

## Specifičnosti hemizma termomineralnih voda Sijarinske Banje kao posledica hidrogeoloških svojstava

---

*Istraživanje termomineralnih voda Sijarinske Banje izvedeno je sa zadatkom da se utvrdi specifičnost hemizma podzemnih voda u odnosu na hidrogeološke faktore područja. Na osnovu klasifikacije O. A. Alekina sve vode spadaju u termomineralne vode bikarbonatne klase, natrijumske grupe, II tipa. Upoređujući dobijene rezultate sa ranijim istraživanjima (Ristić V. 2002. Sijarinska Banja – izvor zdravlja i života. Leskovac: Podružnica Srpskog lekarskog društva) može se konstatovati da se hemijski sastav makrokomponenti nije bitnije promenio, što ukazuje na relativno stabilan hemizam tokom vremena, odnosno da su rezultati u posledičnoj vezi sa geološkom građom terena. Visoke koncentracije bikarbonata i natrijuma potiču iz stenske građe podloge. Prisustvo  $\text{NH}_4^+$  najverovatnije je posledica antropogenog zagađenja zemljišta koji usled infiltracije atmosferskih padavina u pri površinskim slojevima dospeva u podzemne vode Sijarinske Banje.*

---

### Uvod

Sijarinska Banja se nalazi se na jugu Srbije u opštini Medveđa, udaljena je 330 km jugozapadno od Beograda i 52 km jugoistočno od Leskovca. Na severu Sijarinske Banje nalazi se planina Goljak, na istoku Sijarina, na jugu Svirce, a na zapadu brdo Banja. Istražno područje se nalazi na 492 m nadmorske visine.

Na području Sijarinske Banje nalazi se u dužini od 800 metara veliki broj termomineralnih izvora: Jablanica, Zdravlje, Suzica, Snežnik, Kiseljak i bušotina B-4 u „Gornjoj” Banji i Raj, Spas, Borovac, Gejzir, Veliki Gejzir, Mali Gejzir, Inhalator i Rimski izvor u „Donjoj” Banji. Vode istražnog područja koriste se za lečenje pijenjem i kupanjem, te narod dolazi na lečenje od raznovrsnih bolesti. Sijarinska Banja jedna je od najznačajnijih banja u Srbiji. Najveći vodotokovi istražnog područja su reke Jablanica, koja nastaje od Banjske i Tularske reke, i Banjska reka, koja protiče kroz Sijarinsku Banju (Ristić 2002).

Na terenu je zastupljen pukotinski tip izdani, formiran u okviru dacito-andezita. Podzemne vode izdani kaptirane bušotinom B-4 su u direktnoj hidrauličkoj vezi sa rečnim tokovima (Petrović Pantić i Zlokolica Mandić 2012).

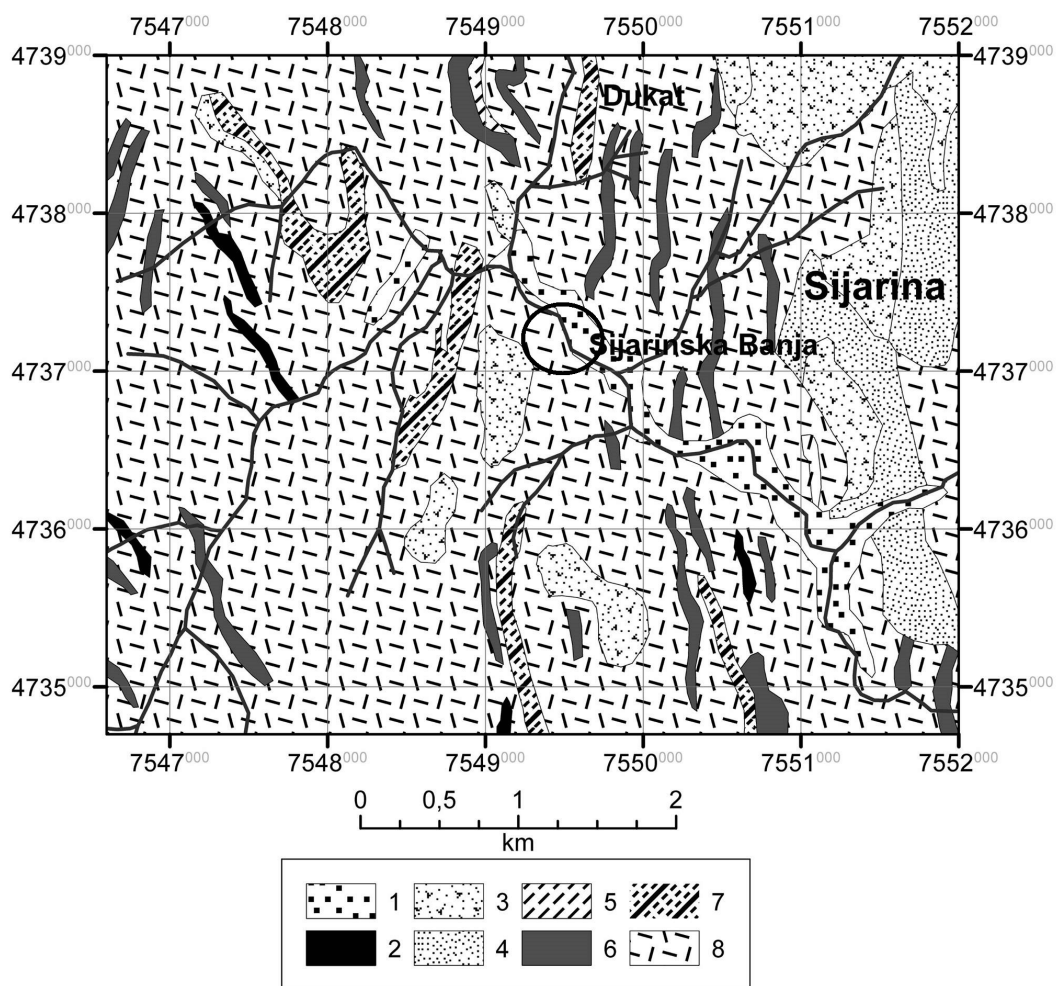
Reljef istražnog područja je vulkanogenog porekla, oblikovan pod dejstvom fluvio-denudacionih procesa, spiranja, jaružanja i mehaničkog raspadanja stena (Vukanović *et al.* 1965).

Teren je složene geološke građe i pripada zoni Tupalske dislokacije, koju čine Lecka vulkanska oblast i tupalska andezitska masa, čije su površinske manifestacije terena različite i zavise od karaktera stena (slika 1). Od stena u sastav geološke građe ulaze sitnozrni biotitski gnajsevi, leptinolit i mikašisti, kvarciti, krečnjaci, mermeri, migmatiti i kristalasti škriljci. Tercijarne tvorevine su predstavljeni gornjoooligocenskim sedimentima, andezitima i njihovim piroklastitima kao i neogenim naslagama (Vukanović *et al.* 1965).

---

*Anastasija Đorđević (1997), Lebane, Cara Dušana 29/A, učenica 2. razreda Gimnazije u Lebanu*

*MENTOR: Dejan Nešković, master inž., stručni saradnik, Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu*



Slika 1. Geološka karta istražnog područja (crtež A. Avramović, prema OGK SFRJ K 34-44, list Leskovac, 1:100000)

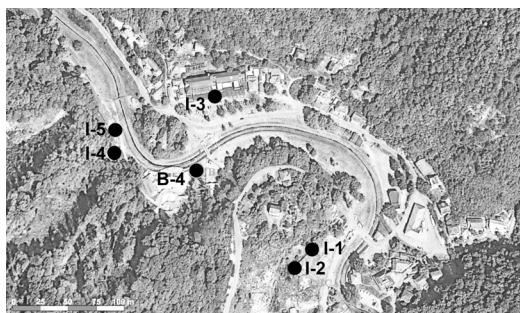
Legenda:

1 – GS – Sitnozrni gnajsevi, leptinolit i mikašisti, neraščlanjeni; 2 – GB – Sitnozrni biotitski gnajsevi;  
 3 – A – Amfibolitski škriljci i amfiboliti; 4 – Se – Serpentiniti; 5 –  $^5\text{Ol}_3$  – Tufovi, tufiti, tufni peščari, peskoviti  
 laporci, krečnjaci, peščari i glinci; 6 –  $\alpha\text{bh}$  – Biotit-hornblenda andeziti; 7 – Q – Kvarcne mase i brečce;  
 8 – al – aluvijum.

Figure 1. Geological map of the explored area (drawing A. Avramović, based on OGK/ General Geologic maps/ SFRJ K 34-44, Leskovac, 1:100000)

Legend:

1 - GS – Gneiss, leptinolitite and schist, undivided; 2 - GB – Gneiss; 3 - A – Amphibolite's shale and amphibolites; 4 - Se – Serpentinite; 5 -  $^5\text{Ol}_3$  – Tuffs, tuffite, tuff's sandstone, sandy marls, limestones, sandstones and clays; 6 -  $\alpha\text{bh}$  – biotite-hornblende andesite; 7 - Q – Quartz stones and breccia; 8 - al – alluvium.



Slika 2. Položaj stajnih tačaka (prema: earth.google.com)

Figure 2. Sampling points (according to: earth.google.com)

Na osnovu ranijih istraživanja ustanovljeno je da izvori potiču od hidrotermalnih rastvora, koji su nastali u postvulkanskoj aktivnosti (Milojević 1990, prema Petrović *et al.* 2012). Podzemne vode sa većih dubina se mešaju sa malo mineralizovanim vodama iz plićih slojeva i na taj način nastaju vode Sijarinske Banje, navodi N. Milojević. Prema Protiću (1995), termomineralne vode Sijarinske Banje su formirane u okviru Lecke vulkanske oblasti. Ove vode cirkulišu po kontaktu dacitskog dajka levom obalom reke, a ka jugoistoku dajk se gubi ispod aluvijuma, kod izvora Jablanice. Utvrđeno je da je otkriven dacit koji ima nastavak u kontaktu sa škriljcima u pravcu severoistoka. Južnije se javlja veliki broj proboja dacito-andezita subvulkanske facije (Milojević 1990, prema Petrović *et al.* 2012).

Izvori termomineralnih podzemnih voda se nalaze na maloj udaljenosti (slika 2), a njihovi hemijski sastavi se razlikuju u pojedinim komponentama (Ristić 2002), pa je cilj ovog rada analiza faktora koji bi mogli da utiču na specifičnosti hemizma ovih voda. Vršena je uporedna analiza dobijenih podataka sa rezultatima ranijih istraživanja kako bi se ispitala stabilnost hemizma.

## Materijal i metode

Uzorkovane su podzemne vode sa pet izvora – sa izvora Suzica, Jablanica, Hisar, Borovac i Spas. Ove lokacije su odabrane za uzorkovanje imajući u vidu da se na njima ređe vrše ispitivanja u odnosu na bušotinu B-4, koja se permanentno istražuje duži niz godina. Uzorkovanje je izvršeno jednokratno u prvoj polovini avgusta, nakon lokalnih padavina kako bi se hemijski sastav voda uporedio sa ranijim istraživanjima gde je uzorkovanje vršeno u sušnom periodu godine. Primenjene su standardne metode hidrohemijskog istraživanja (Papić 1984). Volumetrijskom metodom su određeni  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , kolorimetrijskom metodom  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , plamenom fotometrijom  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  i atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom Fe, Al, Mn i Cu. Računskim putem su određeni tvrdoća i ukupna mineralizacija vode. Temperatura je merena termometrom, elektroprovodljivost – konduktometrom (EC 215), a pH vrednost – pH metrom (PCE-PH205).

Tabela 1. Osnovni parametri uzorkovanih voda

Izvor	Temperatura (°C)	Elektroprovodljivost (μS/cm)	Mineralizacija (mg/L)	Tvrdoća vode (°dH)	pH vrednost
Suzica	29.0	4421	2837	12.90	6.7
Jablanica	26.2	4392	2811	12.90	6.6
Hisar	40.0	4490	2852	16.68	7.2
Borovac	28.5	4162	2703	14.14	7.3
Spas	29.0	4170	2639	19.18	6.9

## Rezultati i diskusija

Rezultati osnovnih parametara ispitivanih voda dati su u tabeli 1. Rezultati pokazuju da se analizirani uzorci međusobno ne razlikuju puno u pogledu elektroprovodljivosti, tvrdoće vode i ukupne mineralizacije. Međutim, uočljiva je razlika u temperaturi ovih izvora. Na osnovu rezultata temperature vode zaključuje se da vode Sijarinske Banje ne cirkulišu na istoj dubini. Iz tabele se vidi da je temperatura na četiri izvora (Suzica, Jablanica, Borovac i Spas) u rasponu od 26.2°C do 29.0°C, dok je na izvoru Hisar temperatura vode 40.0°C (temperatura na izvoru B-4 je 72.0°C). Elektroprovodljivost za sve uzorke je u intervalu od 4162  $\mu\text{S}/\text{cm}$  do 4490  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Tvrdoća vode je od 12.90°dH (izvori Suzica i Jablanica) do 19.18°dH (izvor Spas). pH vrednost je u rasponu od 6.6 do 7.3.

Hemizam ispitivanih voda dat je u tabeli 2. Iz ove tabele se vidi da u anjonskom sastavu prevladava bikarbonatni jon, dok je od katjona najzastupljeniji jon natrijuma, te se zbog ovakvog hemizma vode izvora Spas, Borovac, Hisar, Jablanica i Hisar svrstavaju u vode bikarbonatne klase, natrijumske grupe, II tipa, prema klasifikaciji O. A. Alekina.

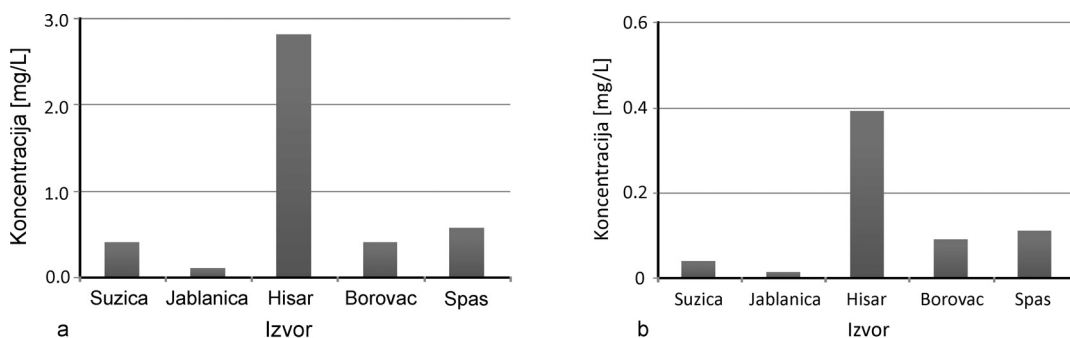
Najveće razlike u hemizmu vode se primećuju kod nitrata i fosfata, što se može smatrati posledicom pripovršinskog zagađenja. Određene razlike postoje i u koncentracijama elemenata

koji su manifestacija geološke građe terena – natrijumu, gvožđu i manganu.

Koncentracija  $\text{HCO}_3^-$  varira od 2830 mg/L do 3050 mg/L. Njihova visoka koncentracija potiče rastvaranjem  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . U geološku građu istražnog područja ulaze krečnjaci i mermeri. U reakciji  $\text{CO}_2$  iz voda sa kalcitom i vodom nastaje  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  koji je vrlo nepostojan, što dovodi do rastvaranja kalcijum-bikarbonata. Kalcijum-bikarbonat se razlaže na jone kalcijuma i bikarbonata, pa bikarbonatni jon ulazi u hemijski sastav voda.

Koncentracije  $\text{Na}^+$  su od 941 mg/L (izvor Borovac) do 1078 mg/L (izvor Jablanica) i prelaze maksimalne granice koncentracije propisane za ispravne vode za piće (150 mg/L). Poreklo natrijuma uslovljeno je geološkom građom. Na terenu se javljaju stene među kojima preovlađuju plagioklasi i njihov predstavnik albit, koji sadrži visoke koncentracije natrijuma (10%). Pored stena izgađenih od plagioklasa, na terenu su zastupljeni i serpentiniti i biotit-hornblenda andenziti u čiji sastav, takođe ulaze i plagioklasi. Teren čine i gornjooligocenski sedimenti, koji su predstavljeni peščarima, glincima i tufovima, u kojima se albit javlja kao sekundarni mineral. Cirkulacijom termalne vode razlažu albit, prevode ga u rastvor i na taj način natrijum dospeva u podzemne vode.

Koncentracije Fe kreću se u intervalu od 0.1 do 2.8 mg/L (slika 3b), i veće su u odnosu na maksimalno dozvoljenu koncentraciju u isprav-



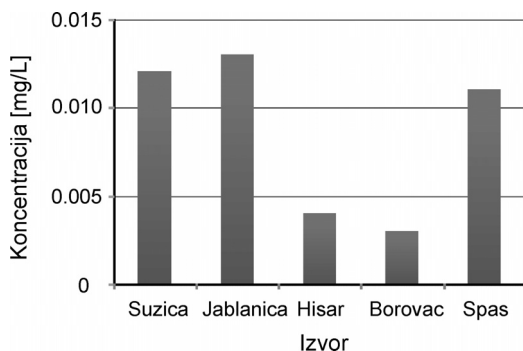
Slika 3. Koncentracije mangana (a) i koncentracija gvožđa (b)

Figure 3. Concentrations of manganese (a) and iron (b)

nim vodama za piće (0.3 mg/L) na izvorima Suzice, Hisara, Borovca i Spasa, dok je na izvoru Jablanice u okviru dozvoljenih granica (tabela 2). Koncentracije Mn (0.013-0.39 mg/L) (slika 3a) veće u odnosu na MDK (0.05 mg/L) na izvorima Hisar i Borovac. Poreklo Fe i Mn u podzemnim vodama Sijarinske Banje može se povezati sa gnajsevima koji se nalaze u geološkoj građi terena (Vukanović *et al.* 1965). U sastav gnajseva ulaze granati. U granate spadaju piralspite u čiji sastav ulaze gvožđe i mangan. Zbog ove činjenice pretpostavlja se da upravo iz piralspita potiču gvožđe i mangan u vodama Sijarinske Banje. Rastvorljivost piralspita zavisi od temperature vode (Filipović i Dimitrijević 1991), pa se razlika u koncentracijama ispitanih parametara između izvora može objasniti različitim temperaturama izvora.

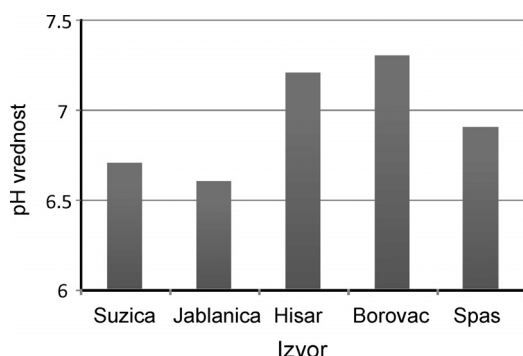
Koncentracije hlorida u rasponu od 96 do 118 mg/L. One se nalaze u dozvoljenim koncentracijama (maksimalna vrednost koncentracije u ispravnoj vodi za piće iznosi 200 mg/L). Istražno područje je izgrađeno i od kristalastih škriljaca, koji su predstavljeni zelenim škriljcima. Boju zelenih škriljaca uslovljavaju soli hlorida, prvenstveno natrijum-hlorid. Soli hlorida ( $\text{CaCl}_2$ ) su dobro rastvorne u vodi pri visokim temperaturama, pa njihovim rastvaranjem hloridni jon dospeva u vodi.

Koncentracije bakra su između 0.003 i 0.013 mg/L (slika 4), što predstavlja zanemarljive vrednosti u odnosu na njegove maksimalno dozvoljene koncentracije (2 mg/L). Prema pretpostavci da se vode formiraju u Leckom andezitskom masivu (Protić 1995), koji sadrži bakar u mineralima halkopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), enargita ( $\text{CuAsS}_4$ ), tetraedrita [ $\text{Cu}_6(\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2)\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ] i luzoita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), mogle bi se očekivati visoke koncentracije bakra u vodama. Visoke koncentracije bakra su očekivane i zbog tupalskog andezitskog masiva, koji se nalazi u blizini, a sadrži bakar u vidu minerala halkopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) i enargita ( $\text{Cu}_2\text{CuAsS}_4$ ). Međutim, bakra u ovim vodama ima u niskim koncentracijama. U vodama u kojima pH vrednost nije kisela, bakar ne može da se zadrži, već se taloži (Protić 1995). Razlog nepostojanosti, odnosno malih koncentracija bakra u ovim vodama može biti upravo pH vrednost koja je bliska neutralnoj (6.6-7.3) (slika 5). Između ostalog, pomenuti minerali se verovatno nalaze



Slika 4. Koncentracija bakra

Figure 4. Concentrations of copper



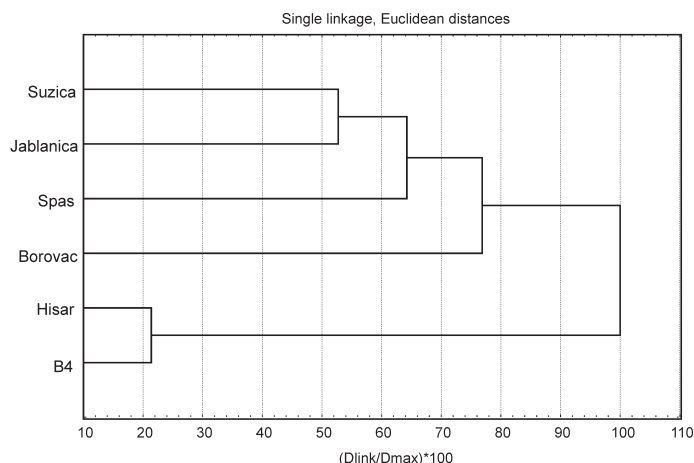
Slika 5. pH vrednost

Figure 5. pH value

na većoj dubini, onda ih sama mineralna voda ne dotiče, pa bakar ne dospeva do vode.

Koncentracija  $\text{NH}_4^+$  (0.1-0.4 mg/L) je iznad maksimalno dozvoljene koncentracije u vodama za piće (0.1 mg/L) u svim uzorcima. Koncentracije nitrata (0.3-7.0 mg/L) su u okviru granica maksimalno dozvoljenih koncentracija u vodi za piće (50 mg/L). Ranija istraživanja (Ristić 2002) pokazuju da su koncentracije amonijum jona u sušnom periodu godine ispod granica detekcije. Kaptaže ovih izvora su u lošem stanju, pa se prisustvo azotovih jedinjenja u vodama vezuje za sekundarno zagađenje, odnosno zagađenje nastaje u pripovršinskim slojevima – dolazi do mešanja izdanskih voda sa vodama iz površinskih



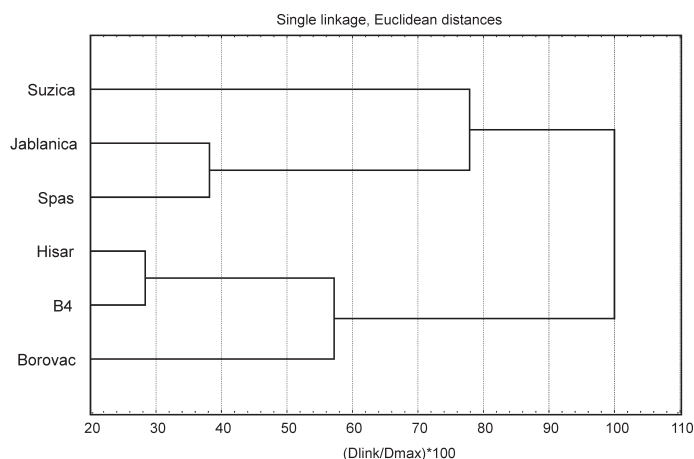


Slika 6.

Dijagram sličnosti izvora na osnovu koncentracije metala i bikarbonata

Figure 6.

Diagram of similarities sources according to concentrations of metals and bicarbonate ions



Slika 7.

Dijagram sličnosti izvora na osnovu koncentracije anjona

Figure 7.

Diagram of similarities sources according to concentrations of anions

slojeva. Uzorkovanje za potrebe ovog istraživanja je vršeno neposredno nakon padavina što ide u prilog pretpostavci da amonijum jon doppeva u podzemne vode infiltracijom atmosferskih padavina. U vreme uzorkovanja  $\text{NH}_4^+$  se još uvek nije oksidovao do nitrata, pa su koncentracije nitrata niske, što ukazuje na skorašnje zagađenje. Koncentracije fosfata (0.06-4.90 mg/L) se nalaze iznad dozvoljenih granica u vodama za piće (0.03 mg/L). Fosfati u vodama takođe su indikatori organskog zagađenja.

Upoređujući dobijene rezultate sa ranijim istraživanjima (Ristić 2002) može se konstatovati da se hemijski sastav makrokomponenti nije bitnije promenio, što ukazuje na relativno stabilan hemizam tokom vremena, odnosno da on prevashodno potiče od geološke građe tla.

Iz dijagrama dobijenog klaster analizom (slika 6), rađenom po parametrima na koje nema

površinskog uticaja (metali i bikarbonatni jon), može se videti da se izvori grupišu u dve grupe. Izvor Hisar, koji se najviše razlikuje od ostalih izvora, najbliži je po hemizmu bušotini B-4. Najbliži izvori druge grupe su Suzica i Jablanica, sa njima Spas, kao i Borovac. Geološke karakteristike lecke vulkanske oblasti i tupalske andezitske mase su različite, te odatle potiče i razlika u hemizmu – viša koncentracija bikarbonata, gvožđa i mangana na izvoru Hisar u odnosu na ostale izvore (tabela 2). I klaster analiza za koncentraciju anjona (slika 7), koji bi mogli da ukažu na površinsko zagađenje, pokazuje da se izvori dele u dve grupe. Grupe su unekoliko kompatibilne sa prethodnom analizom: jednoj grupi pripadaju Hisar, B-4 i Borovac, dok su u drugoj grupi Suzica, Jablanica i Spas. Saglasnost rezultata klaster analize ukazuje da površinsko zagađenje ima mali uticaj na ove izvore.

## Zaključak

Prema klasifikaciji O. A. Alekina sve vode se svrstavaju u vode bikarbonatne klase, natrijumske grupe, II tipa. Dobijeni rezultati su slični rezultatima iz ranijih istraživanja, što ukazuje da hemijske osobine ovih voda zavise prvenstveno od geološke građe terena.

Temperatura vode na izvoru Hisar je viša od temperature drugih istraživanih izvora, zaključujemo da on cirkuliše na većoj dubini. Po hemizmu, na osnovu klaster analize, karakteristike izvora Hisar takođe najviše odstupaju od karakteristika ostalih izvora.

Iako su na terenu zastupljeni halkopirit i enargit, u vodama je bilo zanemarljivih koncentracija bakra. Činjenica da u sredinama u kojima pH vrednost nije kisela bakar ne može da se zadrži je razlog zašto nema bakra u ovim vodama, pošto je pH vrednost na svim izvorima bliska neutralnoj.

Postojanje gvožđa i mangana u vodama Sijarinske Banje može se vezati za gnajseve, gde spadaju piralspite. U sastav piralspita nalaze se gvožđe i mangan. Na različitim temperaturama piralspita se različito rastvaraju, te odatle razlike u koncentraciji gvožđa i mangana na izvorima.

Izuzetak u hemizmu, mikrokomponente koje ne zavise od geološke građe, su vrednosti azotnih jedinjenja i fosfata u većem broju uzoraka. Rezultati analiza ovih parametara se razlikuju od prethodnih istraživanja i menjali su se pod uticajem antropogenog faktora i atmosferskih padavina, te je zagađenje voda primećeno samo u pripovršinskim slojevima. Zbog povišenih koncentracija u periodu uzorkovanja, voda nije bila za piće.

**Zahvalnost.** Zahvaljujem se svom mentoru Dejanu Neškoviću i studentu Aleksi Vujinoviću (departman MKPG na Rudarsko-Geološkom fakultetu) na pomoći oko interpretacije rezultata.

## Literatura

- Filipović B. i Dimitrijević N. 1991. *Mineralne vode*. Beograd: RGF Univerziteta u Beogradu
- Petrović Pantić T., Zlokolica Mandić T. 2012. Hidrogeotermalni sistem Sijarinske banje. U *IV Kongres banja sa međunarodnim učešćem* –

*zbornik radova* (ur. M. Lazović *et al.*). Vrnjačka Banja: Udruženje banja Srbije, str. 154-163.

Protić D. 1995. *Mineralne i termalne vode Srbije*. Beograd: Geoinstitut

Ristić V. 2002. *Sijarinska Banja – izvor zdravlja i života*. Leskovac: Podružnica Srpskog lekarskog društva

Vukanović M., Karajičić Lj., Dimitrijević M., Možina A., Gagić A., Jevremović M. 1965. *Tumač za list Leskovac, K 34-44*. Beograd: Savezni geološki zavod

---

Anastasija Đorđević

## The Specificity of the Chemism of Thermomineral Waters from Sijarinska Banja Spa as a Consequence of Hydrogeological Factors

The research of thermomineral waters from Sijarinska Banja Spa was done to show the specificity of the chemism of subterranean waters in regard to hydrogeological factors of the terrain. Based on the classification of O. A. Alekin, all waters belong to the thermomineral water bicarbonate class, sodium group and II type. Comparing the obtained results with the results of earlier research (Ristić 2002), it can be concluded that the waters of Sijarinska Banja Spa have a stable chemical composition of macro components in different periods of time, so the results are related to the geological structure of the field. It can be concluded with great certainty that there is a high concentration of bicarbonate and sodium ions caused by the geological structure of the field. The presence of  $\text{NH}_4^+$  is most likely a consequence of anthropogenic soil pollution which, due to infiltration of precipitation in the layers near the surface, reaches the groundwater of Sijarinska Banja Spa.

