova je karakteristična za izvorske vode, dok u mineralnim vodama dominira Na-K. Analizirane flaširane vode u Srbiji su klasifikovane sa niskim sadržajem minerala ( $M < 500 \text{ mg/l}$ ) gde su preovlađujući anjoni  $\text{HCO}_3^-$  i katjoni  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , ili kao mineralne ( $M > 500 \text{ mg/l}$ ) sa preovlađujućim sadržajem  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{Na}^+$ . Hemijske analize uzorkovanih voda iz javnih vodovodnih sistema imaju dobar kvalitet, sa izuzetkom vode iz gradova Sente i Žrenjanina u Vojvodini.

**Ključne reči:** geohemija, podzemne vode, Balkan, Srbija

### ABSTRACT

The paper presents the basic geochemical characteristics of some Balkan groundwater with more detailed results of analysis of macro and microelements in bottled water and water from public water supply systems in Serbia. The dominant major ions in Hellenic bottled waters are  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , and are, thus, classified in the  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{HCO}_3^-$  hydrochemical facies. Typically, all natural waters from Croatia bear the bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) signature. However, Ca-Mg cation pair combination is characteristic of spring waters while Na-K dominates in the mineral waters. Analyzed bottled waters in Serbia could be classified as those with low mineral content ( $M < 500 \text{ mg/l}$ ) if  $\text{HCO}_3^-$  anion and  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  cations were the prevailing ones, or mineral ( $M > 500 \text{ mg/l}$ ) with prevailing  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Na}^+$ . Chemical analyses of the sampled tap waters showed good quality, with exception of waters from the cities of Senta and Zrenjanin in Vojvodina.

**Key words:** geochemistry, groundwater, Balkan, Serbia

### 1. PODZEMNE VODE - UČINITI NEVIDLJIVO VIDLJIVIM

Podzemne vode su često izvan našeg nadzora i izložene su velikom uticaju ljudskih aktivnosti i pretećim klimatskim promenama. Ovaj vitalni resurs obezbeđuje polovinu ukupnih rezervi vode za piće u svetu, skoro polovinu potreba za navodnjavanjem i trećinu zaliha za industriju. Ove činjenice su opredelile Ujedinjene nacije da za obeležavanje ovogodišnjeg Svetskog dana voda u centar pažnje stave podzemne vode, pod sloganom „učiniti nevidljivo vidljivim“. Sistematski monitoring je najdelotvorniji alat da bi se mnogobrojni procesi uzajamnog delovanja u životnoj sredini učinili od nevidljivog u vidljivo. Pri tom nastaje velika količina numeričkih podataka i indikatora kao

- reprezentativnih vrednosti koje su dobijene iz skupova
- tih podataka. Primer sistematizovanja indikatora
- prikazom uzajamnog dejstva ljudskih aktivnosti i
- životne sredine kojim se opisuje odnos između
- uzroka i posledice problema je *DPSIR framework* (D -
- Driving Forces, P - Pressures, S - State, I - Impact, R
- - Response), razvijen od strane Evropske agencije za
- životnu sredinu (EEA), (Scheidleder *et al.*, 1999).
- Najznačajniji pokretački faktori (Driving Forces) koji su
- osnovni pokretački mehanizmi negativnih uticaja iz
- životne sredine na podzemne vode su klima i prirodni
- procesi, urbanizacija, industrija i poljoprivreda.
- Klimatski faktori, kao što su količina, učestalost i
- intenzitet padavina i temperatura, utiču na hidrološki
- ciklus i samim tim na količine i kvalitet podzemnih

Nebojša Veljković, MZZŽS/Agencija za zaštitu životne sredine, nebojsa.veljkovic@sepa.gov.rs



voda. Prirodni procesi; a to su: evapotranspiracija, vlažnost zemljišta, prirodna erozija i raspadanje, korišćenje zemljišta, poljoprivredna praksa i ljudske intervencije na hidrološki ciklus; utiču na kvantitet podzemnih voda s jedne strane, i sa druge na unos organskih i neorganskih materija u vodonosne slojeve podzemnih voda. Klimatske promene, koje opažamo kao globalno zagrevanje, pod uticajem raznih faktora dovode do degradacije zemljišta, promene u strukturi vegetacije, gubitka biodiverziteta, češćih poplava, povećanje suša, višeg stepena evapotranspiracije i daljih promena u korišćenju zemljišta. Sve ove manifestacije i modifikacije imaju direktni uticaj na količine i kvalitet podzemnih voda.

Tokom poslednjih decenija 20. veka postojao je generalni trend urbanizacije u Evropi, a taj trend udela ruralnog u odnosu na urbano stanovništvo se u prvim decenijama 21. veka i dalje smanjuje. Danas više od dve trećine stanovništva Evrope živi u urbanim sredinama i stopa urbanizacije se posebno povećava u Centralnoj i Istočnoj Evropi, dok se u Zapadnoj Evropi ova stopa stabilizovala. Ovakav trend ima za posledicu povećanje ukupne potrošnje vode u rastućim urbanim sredinama, što ovaj pokretački faktor svrstava u važan uticaj na resurse podzemnih voda kao značajan izvor vodosnabdevanja. Industrijska proizvodnja i uslužne delatnosti imaju velike zahteve za rashladnom vodom, vodom za proizvodne procese, a te količine zavise od vrste industrijske proizvodnje i često mogu biti izuzetno visoke. Do zagađenja podzemnih voda dolazi prilikom upotrebe vode i njenog vraćanja u hidrološki ciklus, a to su uglavnom vode zagađene potencijalno toksičnim neorganskim i organskim supstancama koje prodiru u podzemne vode prihranjivanjem preko površinskih voda. Takođe, odlaganje mulja na deponijama sa postrojenja za preradu industrijskih otpadnih voda ili samog industrijskog otpada i neadekvatno saniranje starih industrijskih lokacija dovode do spiranja i poniranja zagađujućih materija u podzemne vode. Akcidenti tokom proizvodnje i transporta u industrijskim procesima predstavljaju dodatnu opasnost za podzemne vode. Posebno zagađenje nastaje emisijama u vazduh, uglavnom od sagorevanja fosilnih goriva što izaziva proces acidifikacije. Osim svega ovog, različite aktivnosti u rudarstvu, eksploataciji šljunka i kamenolomi imaju potencijal da dovedu do značajnih kvantitativnih i kvalitativnih uticaja na podzemne vode.

Poljoprivreda predstavlja značajan izvor difuzno rasprostranjene kontaminacije nitratima koja utiče na kvalitet podzemne vode, mada se kontaminacije od koncentrisanih komunalnih i industrijskih izvora ne trebaju zanemariti. Mere modernizacije i intenziviranje poljoprivredne proizvodnje širom Evrope od sredine 20. veka do danas su bile glavni pokretački faktori povećanja poljoprivredne proizvodnje. Intenziviranje poljoprivredne proizvodnje odvijalo se korišćenjem đubriva, koncentrata stočne hrane i sredstava za

zaštitu bilja sa specijalizacijom uzgajanja monokultura. Bez obzira na rast organske poljoprivrede i doprinosu ekološki održivog oblika poljoprivredne proizvodnje, negativno nasleđe prošlosti ukazuje da će podzemne vode i dalje biti kontaminirane sadržajima nitrata iz ranijih decenija.

Dominantne vrste pritiska (Pressures) na kvalitet podzemnih voda nastaju emisijom hemikalija, deponovanjem toksičnog otpada i prekomernim korišćenjem prirodnih resursa. Svi ovi pritisci izazivaju fizičke promene u hidrološkom sistemu stvarajući hemijske promene u vazduhu, vodi i zemljištu. Od hemijskih promena karakterističan je povećan sadržaj nitrata. Prirodni nivoi nitrata u podzemnim vodama su generalno veoma niski, obično su manji od 10 mg/L  $\text{NO}_3^-$ . Koncentracije nitrata veće od prirodnog nivoa u potpunosti su uzrokovani ljudskom aktivnošću, kao što su poljoprivreda, industrija, komunalne otpadne vode i emisije iz motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Sve ovde aktivnosti mogu direktno ili indirektno dovesti do zagađenja podzemnih voda nitratima u nekoliko različitih oblika azota ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ), koji se potencijalno mogu transformisati u nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). U uobičajenim uslovima nitrat se kreće relativno sporo kroz zemljište prema vodonosnim slojevima i zato postoji značajan vremenski razmak između zagađivanja i detekcije u podzemnoj vodi. Registrovani su slučajevi od čak 20 godina „kašnjenja“ što je zavisilo od intenziteta zagađenja i hidrogeoloških uslova u porznoj sredini. Zato je proteklo vreme od intenzivne poljoprivredne proizvodnje u poslednjim decenijama da bi „učinilo vidljivo“ povećanje koncentracije nitrata u podzemnim vodama. Izvesna su predviđanja da će postojeće zagađujuće aktivnosti iz poljoprivrede i komunalnih kanizacionih sistema i u narednim decenijama uticati na povećanju koncentracija nitrata.

Mnogo značajniji pritisak na kvalitet podzemnih voda iz poljoprivrede potiče od pesticida. Pesticidi se definišu kao supstanca ili mešavina supstanci namenjenih za sprečavanje, uništavanje ili suzbijanje štetočina, uključujući prenosiocce bolesti ljudi ili životinja, neželjene vrste biljaka ili životinja koje mogu izazivati štetu ili na drugi način ometati proizvodnju, preradu, skladištenje i transport hrane, poljoprivrednih proizvoda, sirove drvne građe i proizvoda od drveta, namirnica za životinje, uključujući i preparate za kontrolu insekata i drugih štetočina na telu životinja. Termin uključuje i supstance koje se koriste kao regulator rasta neželjenih biljaka ili sredstava za proređivanje voća ili sprečavanje prevremenog opadanja plodova i supstanci koje se primenjuju na useve ili pre ili posle žetve radi zaštite od propadanja tokom skladištenja i transporta (FAO, 1990). Pesticidi čine sastavni deo savremene poljoprivredne proizvodnje i najznačajniji su garant da uzgajivači proizvedu hranu zadovoljavajućeg kvaliteta po razumnim cenama i

troškovima. Potreba za upotrebom pesticida će se nastaviti i u doglednoj budućnosti, sa sve novijim uslovima za pojavu neželjenih nuspojava i složenijim metodama identifikovanja uticaja (Impact) na zdravlje ljudi. Svi pesticidi podležu odobrenju kroz postupak prema nacionalnom zakonodavstvu koji je usklađen sa EU standardima, što nameće detaljne uslove za korišćenje. Procedura ima za cilj da obezbedi da upotreba ne izazove „neprihvatljiv rizik“ po zdravlje ljudi ili životnu sredinu. Nažalost, rizici su neizbežni i ovo nije moguće u potpunosti eliminisati kroz proces odobravanja, a pogotovu korišćenja. Zato upotreba pesticida utiče na prirodno okruženje kroz nanošenje prskanjem, putem spiranja ili oticanja u vode.

Mineralna ulja kao produkti industrijskih procesa i transporta predstavljaju značajan izvor pritisaka na kvalitet podzemnih voda, a koriste se za potrebe grejanja i kao maziva za motore sa unutrašnjim sagorevanjem. Mineralna ulja kao aromatična jedinjenja mogu dospeti u podzemne vode i biti transportovana na velike udaljenosti. Kontaminacija isparljivim aromatičnim ugljovodonicima uglavnom nastaje zbog nepravilnog i nepažljivog rukovanja i havarija sa rastvaračima i sirovinama u industriji. Glavni tačkasti izvori ugljovodonika dovode do zagađenja podzemnih voda, posebno: stara industrijska postrojenja, vojne i železničke lokacije, auto deponije, industrijske i komunalne deponije, kao i nelegalno odlaganje i korišćenje već upotrebljenog ulja. Poliaromatični ugljovodonici (PAH) nastaju kao rezultat nepotpunog sagorevanja organskog materijala i emituju se u atmosferu. Atmosferska depozicija (taloženje) PAH-ova ne bi trebala da bude značajna u pogledu kontaminacije podzemnih voda, ipak je detektovan njihov sadržaj u plitkim podzemnim vodama ispod urbanog dela Stokholma. U ovu grupu zagađivača podzemnih voda spadaju i hlorovani ugljovodonici kao što je tetrahloreten, trihloreten i 1,1,1-trihloreten koji najčešće potiču spiranjem sa deponija i starih industrijskih lokaliteta.

Ovaj prošireni uvodni deo najznačajnijih pokretačkih faktora i pritisaka koji deluju na kvalitet podzemnih voda ima za cilj da naglasi svu složenost slogana „učiniti nevidljivo vidljivim“ kojim se obeležava ovogodišnji Svetski dan voda. Ovim započinje glavni deo rada, prezentovanje osnovnih geohemijskih karakteristika pojedinih balkanskih podzemnih voda sa detaljnijim rezultatima analiza makro i mikroelementa u flaširanim vodama i vodama iz javnih vodovoda u Srbiji.

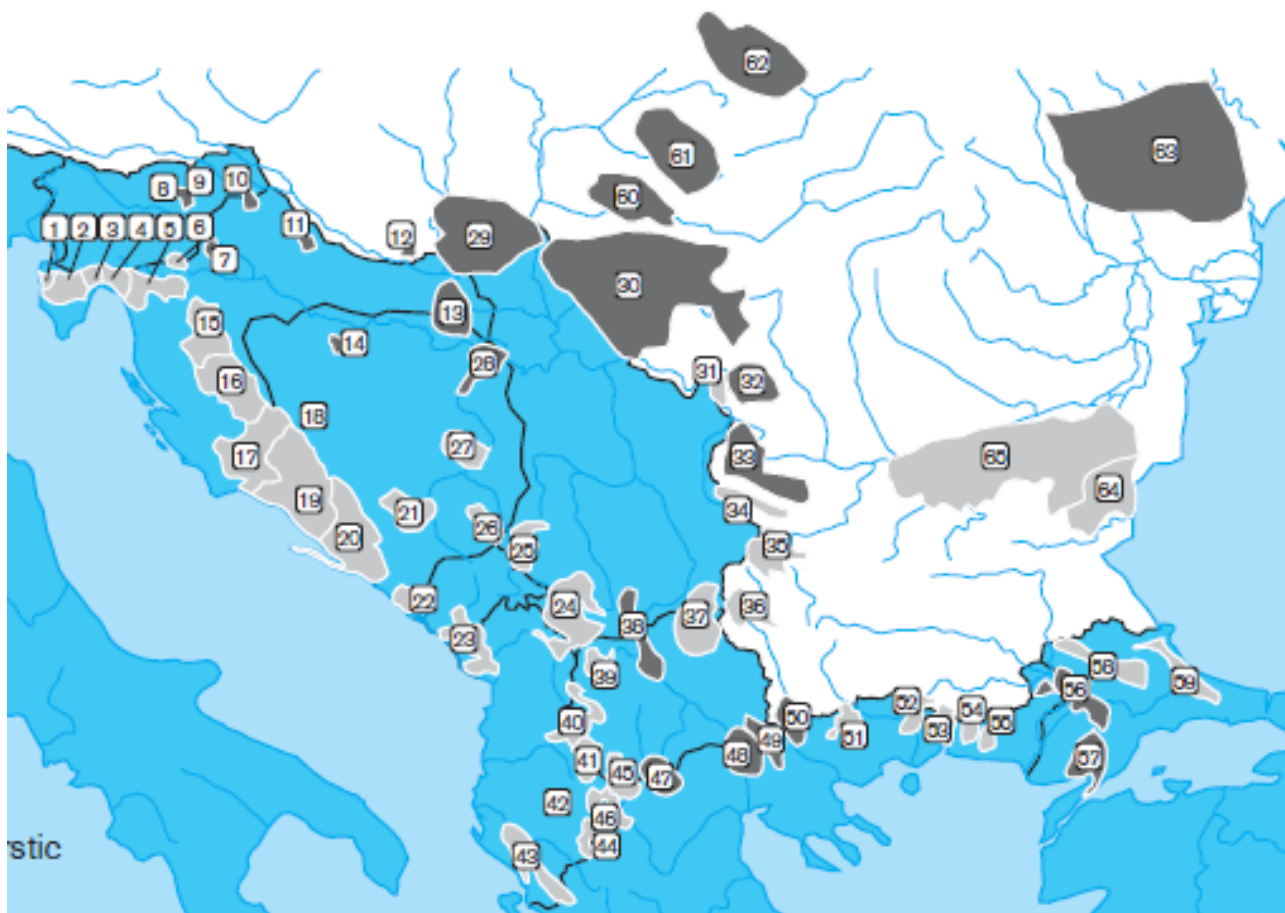
## 2. GEOHEMIJSKE KARAKTERISTIKE PODZEMNIH VODA MEDITERANSKOG DELA BALKANA

Eksploatacija podzemnih voda u širem regionu Balkanskog poluostrva znatno se povećala tokom poslednjih decenija, uglavnom zbog povećanja

navodnjavanja, industrije i turizma. Zato su mnogi resursi podzemnih voda u opasnosti da budu iscrpljeni preteranom eksploatacijom i ima za posledicu nedostatak koji postaje osnovna strateška odrednica u upravljanju vodnim resursima ovih zemalja. Pritisaci na resurse podzemnih voda su veći u letnjem periodu, kada je prirodno prihranjivanje minimalno, dok su potrebe za vodom maksimalne. Nedostatak podzemne vode je u većini slučajeva praćen lošim kvalitetom, posebno u zoni Mediterana gde je voda često veoma slana. U mnogim delovima regiona došlo je do opšteg pogoršanja kvaliteta podzemnih voda usled kontaminacije u oblastima prihranjivanja, prekomerne eksploatacije i zagađivanja. Smanjivanje izdašnosti izdani i pogoršanje kvaliteta u nekim delovima Balkana verovatno će povećati značaj eksploatacije prekograničnih vodonosnih slojeva. Bilateralna saradnja u ekonomskom razvoju, upravljanju i zaštiti zajedničkih vodonosnih slojeva postaće neophodnost, ne samo da bi se izbegao konflikt, već da bi se optimizovalo korišćenje i postigla bezbednost vode u kvalitativnom smislu.

Jedna regionalna procena prekograničnih vodonosnih slojeva (UNESCO/INWEB's internet site) koje dele dve ili više zemalja u širem regionu Balkana je pokazala svu složenost ovog pitanja, jer uključuje Mađarsku, Sloveniju, Hrvatsku, Rumuniju, Srbiju, Bosnu i Hercegovinu, Crnu Goru, Severnu Makedoniju, Albaniju, Bugarsku i Grčku ([www.inweb.gr](http://www.inweb.gr)). Neke prekogranične podzemne vode u ovom regionu su ranije identifikovane na manjem broju nacionalnih teritorija. Međutim, region je doživeo velike sukobe i političke promene u poslednjih trideset godina i izdani koje su se nalazile unutar jugoslovenske nacionalne teritorije sada se dele između novonastalih država. Raniji inventar registrovao je 23 prekogranična akvifera u regionu, dok je poslednja procena identifikovala čak 65 prekograničnih izdani na širem prostoru Balkana (slika 1).

Sveobuhvatna prezentacija o geohemiji i kvalitetu balkanskih podzemnih voda sadržana je u obimnom evropskom istraživanju obavljenom od 2008. do 2011. godine pod nazivom *Geochemistry of European Bottled Water* (Reimann *et al.*, 2010). Analiziran je kvalitet flaširanih mineralnih voda kao medijuma za uzorkovanje uz učešće različitih evropskih institucija i organizacija. U okviru projekta je iz četrdeset evropskih zemalja prikupljeno 1785 flaširanih voda koje reprezentuju 1247 bunara/bušotina/izvora na 884 lokacije. Sve flaširane vode su analizirane na 72 parametra u laboratoriji Saveznog instituta za geonauke i prirodne resurse (Federal Institute for Geosciences and Natural Resources) u Nemačkoj. Većina evropskih flaširanih voda je klasifikovana kao tip Ca-HCO<sub>3</sub>, zbog široko rasprostranjene karbonatne litologije, ali postoje značajne varijacije od tipa Na-HCO<sub>3</sub> koji se odnosi na granitne stene do tipa Na-Cl koji je povezan sa dubokim slanim rastvorima soli.



Slika 1. Pregledna karta prekograničnih izdani u širem regionu Balkanskog poluostrva (Aureli *et al.*, 2008.)

Dve evropske regije dobro reprezentuju geohemijske karakteristike podzemnih voda mediteranskog dela Balkana. Prema projektu *Geochemistry of European Bottled Water* iz uzoraka koji su dostavljeni na analizu, dominantni glavni joni u grčkim flaširanim vodama zbog dominirajuće litologije koja obuhvata krečnjak, dolomitski krečnjak, mermer i mafičko-ultramafične stene (ofioliti) sa  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , su hidrohemijски klasifikovani kao  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{HCO}_3^-$ . Istraživanjima je potvrđeno da se vodonosni slojevi ovih flaširanih voda kontinuirano dopunjuju slatkim vodom. Što se tiče fizičko-hemijskog kvaliteta vode, većina ovih uzoraka ispunjavaju zahteve propisane zakonodavstvom Evropske unije za mineralne vode i javno vodosnabdevanje. Samo za pojedine elemente, nekoliko uzoraka flaširane vode premašuje standarde vode za piće, npr. maksimalne vrednosti uočene su za Al, As, Ba, F<sup>-</sup>, Mn, Ni, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Se i U (Demetriades *et al.*, 2012). Mora se napomenuti da postoji izvesna neusaglašenost maksimalno dozvoljeno koncentracija pojedinih elemenata kvaliteta za flaširanu vodu i vodu za piće iz javnih sistema, tako je na primer za F<sup>-</sup> u flaširanoj mineralnoj vodi maksimalno dozvoljeno 5 mg/L, dok je za vodu za piće iz javnih sistema to 1,5 mg/L (Directive (EU) 2020/2184).

Dopunu ovim istraživanjima grčkih podzemnih voda daju rezultati posebne analize 102 uzorka iz centralne

i severne oblasti grčkog ostrva Evija (Euboea), čiji je cilj bio razumevanje evolucije podzemnih voda i izučavanje glavnih procesa koji utiču na njen sastav (Voutsis *et al.*, 2015). Analiza glavnih komponenti je urađena da bi se identifikovali osnovni prirodni i antropogeni procesi koji utiču na hemiju ove podzemne vode. Identifikovani su glavni faktori koji utiču na kvalitet; zasljanjivanje prodiranjem morske vode i kontaminacija NO<sub>3</sub><sup>-</sup> i obogaćivanje podzemnih voda sa Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> koji joj daje alkalne osobine, i rastvoreni Cr koji se javlja u aluvijalnom priobalju; kao i interakcija podzemna voda – serpentinit. Rezultati ove studije ukazuju na potrebu preduzimanja odgovarajućih mera za zaštitu resursa podzemnih voda u aluvijalnom obalnom području ostrva, uključujući i smanjenje količine unetih hemijskih đubriva na poljoprivrednom zemljištu, kao i praćenje eksploatabilnih kapaciteta izvorišta.

Panevropski projekat o geohemiji flaširanih mineralnih voda (*Geochemistry of European Bottled Water*) obuhvatio je i 14 flaširanih prirodnih voda iz Hrvatske, a tu su spadale mineralne i izvorske vode koje su dostupne na evropskom tržištu (Peh *et al.*, 2010). Rezultati hemijske analize pokazuju da ni jedna od ovih voda ne premašuje standarde kvaliteta koji se zahtevaju za ljudsku potrošnju. Takođe,

izvršeni su statistički testovi koji jasno pokazuju da je hemija vode u visokom stepenu usklađenosti sa regionalnom geologijom i litološkoj raznovrsnosti akvifera. Poznato je da se dinarski i panonski delovi Hrvatske u velikoj meri razlikuju po vrstama vode. Voda dinarskog regiona sadrži manje minerala u vodi, dok u panonskom regionu izvorske vode pokazuju jaču mineralizaciju u poređenju sa njihovim dinarskim pandanima. Obično sve hrvatske prirodne vode sadrže bikarbonatnu ( $\text{HCO}_3^-$ ) karakteristiku, pri čemu je kombinacija par katjona Ca–Mg karakteristika izvorskih voda, dok Na–K dominira u mineralnim vodama. Mineralne vode su prostorno ograničene na panonsku oblast zbog karakteristične geološke i posebno litološke građe i strukturalnog položaja njihovih vodonosnih slojeva. Izvorske vode se iz panonskog i dinarskog regiona hemijski bitno razlikuju u vrednosti elektroprovodljivosti (EP) i ukupno rastvorenih čvrstih materija (TDS) kao i koncentracije K, Mg,  $\text{SiO}_2$ , Al, As, Cd, Ba i Zr. Svi ovi sastojci su prisutni u većim koncentracijama u panonskim izvorskim vodama, osim u slučaju Al, Cd i Zr kojih ima više u svom dinarskom pandanu (od 1,50 za EC do 10,98 za Li, izraženo kao srednji odnosi).

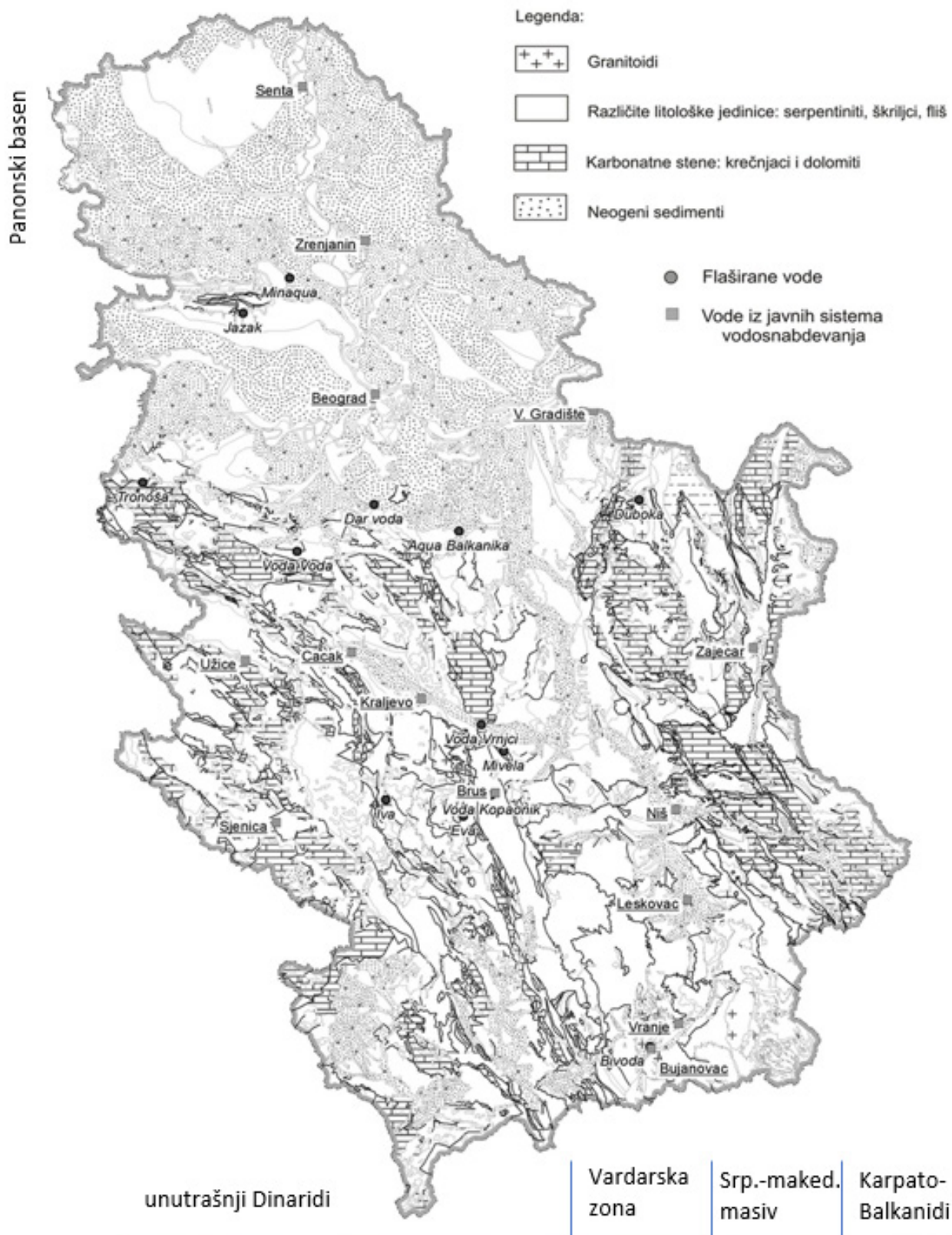
Dragocena saznanja predstavljaju složena geohemijska i hidrogeološka istraživanja 17 karstnih vrela sa obronaka planina Biokovo, Sutvid i Rilić na jadranskoj obali Hrvatske (Matić *et al.*, 2013). Pet njih je uključeno u regionalni i 3 u mesni lokalni vodovodni sistem. Ostale izvore koriste za piće lokalno stanovništvo i turisti iz individualnih sistema. Analize su pokazale da podzemne vode pripadaju tipu voda Ca– $\text{HCO}_3^-$ . Utvrđene su koncentracije 17 rastvorenih i ukupnih elemenata u tragovima, organskih jedinjenja, organskog ugljenika, hranljivih materija i jona, fenola, PCB-a i mineralnih ulja. Utvrđeni fizički i hemijski pokazatelji u uzorcima podzemnih voda su bili izuzetno niske koncentracije i višestruko manje od dozvoljenih prema propisima za prvu kategoriju podzemne vode i vode za piće. Rezultati analiza su obuhvatili i izotopska istraživanja u podzemnim vodama, po prvi put obavljena u bilo kom kraškom području Hrvatske. Izmerene vrednosti koncentracija radona za izvorsku vodu su se kretale od 0,45 Bq/L do 16,53 Bq/L, što je mnogo niže od referentnog 100 Bq/L nivoa za vodu za piće. U tri reprezentativna prolećna sedimenta određen je maseni udeo 16 elemenata. Najveće koncentracije pojedinih metala u ukupnim sedimentima (mg/kg, d.w.) su: olovo 2601, hrom 244, srebro 1,11, mangan 1178, cink 322, bakar 507 i barijum 461. Pretpostavlja se da su koncentracije olova u sedimentu prirodnog porekla.

Prezentovane osnovne geohemijske karakteristike podzemnih voda mediteranskog dela Balkana na primeru Grčke i Hrvatske daju dobar uvid u značaj upravljanja prekograničnim vodonosnim slojevima koji odlikuju ovaj deo jugoistočne Evrope.

### 3. GEOHEMIJSKE KARAKTERISTIKE PODZEMNIH VODA SRBIJE

U izradi Geohemijskog atlasa Evrope učešće iz Srbije uzele su dve institucije, Agencija za zaštitu životne sredine (Ministarstvo zaštite životne sredine Republike Srbije) i Geološki institut Srbije. Radi ravnomerne regionalne zastupljenosti, čime je postignuta reprezentovanost hidrogeoloških uslova formiranja podzemne vode, uzorci su uzeti sa 13 lokaliteta za flaširane vode i 14 lokaliteta za vode iz javnih sistema vodosnabdevanja (slika 2), (Petrović *et al.*, 2012). Ovim postupkom je uzeta u obzir podela teritorije Srbije na sledeće geotektonske celine: Panonski basen, Karpato-Balkanidi, Srpsko-makedonski masiv, Vardarska zona, i unutrašnji Dinaridi (Petrović *et al.*, 2010). Panonski basen se prostire u severnom delu Srbije i ima veoma raznoliku osnovu koja se sastoji od kristalastih stena, mezozojskih stena, granitoida i ofiolita duž margina Vardarske zone. Bazen se sastoji od paleogenskih, neogenih i kvartarnih sedimenata ukupne maksimalne debljine oko 4000 m. Karpato-Balkanidi se prostiru u istočnom delu Srbije i karakterišu se veoma složenim geološkim svojstvima, uz prisustvo svih formacija od najstarijih (prekambrijum) do najmlađih (kvartar). Ova celina je dominantno sastavljena od trijaskih i jurskih krečnjaka. Srpsko-makedonski masiv je kristalasto jezgro koje se nalazi između Vardarske zone na zapadu i Karpato-Balkanida na istoku i prostire se preko teritorije istočnog dela Severne Makedonije, severne Grčke i preko Turske se pruža dalje na istok. Ovaj masiv/celina sastoji se od dva kompleksa kristalastih škriljaca: donjeg visoko metamorfizovanog i pretkambrijske starosti, i gornjeg kompleksa zelenih škriljaca u rasponu starosti od proterozoika do donjeg paleozoika. Ove stene su granitoidi čija se starost kreće od paleozoika do tercijarnog doba. Vardarska zona se sastoji od nekoliko blokova raznovrsnog sastava, geološke istorije i provenijencije i obuhvata karakteristične okeanske elemente. Zapadni deo Vardarske zone sastoji se od nekoliko blokova raznovrsnog sastava, bogatih ultramafitima; zatim, santonskog ofiolitskog melanža sa metamorfizmom u rasponu do krede. Ovaj deo takođe obuhvata granitoide i vulkanske stene.

Centralni deo Vardarske zone je pokriven pojasom donjokrednog paraflisa koji počiva na jurskom ofiolitskom melanžu, dok metamorfizam varira u zavisnosti od starosti. Istočni deo Vardarske zone čine kristalasti škriljci nepoznate starosti, santonski fliš i vulkanske stene. Unutrašnji Dinaridi prostiru se u zapadnim delovima Srbije i nastavljaju se ka zapadu. Geološki, područje je veoma heterogeno i po litološkom sastavu i po starosti stena. Najzastupljenije su sedimentne stene iz doba paleozoika i mezozoika (trijaski krečnjaci i dolomiti), dok se tercijarne naslage javljaju sporadično. Vulkanske i bazične stene se javljaju samo povremeno, kao i metamorfne stene.



**Slika 2.** Šematska geološka karta Srbije sa prikazom lokacija izdani flaširanih voda i voda iz javnih sistema vodosnabdevanja (Petrović *et al.*, 2012)

Uzorci 13 flaširanih voda i 14 uzoraka voda iz javnog sistema vodosnabdevanja dopremljeni su na analizu u laboratoriji *Federal Institute for Geosciences and Natural Resources* (BGR) u Berlinu. Ove analize su obuhvatile pH, elektroprovodljivost, alkalitet i koncentracije 69 elemenata. Makrokomponente su određene metodom ICP-AES, mikrokomponente i elementi u tragovima metodom ICP-QMS, anjoni jonskom hromatografijom, alkalnost titracijom, amonijum jon fotometrijskom metodom. Parametar pH vrednost analiziranih flaširanih voda je u opsegu 5,6–7,8, što navodi prema raspoloživim komparativnim podacima da se u Evropi flaširaju kiselije vode, odnosno vode sa nižom pH vrednošću.

Vrednost elektroprovodljivosti u podzemnim vodama se kreće od 340 do 4560  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dok je prema našem Pravilniku preporučena vrednost do 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , a prema odgovarajućoj evropskoj Direktivi elektroprovodljivost nije limitirana („Službeni list SCG“ 53/2005 i „Službeni glasnik RS“ 43/2013). Vrednost EP zavisi od sadržaja i oblika rastvorenih materija u njoj i poredeći vrednosti medijane za flaširane vode Srbije (990  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) i flaširane vode Evrope (668  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) očigledno je da se u Srbiji flaširaju vode bogatije rastvorenim materijama. Rezultati analiza uzoraka 14 voda sa javnih sistema vodosnabdevanja Srbije, dostavljeni laboratoriji BGR-a, dobro reprezentuju regionalnu zastupljenost različitih hidrogeoloških sredina. Sve vode su neutralne do slabo bazne (pH 7,18–7,7), sa vrednostima EP < 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Poredeći vrednosti medijane za EP u ovim vodama uočavaju se iste vrednosti u vodama Srbije i vodama Evrope. U pogledu makrokomponenti, vrednosti medijane za  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  su veće u vodama Srbije, dok su vrednosti medijane za  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$  veće u vodama Evrope. Prema hemijskom sastavu voda iz javnih vodovodskih sistema, klasifikacijom prema učešću makrokomponentata, izdvojeno je deset tipova voda:  $\text{HCO}_3^-$ -Na,  $\text{HCO}_3^-$ -Ca,  $\text{HCO}_3^-$ -Ca-Mg,  $\text{HCO}_3^-$ -Ca-Na-Mg,  $\text{HCO}_3^-$ -Mg-Ca,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Ca-Na-Mg,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Ca,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Mg-Ca,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Ca-Mg,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ -Ca-Na-Mg. Ova klasifikacija ukazuje na raznolikost voda u pogledu osnovnog katjonsko-anjonskog sastava.

Područje Vojvodine je bogato podzemnom vodom, ali sa dominantno neodgovarajućim kvalitetom za bezbednu upotrebu za ljudsku potrošnju (Veljković i Lekić, 2019). Ovo su potvrdile i analize vode u okviru izrade Geohemijskog atlasa Evrope, uzorkovane iz javnih vodovodnih sistema gradova Sente i Zrenjanina, u kojima je detektovan povišen sadržaj As, B i I, što je karakteristika podzemnih voda u srednjem i severnom Banatu. Visok sadržaj arsena (As) čija je MDK do 10  $\mu\text{g}/\text{l}$ , pokazuje da ga u vodi za piće u sistemu Sente ima dva puta više, a u Zrenjaninu je čak 7 puta veći sadržaj od dozvoljene vrednosti. Zbog kancerogenog i toksičnog svojstva As, kao i organoleptičkih svojstava (boje, mutnoće, mirisa i

ukusa) vode za piće na ovom području nisu bezbedne za ljudsku potrošnju. U odnosu na 579 analiziranih evropskih voda iz javnih sistema, prema *Geochemistry of European Bottled Water* (2010), najviša koncentracija bora je zabeležena u vodi za piće u Senti i Zrenjaninu. Geološko objašnjenje je da se bor taloži u naslagama evaporita (u kojima se taloži i jod) ili se vode obogaćuju borom iz neogenih sedimenata. Bor je često i indikator zagađenja, najčešće od hemijske industrije (proizvodnja deterdženata, sapuna, stakla, agrohemikalija i farmaceutskih proizvoda). Ipak najčešće se bor (B) u podzemnim vodama javlja kao posledica raspadanja stena.

Generalni rezultat ispitivanja katjonsko-anjonskog sastava naših podzemnih voda ukazuje da se u vodi za piće 14 javnih sistema za vodosnabdevanje mogu prepoznati 10 tipova voda, dok se za razliku od njih flaširane vode mogu svesti na manji broj tipova. Ovo potvrđuje raznolikost naših podzemnih voda po hemijskom sastavu i opravdava širi regionalni geohemijski pristup izučavanja podzemnih voda kako je predstavljeno u ovom radu.

#### 4. ZAKLJUČAK

U skladu sa sloganom ovogodišnjeg obeležavanja Svetskog dana voda - „učiniti nevidljivo vidljivim“, sadržaj ovog preglednog rada o geohemijskim karakteristikama podzemnih voda mediteranskog dela Balkana sa naglaskom na podzemne vode Srbije ističe značaj održivog upravljanja prekograničnim resursima podzemnih voda. Povećan broj zajedničkih vodonosnih slojeva na Balkanu, ranije 23 a sada 65, nastalih i raspadom jugoslovenske države izvesno je da će stvoriti složenije bilateralne aktivnosti povezane sa eksploatacijom i zaštitom vode sa obe strane granica novih država. Tako će zajedničko upravljanje prekograničnim/međunarodnim resursima podzemnih voda od naučnog i hidro-tehničkog problema, sve više postajati politički problem.

Geohemijske karakteristike analiziranih podzemnih voda Srbije posledica su geoloških i hidrogeoloških uslova sredine kroz koju ona cirkuliše i u kojoj se formira njen kvalitet. Razlika se najviše ispoljava u ukupnoj mineralizaciji, koja je u rasponu 0,2 do 3,4 g/l. Sa druge strane, ispitivane vode iz javnih sistema za vodosnabdevanje u centralnoj Srbiji zadovoljavaju propisani kvalitet, pošto su vrednosti svih ispitivanih parametara ispod limitiranih vrednosti. Izuzetak su analizirane vode iz javnog vodovodnog sistema Zrenjanina i Sente, prvenstveno zbog vrednosti arsena (As) i bora (B) koje premašuju vrednosti dozvoljene za bezbednu vodu za ljudsku potrošnju.

Rad doprinosi razumevanju značaja uspostavljanja zajedničkih vladinih i nevladinih tela, zajedničkih programa za monitoring, razmenu informacija i podataka i izrade zajedničke strategije održivog



upravljanja prekograničnim vodnim resursima. Takođe, nameće se potreba budućeg upravljanja prekograničnim izvorštima podzemnih voda kroz šire regionalne projekte, na primer pod sloganom „voda za balkansku saradnju“.

## LITERATURA

1. Anon. UNESCO/INWEB's internet site under the menu Water Database, Retrived anuary 10, 2022, from [www.inweb.gr](http://www.inweb.gr)
2. Aureli, A. *et al.* (2008) *Groundwater Resources in the Mediterranean Region: Importance, Uses and Sharing* (Water in the Mediterranean), IEMed. 2008.
3. Demetriades, A. *et al.* (2012) *The geochemical atlas of European ground water with emphasis on Hellas*, Bulletin of the Geological Society of Greece (2012), vol. XLVI, p. 39-80.
4. Directive (EU) 2020/2184– Directive od the quality of water intended for human consumption
5. Matić, N. *et al.* (2013) *Geochemical and isotopic characteristics of karstic springs in coastal mountains (Southern Croatia)*, Journal of Geochemical Exploration 132, p. 90–110.
6. Peh, Z. *et al.* (2010) *Composition and variation of major and trace elements in Croatian bottled waters*, Journal of Geochemical Exploration 107, p. 227–237.
7. Petrović, T. *et al.* (2012) *Makro i mikroelementi u flaširanim vodama i vodama iz javnih vodovoda u Srbiji*, Hemijska industrija 66(1), str. 107–122.
8. Petrović, T. *et al.* (2010) *Hydrogeological conditions for the forming and quality of mineral waters in Serbia*, Journal of Geochemical Exploration 107, p. 373–381.
9. Reimann, C., Birke, M. (Ed) (2010) *Geochemistry of European Bottled Water*, Retrived January 12, 2022, from [https://www.bgr.bund.de/EN/Themen/Wasser/Projekte/abgeschlossen/Beratung/Geochem\\_EU\\_MW/geochem\\_eu\\_mw\\_projektbeschr\\_en.html?nn=1546392](https://www.bgr.bund.de/EN/Themen/Wasser/Projekte/abgeschlossen/Beratung/Geochem_EU_MW/geochem_eu_mw_projektbeschr_en.html?nn=1546392)
10. Scheidleder, A. *et al.* (1999) *Groundwater quality and quantity in Europe*, Copenhagen, European Environment Agency - EEA.
11. „Službeni list SCG“ 53/2005 i „Službeni glasnik RS“ 43/2013 - *Pravilnik o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu*
12. Veljković, N., Lekić, D. (Ur) (2019) *Životna sredina u Srbiji 2004 – 2019 (Kvalitet vode za piće)*, Beograd, Agencija za zaštitu životne sredine, str. 149-153.
13. Voutsis, N. *et al.* (2015) *Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods*, Journal of Geochemical Exploration 159, p. 79–92.