

MINERALNE VODE POHORSKOG PODRUČJA

Stanko Miholić

U svojim ranijim publikacijama (18—22) upozorio sam na paralelitet, koji postoji između starosti rasjelina i pukotina nastalih tokom pojedinih orogenih pokreta u geološkoj prošlosti i sadržaja na izvjesnim teškim metalima u mineralnim vodama, čija je pojava vezana na te pukotine i rasjeline. Tako se pokazalo, da se mineralne vode, koje sadržaju pretežito uran ili su jako radioaktivne, javljaju u području rasjelina nastalih u starijem arhaiku, one sa pretežitim pikljem ili kobaltom vezane su za mlađi arhaik, one sa bakrom za stariji paleozoik, one sa kositrom za mlađi paleozoik, one sa cinkom na kredu, one sa olovom na stariji tercijar i konačno one sa pretežitom živom na pukotine i rasjeline nastale za vrijeme orogenih pokreta najmlađe geološke prošlosti i sadašnjice. Ova pravilnost ima statistički karakter, a dobivena je studijem literature, pri čemu su s jedne strane sakupljeni svi podatci o dolaženju teških metala u pojedinim vodama, a s druge strane ispitani su geološki odnosi izvorišta dotičnih voda. Kako su međutim određivanja teških metala u mineralnim vodama dosta malobrojna i uglavnom ograničena na Evropu, to se taj paralelitet mogao utvrditi samo za točke, koje su vrlo daleko jedna od druge. Uslijed toga mogao bi se postaviti prigovor slučajnosti tim više, što je i geološka starost za neke rasjeline, na koje su pojedine mineralne vode vezane, sporna.

Ipak je ova hipoteza i u svom prvobitnom obliku (18) pobudila u inozemstvu izvjestan interes. Tako prof. Robert K a m p e u svom djelu: Hydrologie. 2. Band. Berlin 1934. na str. 173. kaže: »Pojedini teški metali dolaze u mineralnim vodama, ali u tako malim količinama, da terapijski jedva igraju neku ulogu. Njihova bi prisutnost ipak mogla da bude od važnosti za naučno

istraživanje njihovog podrijetla. Prema Miholiću, koji se tim pitanjem potanko bavio i mineralne vode u Jugoslaviji ispitaio na njihov sadržaj na teškim metalima, mogu se s tog gledišta razlikovati tri grupe: 1. vode, u kojima od teških metala pretežu *nikalj* i *kobalt* (na pr. Homburg v. d. H., Roncegno u Italiji, Ronneby u Švedskoj itd.); 2. vode, u kojima preteže *kositar* (Vichy, Kissingen, Vrdnik u Jugoslaviji itd.); 3. vode, u kojima preteže *olovo* i *cinak* (Pyrmont, Levico, Boračova u Jugoslaviji itd.). Miholić nalazi pravilan odnos između tih grupa i geološke starosti njihovih izvorišta. Grupa 1 odgovarala bi arhajskom, 2 variscičkom, a 3 alpinskom boranju. On očekuje plodnu primjenu tih odnosa u tektonici i historijskoj geologiji.

U djelu Lehrbuch der Bäder- und Klimaheilkunde od prof. H. Vogt-a. Erster Teil. Berlin 1940. na str. 14. R. Kamp e i G. K n e t s c h kažu: »Miholić je pokušao, da na osnovu teških metala, koji se javljaju u pojedinim mineralnim vodama, stvori genetičke zaključke, pa razlikuje vode, koje su karakterizovane svojim sadržajem 1. na niklju i kobaltu, 2. na kositru, 3 na olovu i cinku. Ipak znatna poteškoća leži u pitanju, gdje su se vode obogatile tim metalima, i da li je njihov sadržaj primarne ili sekundarne, juvenilne ili vadozne prirode«.

Konačno A. E. F e r s m a n u knjizi Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. Москва 1939. na str. 301. veli »Miholić postavio je zanimivu teoriju, koju bi trebalo provjeriti na sovjetskom materijalu. On drži, da se sastav termalnih voda, koje dolaze iz dubine, mijenja u zavisnosti od orogenog postanja magme, iz koje terme izviru:

1. grupa voda — nikalj i kobalt — arhajski tereni
2. grupa voda — kositar — variscičke rasjeline
3. grupa voda — olovo i cinak — alpinske rasjeline.

Takva je pravilnost geokemijski sasvim vjerojatna i može se objasniti karakterom geokemijske koncentracije. Autor misli, da ta zakonitost ima i praktično značenje«.

Da bi se hipoteza detaljnije provjerila na jednom uže ograničenom području, odabrano je područje sjeverne Slovenije i sjeverozapadne Hrvatske. To je područje s jedne strane geološki dobro proučeno, a s druge strane obiluje mineralnim vodama različitog sastava i karaktera. Područje se nalazi između stare arhajske mase istočnih Alpa, odnosno njenog jugoistočnog iz-

danka u Koralpe, te stare zagrebačke mase. Kao geotektonski najznačajniji elemenat u tom području ističe se Pohorje, zato sam to područje nazvao *pohorskim područjem*.

Tokom sukcesivnih orogenih pokreta, koji su zahvatili istočne Alpe, pohorsko je područje kao manje otporan elemenat između dvije krute i stabilne mase izlomljeno nizom rasjelina, koje se i danas mogu pratiti. Za vrijeme pak najintenzivnijeg boranja došlo je do intruzije tonalita, koji danas tvori površinu znatnog dijela samog Pohorja.

Istočnim dijelom centralnih Alpa prelazi niz rasjelina. Jedna takva rasjelina ide u početku pravcem WNW-ESE, a zatim zakreće smjerom W-E, a možemo da je pratimo od Šoštanja i Velenja, pa sve do Žetala istočno od Rogatca (30). Ta rasjelina nastala je u kredi, ali su se tektonski pokreti duž nje zbivali i u starijem tercijaru. Istočni dio te rasjeline na južnom podnožju Boča reaktiviran je u pliocenu (donatova rasjelina). Druga rasjelina nastala je također još u kredi, ali je aktivna i kasnije u tercijaru i kvarteru, teče NNW-SSE pravcem, a opisao ju je H. Höfer (15) pod imenom lavantske rasjeline. Ta se rasjelina po A. Spitz-u (28) na SW podnožju Boča veže na donatovu rasjelinu. Donatovu rasjelinu proučili su naročito C. Doelter, F. Heritsch, A. Kieslinger i A. Winkler. Već ranije po Th. v. Zollikofer-u i D. Stur-u opažen strm položaj tercijarnih naslaga na sjevernom obronku Donata sveo je R. Hoernes (14) na rasjelinu, koju je on prozvao donatovom rasjelinom i na koju na južnom obronku Plešivca upućuju izdani starijeg, po izgledu paleozojskog kamenja sjeverno Čače Vasi, Gornjeg Negonja, Cerovca i Gornjeg Gradišća. Sve te izdani leže u ravnoj crti. Ako tu crtu produžimo prema istoku, teći će ona sjevernim podnožjem Donata. F. Heritsch (11) proučavao je nastavak donatove rasjeline prema zapadu. Rasjelina, koja se u tercijarnim naslagama dosta teško razabire, ide po njemu preko Sv. Lenarta, Gornjeg Gabernika i kote 326 u dolini potoka Bele, dok ju dalje prema zapadu jasnije obilježava izdan triasa, koja se proteže južno od Klokočovnika WNW pravcem do Gornjeg Slemena. Istočni nastavak donatove rasjeline možemo pratiti preko izdanaka starijeg kamenja (karbon i trias) kod Sv. Florijana, Vodola i Dobrina. Dislokacije u području donatove rasjeline nastale su u kredi, ali su trajale još i u pliocenu. A.

Kieslinger (16) vezuje donatovu rasjelinu sa lavantskom rasjelinom, a rasjelinu Šoštanj-Velenje prikazuje kao neovisnu rasjelinu, koja počinje južno od Karavanka i teče SWS pravcem do u blizinu Konjiške gore. A. Winkler (31) ispitivao je donatovu rasjelinu naročito u području Gabernika i Kostrivnice. Kod Lipoglave, Gornjeg Ljubična, pa između doline potoka Bele i Gornjeg Gabernika vidi se rasjelina jasno duž kontakta triasa i oligocena. Dalje prema istoku zakreće rasjelina prema ENE, gdje ju kod Sv. Lenarta opažamo na kontaktu oligocena i miocena, a kod Čače Vasi na izdanima starijeg kamenja (karbon, trias), koje se javljaju u tercijskim naslagama.

U literaturi [R. Hoernes (13) i F. Heritsch (11)] redovno se prikazuje, da donatova rasjelina prema istoku zakreće smjerom ENE i da, obilježena izdanima triasa, dopire do Vinice, gdje se gubi u dravskom aluviju. Mnogo je međutim vjerojatnije i logičnije, da nastavak te rasjeline tražimo u rasjelinu, koja po D. Gorjanoviću (8) prati strmi sjeverni obronak Ivančice, a završava se termalnim vrelom Varaždinske Toplice. Pukotina može se međutim pratiti i dalje prema Ludbregu i Koprivnici (25). Pogled na geološke karte Pragersko-Slov. Bistrica, Ptuj-Vinica, Rogatec-Kozje i Zlatar-Krapina (6, 7, 8, 30) pokazuje nam odmah, da su izdani eruptivnog kamenja kod Malog Tabora, Trličnog, Jesenja gornjeg i Lepoglave samo nastavak izdanika andezita kod Bukovlja i Plešivca. Sličan petrografski karakter kamenja, ista metalizacija, isto vrijeme postanja, sve upućuje na to, da se tu radi o jednoj rasjelinu. Po D. Gorjanoviću nastala je ta rasjelina u miocenu.

Sjeveroistočno od pohorskog masiva nalazimo prostrani gradački zaliv, koji je omeđen rasjelinama Ljutomer-Leutschach-Eibiswald u W-E pravcu, Eibiswald-Voitsberg u N-S pravcu i Voitsberg-Friedberg u SW-NE pravcu. Te rasjeline označuju crte, duž kojih je panonska arhajska masa potonula u dubinu. Oni danas dijele štajerske Alpe na zapadu i sjeverozapadu od mladotercijskih brežuljaka na istoku. Ovo je prostrano područje ispresijecano sekundarnim rasjelinama pravca NW-SE, W-E i N-S, a kod Gleichenberga javljaju se intruzije andezita. F. Heritsch (12) drži, da je ta dislokacija nastala u donjem miocenu, a možda i ranije, dok u isto vrijeme padaju po njemu i erupcije trahita i andezita kod Gleichenberga. Gleichenberški

eruptivi nigdje ne leže na tercijaru, ali ih prekrivaju sarmatski i pontski slojevi. Prema tome je eruptiv stariji od sarmata, a vjerojatno i od mlađeg mediterana, pa stoga F. Heritsch drži, da po svoj prilici pripada donjem miocenu. Kako F. Heritsch (12) s druge strane misli, da su andeziti kod Gleichenberga istodobni sa andezitima južno od Pohorja (Bukovlje, Plešivec), za koje sam veli, da vjerojatno pripadaju kredi (10), to bi i andeziti gleichenberški mogli da budu stariji. No i mnogo kasnije traju u istom području tektonski pokreti. Tako se oni javljaju duž sjeverozapadne rasjeline u Burgenlandu još u donjem pliocenu. Tom se prilikom dijelovi gradačkog zaliva ponovno spuštaju u dubinu. Južna granica tog spuštanja ide crtom Radkersburg-Gleichenberg-Fernitz. Istodobno sa ovim poremećajima pojavljuju se na mnogo mjesta bazaltni vulkani.

Prema jugoistoku javlja se rasjelina, koja teče južnim podnožjem Ivančice (druga zagorska termalna linija), zatim rasjelina, koja je obilježena izdanima triadičkog dolomita (Cesargrad, Sv. Vid, Strugača), a proteže se duž južnog krila plosnate antiklinale, koju čine terciarni slojevi (treća zagorska termalna linija), te konačno rasjelina, koja ide jugoistočnim podnožjem Samoborske gore, te sjeverozapadnim podnožjem Medvednice (četvrta zagorska termalna linija). Što se tiče starosti tih rasjeline, to se općenito drži, da su nastale u miocenu, premda ima indikacija, koje govore u prilog starijeg postanja.

Pohorje se sastoji iz jezgre od sivkastog eruptivnog kamenja, koje je probilo arhaiski gnajs, koji mjestimice pokrivaju diskordantno mlađi, vjerojatno paleozojski filiti. Sjeveroistočno javljaju se trias i kreda djelomice direktno na eruptivnom kamenju, a podnožje Pohorja pokriva tercijar (2). F. Heritsch (11) stavlja pohorske filite u karbon.

Sivkasto eruptivno kamenje, koje čini jezgru Pohorja držali su F. Rolle (26) i C. Doelter (2) granitom, dok je F. Teller (29) u početku držao kamenje na istočnoj strani Pohorja granitgnajsom poričući mu pri tom uopće eruptivni karakter, dok je kamenje na zapadnoj strani smatrao porfiritom. Kasnije je F. Teller (30) svoje mišljenje u pogledu granitgnajsa promijenio, pa ga i on stavlja u granite. U najnovije vrijeme smatraju to eruptivno kamenje A. Kieslinger (16) di-

jelom, a V. V. Nikitin (24) i L. Dolari-Mantuani (5) u cijelosti tonalitom.

Drugu vrst eruptiva, koja se javlja u Pohorju na rubovima i na vrhu centralne mase, zove C. Doelter (2, 3) granulitom i smatra ga starijim ili bar jednako starim kao gnajns. F. Teller (30) pak naglasuje usku vezu između granulita i gnajnsa. Po njemu bi izdan granulita na vrhu centralne mase predstavljala ostatak gnajnsnog pokrova, koji je prilikom granitske intruzije podignut, a kasnije erozijom najvećim dijelom uklonjen. V. V. Nikitin (24) međutim misli, da granuliti pohorskog masiva, koji ne prate samo rubove, već tvore i žile u tonalitu, nisu ostaci starijeg kamenja, nego da su produkt diferencijacije i metamorfoze tonalitne magme i da su identični sa aplitima, koji se javljaju kao žile u tonalitu. Ovo mišljenje potvrđuju istraživanja L. Dolari-Mantuani (5).

Intruzije tonalita javljaju se u istočnim Alpama u dugom nizu (1): Biella i Traversella (Piemont), Valle Bregaglia (Švajcarska-Lombardija), Adamello (Lombardija-Alto Adige), Monte Croce i Monte Ivigna kod Merana, masiv Bressanone (Alto Adige), Riesenerferner južno gorja Hohe Tauern, Železna Kapla u Koruškoj, a svršava u uskoj pruzi sjevernog obronka Karavanka južno od Mežica, na koju se prugu povezuje dalje tonalitna masa Pohorja. Taj niz granitoidnih intruzija sačinjavao bi članove periadriatičkog luka (W. Salomon (27) i F. Kossmat (17), koji označuju granicu Alpida i Dinarida, ali bi po našem shvaćanju prije obilježavao sačuvane elemente stare arhajske mase, koju su ti tonaliti probili.

Što se tiče starosti tih intruzija, to F. Rolle (26) i F. Teller (29) smatraju tonalit Pohorja starijim od gnajnsa, dok ga C. Doelter (2) drži mlađim od gnajnsa, a valjda i od tinjčevih škriljevaca, ali znatno starijim od filita. U svojim kasnijim raspravama dopušta C. Doelter (3) međutim mogućnost, da su tonaliti Pohorja prodrli za vrijeme stvaranja filita, dakle u paleozoiku. Po njegovom mišljenju (4) mogu se u filitima da razlikuju dva sloja, od kojih je stariji karakterizovan glinencima, dok u mlađim glinenaca ne nalazimo. Starije filite probio je tonalit, dok ga mlađi pokrivaju. F. Heritsch (11) stavlja postanje eruptiva zapadnoga Pohorja u kredu, dok za eruptiva istočnoga Pohorja drži, da su starija od karbona.

Po W. S a l a m o n-u pada postanje tonalitnih intruziva istočnih Alpa u neogen, dok A K i e s l i n g e r (16) smatra, da su erupcije dacita, koje se protežu između Karavanka i Pohorja u dolini Mislinje, a prema sljemenu Pohorja zapremaju sve veću površinu, uslijedile vjerojatno u kredi, što potvrđuju i opažanja F. H e r i t s c h -a (11), koji je utvrdio, da daciti probijaju trias, ali ne i kredu. L. D o l a r - M a n t u a n i (5) pak ističe, da tonaliti dolaze u obliku valutica u konglomeratima donjeg i srednjeg miocena, dok se apliti javljaju u obliku žica u svemu starijem metamorfnom kamenju. Iz svega toga možemo da zaključimo, da je intruzija tonalita nastala vjerojatno u kredi.

Skupimo li sve navedene podatke u jedno, možemo kazati, da su u području Pohorja svi važniji rasjedi kao i pretežiti dio eruptiva nastali u kredi.

Na prikazane pukotine vezan je niz mineralnih i termalnih vrela, pa je u nekim od njih određen sadržaj na teškim metalima. Rezultate analiza prikazuje Tabela I. Pri tom analiza br. 9 potječe od H. M o h o r č i č a i V. M a j e r a, a analiza br. 10 od M. S a m c a i L. G u z e l j a, dok je sve ostale analize izvršio autor sam.

Iz tabele se razabire, da u svim istraženim mineralnim vodama od teških metala preteže cinak, što je potpuno u skladu sa postavljenom hipotezom.

1. Boračova. Kraljevo vrelo. Analiza iz g. 1931. (Гласник Хем. друштва Кр. Југославије, 3, 50 [1932]).
2. Boračova. Gizelino vrelo. Analiza iz g. 1931. (Ibid., 3, 218 [1932]).
3. Slatina Radenci. Zdravilno vrelo. Analiza iz g. 1931. (Ibid., 3, 169 [1932]).
4. Slatina Radenci. Vilmino vrelo. Analiza iz g. 1935. (Ibid., 7, 32 [1936]).
5. Slatina Radenci. Kupališno vrelo. Analiza iz g. 1937. (Arhiv za kemiju i tehnologiju, 14, 124 [1940]). U analizi potkrala se tiskarska pogriješka, pa su zamijenjene vrijednosti za mangan i cinak.
6. Očeslavci. Analiza iz g. 1931. (Гласник Хем. друштва Кр. Југославије, 5, 70 [1934]).
7. Gabernik. Marijino vrelo. Analiza iz g. 1936. (Ibid., 9, 203 [1938]).
8. Kostivnica. Kraljevo vrelo. Analiza iz g. 1936. (Ibid., 8, 188 [1937]).
9. Rogaška Slatina. Tempel vrelo. Analiza H. Mohorčiča iz god. 1928. (Originalna analiza u rukopisu). Sadržaj vode na manganu i cinku odredio je nezavisno od ove analize polarografskom metodom V. Majer (Гласник Хем. друштва Кр. Југославије, 6, 181 [1935]). U 100 g isparnog ostatka našao je 17 mg mangana i 1 mg cinka. Uzevši, da voda Tempel-vrela sadržava 4.405 g isparnog preostatka, dobivamo u 1 kg vode 0.000749 g mangana i 0.0000441 g cinka.
10. Dobrna. Analiza M. Samca i L. Guzelja iz g. 1934. (Originalna analiza u rukopisu).

11. Krapinske Toplice. Izvor Jakobove kupelji. Analiza iz g. 1937. (Rad, 267, 207 [1940]).
12. Stubičke Toplice. Glavno vrelo. Analiza iz g. 1941. (Rad, 278, 210 [1945]).

Sve u Tabeli I prikazane analize potječu od mineralnih voda u Sloveniji i Hrvatskoj. Kako sa austrijskog dijela pohorskog područja nema analiza mineralnih voda, u kojima bi bili određeni i teški metali, to je g. 1937. uzet uzorak za analizu mineralne vode u Sichelndorf-u (Žetince).

Vrelo leži na 46°40'48" sjev. širine i 16°1'53" ist. dužine od Greenwich-a (Isp. specijalnu kratu 1:75.000 br. 5356). Visina nad morem iznosi 202 m. U literaturi se vrelo ne spominje. Kad sam g. 1937. bio na vrelu, našao sam ovo stanje: Vrelo nalazi se u četverouglatom betoniranom prostoru ograđenom drvenom ogradom veličine 2,5×2,5 m, dubine 2 m. Na dnu prostora nalazi se nešto ekscentrično bušotina duboka 36 m. Voda temeljnica seže do 12 m. Od 12—27 m nalazi se sloj lapora, a ispod toga vodonosni sloj mineralne vode od 27—36 m, koji se sastoji od sitnog pijeska.

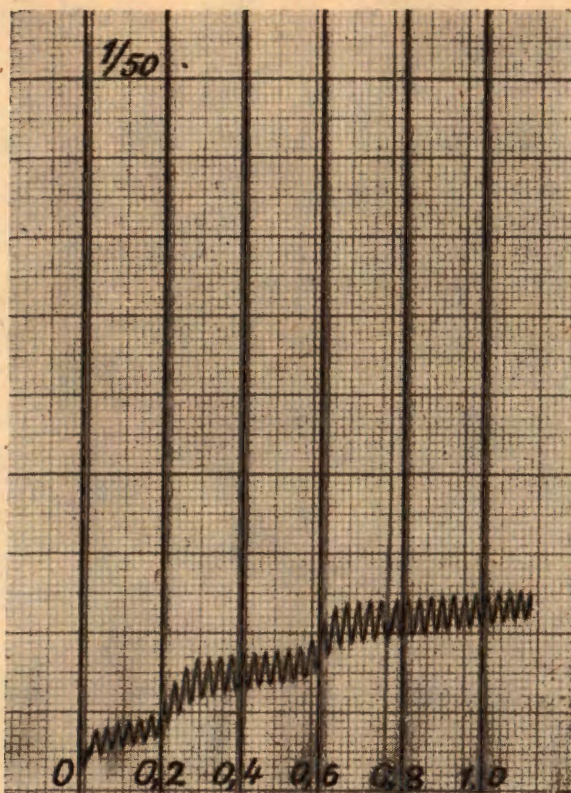
Voda za analizu uzeta je 10. kolovoza 1937. Voda je bistra, bez boje i mirisa, okusa lužnato-slana, reakcije alkalične (lakmus). Iz vode se dižu mjehurići plinova. Temperatura vode mjerena istoga dana iznosila je 12,3° C.

Dok su u mojim ranijim analizama mineralnih voda teški metali određeni gravimetrijskim putem, dotle su u ovoj radnji određeni paralelno gravimetrijskom i polarografskom metodom. Za analizu uzeto je 40076,4 g vode. Tok rada kod polarografskog određivanja opisan je na drugom mjestu (23).

Određivanje olova i bakra. Uzorak polarografičan je sa osjetljivošću $1/50$. Stepnica polarograma, koja odgovara bakru javlja se kod $-0,2$ V, a ona od olova kod $-0,67$ V. Prema tome snimljen je polarogram u intervalu 0—1 V. Dobiiveni polarogram reproduciran je na sl. 1. Visina stepenice iznosi za bakar 5,0 mm, a za olovo 4,4 mm. Pod prilikama, pod kojim je polarografiranje izvršeno, utvrđeno je baždarenjem sa otopinom poznate koncentracije olova i bakra, da visina stepenice od 1 mm odgovara 0,161 mg Pb, odnosno 0,054 mg Cu. Nakon toga određen je olovo i bakar u istom ogletku gravimetrijskom metodom.

TABELA I

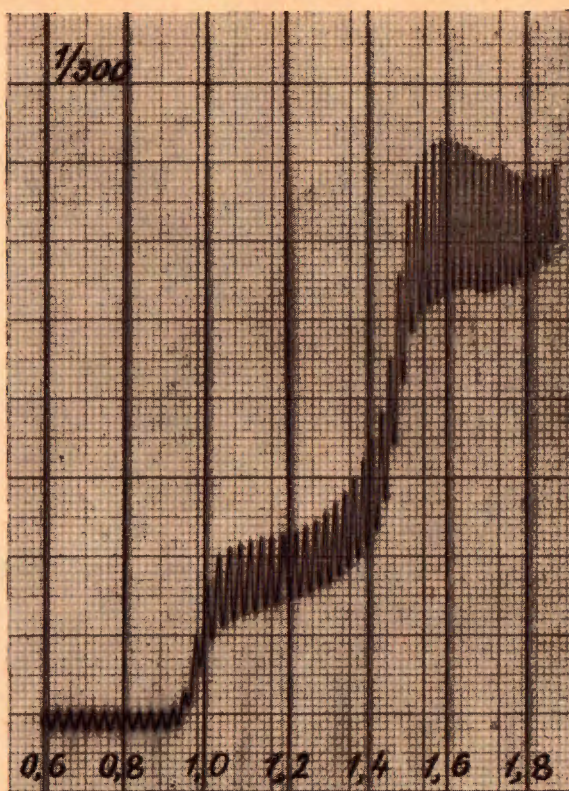
1 kg vode sadržiava grama	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kationa:												
Natrija (Na')	1.144	0.4713	1.875	1.835	0.1645	0.8996	1.102	2.218	0.6561	0.00393	0.009311	0.02401
Kalija (K')	0.1378	0.08566	0.1594	0.1573	0.02113	0.08850	0.01226	0.05514	0.1237	0.00093	0.002331	0.006129
Litija (Li')	0.001231	0.0000561	0.001057	0.000425		0.001102	0.000250	0.000621		0.000005		
Kalcija (Ca')	0.1909	0.1712	0.1717	0.1602	0.09099	0.4059	0.2941	0.1028	0.2701	0.0744	0.05675	0.06594
Magnezija (Mg')	0.07181	0.06653	0.06965	0.06189	0.03220	0.09676	0.1470	0.1618	0.4663	0.0210	0.03205	0.02311
Stroncija (Sr')	0.002226	0.000726	0.001214	0.001306	0.0000570	0.001189	0.006797	0.01620			0.0005027	0.0001224
Barija Ba')	0.0000040	0.0000009	0.0000199	0.0000197	0.0000065	0.0000004	0.0000058	0.002592			0.0001474	0.0000095
Mangana (Mn')	0.0007329	0.0000128	0.0003902	0.0001194	0.000768	0.0000084	0.0003116	0.0000134	0.000749		0.0000564	0.0000047
Cinka (Zn')	0.0000593	0.0000324	0.0000248	0.0000403	0.0000543	0.0000451	0.0000514	0.0000543	0.0000441	0.000034	0.0000240	0.0000679
Olova Pb')	0.0000102	0.0000021	0.0000088	0.0000127	0.0000158	0.0000110	0.0000183	0.0000071			0.0000141	0.0000025
Kositra Sn')				0.0000046			0.0000140	0.0000082			0.0000008	0.0000004
Bakra (Cu')							0.0000111	0.0000232		0.000016		0.0000044
Niklja Ni')												tragovi
Aniona:												
Hlora (Cl')	0.1283	0.03780	0.4631	0.4280	0.008099	0.2276	0.02327	0.1347	0.0362	0.00110	0.002936	0.009608
Broma (Br)	0.000705	0.000349	0.001839	0.001981	0.0001991	0.000433	0.000499	0.001831			0.0000363	0.0000217
Joda (J)	0.000177	0.0000542	0.000317	0.000354	0.0000467	0.000166	0.0000077	0.000732			0.0000010	0.0000050
Sulfata (SO ₄ '')	0.2505	0.06795	0.2815	0.2615	0.08712	0.1447	0.9900	0.007982	0.8825	0.0179	0.04102	0.08524
Nitrata (NO ₃ '')		0.005726	0.01219					0.03807		0.00142		
Fosfata (PO ₄ '')										0.00005		
Hidrokarbonata (HCO ₃ '')	3.664	2.083	4.939	4.849	0.8011	3.682	3.289	6.845	3.9037	0.3186	0.3060	0.2655
Koloidalno otopljenih oksida:												
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0.02361	0.04738	0.02155	0.01660	0.02533	0.01960	0.03222	0.01223	0.0469	0.00915	0.02206	0.04663
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.000010		0.000013	0.000044	0.0000151	0.000039	0.0000409	0.0000196			0.0000247	0.0000130
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.000897	0.00278	0.001231	0.000194	0.00165	0.000484	0.001260	0.0001515		0.000027	0.0003005	0.001359
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.008166	0.00110	0.006542	0.005638	0.003872	0.000249	0.01054	0.0008285	0.0037	0.000037	0.0008019	0.0001860
Ukupno:	5.627	3.042	8.006	7.781	1.237	5.568	5.910	9.599	6.390	0.4486	0.4744	0.5280
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	3.091	2.095	3.002	3.267	1.579	2.357	2.125	2.215	1.3094	0.0789		
Temperatura	12.4°C	13.8°C	12.6°C	12.7°C	12.8°C	12.2°C	12.6°C	11.1°C		35.3°C	39.1°C	49.8°C



Sl. 1. Određivanje bakra i olova
Osjetljivost $\frac{1}{50}$

Određivanje cinka i mangana. Uzorak polarografiran je sa osjetljivošću $\frac{1}{300}$. Stepenica polarograma, koja odgovara cinku javlja se kod $-1,06$ V, a ona od mangana kod $-1,53$ V. Prema tome snimljen je polarogram u intervalu od $0,6-1,8$ V. Dobiveni polarogram reproduciran je na sl. 2. Visina stepenice iznosi za cinak $16,2$ mm, a za mangan $42,0$ mm. Pod prilikama, pod kojim je polarografiranje izvršeno, utvrđeno je baždarenjem sa otopinom poznate koncentracije cinka i mangana, da visina stepenice od 1 mm odgovara $0,207$ mg Zn, odnosno $0,161$ mg Mn. Nakon toga određen je cinak i mangan u istom ogletku gravimetrijskom metodom.

Pošto je količina kositra u vodi bila neznatna, to je on određen samo gravimetrijski. Rezultati polarografskog i gravi-



Sl. 2. Određivanje cinka i mangana
Osjetljivost 1/300

metrijskog određivanja prikazani su u Tabeli II. Njihove srednje vrijednosti uvrštene su u analizu mineralne vode.

Kemijski sastav vode prikazuje Tabela III na str. 121.

TABELA II.

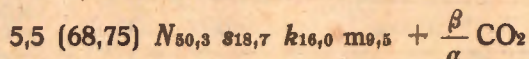
	U 1 kg vode nađeno je γ			
	polarografski	gravimetrijski	razlika u %	srednja vrijednost
Olova (Pb)	17,7	17,1	3,4	17,4
Bakra (Cu)	6,7	7,2	6,9	7,0
Cinka (Zn)	83,7	84,0	0,4	83,9
Mangana (Mn)	168,7	156,2	7,4	162,5

TABELA III

Analiza alkalne kiselice u Sieldorf-u (Zetince)

Spec. težina: 1.00507 (0°/0° C)				
Temperatura: 12.3° C				
1 kg vode sadržava:				Preračunano u postotcima krute tvari
jona:	grama:	milimola:	milivala:	
Kationa:				
Natrija (Na ⁺)	1.093	47.53	47.53	Na 29.21
Kalija (K ⁺)	0.1420	3.632	3.632	K 3.794
Litija (Li ⁺)	0.001019	0.1468	0.1468	Li 0.0272
Kalcija (Ca ⁺⁺)	0.2185	5.452	10.90	Ca 5.838
Magnezija (Mg ⁺⁺)	0.07931	3.261	6.522	Mg 2.119
Stroncija (Sr ⁺⁺)	0.0003214	0.00367	0.00734	Sr 0.0086
Barija (Ba ⁺⁺)	0.0005370	0.00391	0.00782	Ba 0.0144
Mangana (Mn ⁺⁺)	0.0001625	0.00296	0.00592	Mn 0.0043
Cinka (Zn ⁺⁺)	0.0000839	0.00128	0.00256	Zn 0.0022
Olova (Pb ⁺⁺)	0.0000174	0.00008	0.00016	Pb 0.0005
Kositra (Sn ⁺⁺)	0.0000020	0.00002	0.00004	Sn 0.0001
Bakra (Cu ⁺⁺)	0.0000070	0.00011	0.00022	Cu 0.0002
			68.75	Cl 11.75
				Br 0.0389
				J 0.0068
				SO ₄ 0.0516
				NO ₃ 1.035
				CO ₂ 44.25
				SiO ₂ 1.630
				TiO ₂ 0.0006
				Al ₂ O ₃ 0.0573
				Fe ₂ O ₃ 0.1587
			68.75	100.00
				Salinitet (u 1000 dijelova vode):
				3.742
Aniona:				
Flora (Cl ⁻)	0.4396	12.88	12.88	
Broma (Br ⁻)	0.001456	0.01822	0.01822	
Joda (J ⁻)	0.0002528	0.00199	0.00199	
Sulfata (SO ₄ ^{''})	0.001931	0.02010	0.04020	
Nitrata (NO ₃ ['])	0.03874	0.6248	0.6248	
Hidrokarbonata (HCO ₃ ['])	3.367	55.18	55.18	
Koloidalno oto- pljenih oksida:			68.75	
Kremičnog oksida (SiO ₂)	0.06101	1.016		
Titanovog oksida (TiO ₂)	0.0000241	0.00030		
Aluminijevog oksida (Al ₂ O ₃)	0.002146	0.02105		
Željeznog oksida (Fe ₂ O ₃)	0.005941	0.03721		
Ukupno:	5.453	129.8		
Hidrokarbonati preračunani u karbonate	3.742			
Isparni preostatak:	3.773			
Sulfatna kontrola:				
Računom:	4.907			
Nađeno analizom:	4.933			
Slobodan ugljikov dvokis (CO ₂)	2.042			

Prema internacionalnoj klasifikaciji vodu kemijski karakterizira sastav *natrij, hidrokarbonat*. Ukupna koncentracija N/1000 = 137,5; Na 47,5; Ca 11,0; Cl 12,9; HCO₃ 55,2. Reakcija alkalična. Po Kennet-ovoj klasifikaciji voda pripada među *natronove vode* tipa



Od teških metala javlja se u dominantnoj količini opet cink i to u koncentraciji, koja potpuno odgovara metalizaciji ostalih voda pohorskog područja, pa tako postavljena hipoteza dobiva još jednu potvrdu.

Abstract

THE MINERAL WATERS IN THE BACHER REGION

by

Stanko Miholić

In his previous publications (18—22) the author has pointed out that a certain parallelism exists between the tectonic history of a given region and the character of the content in heavy metals of its mineral and thermal springs and has also expressed his opinion that this hypothesis might be useful as a help in the search for ore deposits in cases where there are no visible outcrops. Considering, however, the scarcity of the data relating to the content in heavy metals in different springs and the often controversial character of the views on the geological history of the surrounding country, the author has endeavoured to check the proposed hypothesis by determining the content in heavy metals in a number of mineral springs in a region, that is geologically well known and where the views of its tectonics are now fairly settled. For this purpose the region around the Bacher Mountains (Pohorje) in the northwest corner of Jugoslavia was chosen. The geological evidence shows that most of its joints and faults date back to the cretaceous and the chemical analyses of twelve of its numerous mineral springs have established the fact that in all of them zinc is the prevailing heavy metal, which is perfectly in accordance with the proposed hypothesis. As all of the previous analyses concern springs from the Yugoslav territory (Slovenia and Croatia), the alkaline spring

in Sieldorf (Austria) was also analysed. This time the heavy metals were determined not only gravimetrically but also polarographically. Both determinations are in fair agreement and show the preponderance of zinc thus confirming further the proposed hypothesis.

LITERATURA

1. Cadisch, J.: On some Problems of Alpine Tectonics. — *Experientia*. Vol. 2. str. 18—23. Basel 1946.
2. Doelter, C.: Bericht über die geologische Durchforschung des Bachergebirges. — *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. Bd. 29. str. 307—327. Graz 1893.
3. Doelter, C.: Zur Geologie des Bachergebirges. — *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. Bd. 30. str. 153—173. Graz 1894.
4. Doelter, C.: Ueber den Granit des Bachergebirges. — *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. Bd. 31. str. 247—261. Graz 1895.
5. Dolar-Mantwan, L.: Razmerje med tonaliti in apliti Pohorskoga masiva. — *Геолошки анали Балканског полуострва*. Sv. 12. str. 1—164. Beograd 1935.
6. Dreger, J.: Geol. Karte Rohitsch und Drachenburg. Wien 1920.
7. Gorjanović, D.: Geol. prijedlogna karta Hrvatske i Slavonije. Vinica. Zagreb 1902.
8. Gorjanović, D.: Geol. prijedlogna karta Hrvatske i Slavonije. Rogatec-Kozjce. Zagreb 1904.
9. Gorjanović, D.: Geol. prijedlogna karta Hrvatske i Slavonije. Zlatar-Krapina. Zagreb 1904.
10. Heritsch, F.: Das Alter des Deckenschubes in den Ostalpen. — *Sitzungsberichte d. Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem. naturw. Klasse*. Bd. 121. 1. Abt. str. 615—632. Wien 1912.
11. Heritsch, F.: Beiträge zur geologischen Kenntnis der Steiermark. V. — *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. Bd. 50. str. 84—94. Graz 1914.
12. Heritsch, F.: Geologie von Steiermark. 2.A. Graz 1922.
13. Hoernes, R.: Der Donatibruch. — *Verhandlungen der geol. Reichsanstalt*. Jg. 1890. str. 67. Wien 1890.
14. Hoernes, R.: Die Anlage des Füllschachtes in Rohitsch-Sauerbrunn. — *Mitteilungen des naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark*. Bd. 27. str. 281—348. Graz 1891.
15. Höfer, H.: Die geologischen Verhältnisse der St. Pauler Berge in Kärnten. — *Sitzungsberichte d. Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem. naturw. Klasse*. Bd. 103. 1. Abt. str. 467—487. Wien 1894.
16. Kieslinger, A.: Die Lavanttaler Störungszone. — *Jahrbuch der geol. Bundesanstalt*. Bd. 78. str. 499—528. Wien 1928.
17. Kossmat, F.: *Mitteilungen der geol. Gesellschaft in Wien*. Bd. 6. Wien 1913.
18. Miholić, S.: Das Vorkommen von Schwermetallen in Mineralwässern. — *Chemie der Erde*. Bd. 8. str. 440—445. Jena 1933.
19. Miholić, S.: Teški metali u prirodnim mineralnim vodama. — *Гласник Хемиског друштва Краљ. Југославије*. Sv. 4. str. 107—120. Beograd 1933.

20. Miholić, S.: Teški metali u prirodnim mineralnim vodama. (Drugo saopštenje). — Гласник Хемиског друштва Краљ. Југославије. Sv. 6. str. 217—234. Beograd 1935.
21. Miholić, S.: The Occurrence of Heavy Metals in Mineral Waters. — XV^e Congrès international d'Hydrologie, de Climatologie et de Géologie Médicales. Str. 589—600. Belgrade 1936.
22. Miholić, S.: Noviji nazori o kemiji mineralnih voda. — Arhiv za kemiju i tehnologiju. Sv. 14. str. 142—155. Zagreb 1940.
23. Miholić, S.: Kemijska analiza termalnog vreła u Stubičkim Toplicama. — Rad Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti. Sv. 278. str. 195—211. Zagreb 1945.
24. Nikitin, V. V.: Cit. u članku Dolan-Mantuan, L.: Razmerje med tonaliti in apliti Pohorskoga masiva. — Геолошки аналзи Балканског полуострва. Sv. 12. str. 1—164. Beograd 1935.
25. Poljak, J.: Prilog poznavanju geologije Kalničke gore. — Vjesnik hrvatskog državnog geol. zavoda. Sv. 1. str. 53—92. Zagreb 1942.
26. Rolle, F.: Geologische Untersuchungen in der Gegend zwischen Ehrenhausen, Schwanberg, Windisch-Feistritz und Windisch-Graz. — Jahrbuch der geol. Reichsanstalt. Bd. 8. str. 275. Wien 1857.
27. Salomon, W.: Ueber Alter, Lagerungsform und Entstehungsart der periadriatischen granitisch-körnigen Massen. — Tschermak's mineralogische und petrographische Mittheilungen. Bd. 17. str. 109—284. Wien 1898.
28. Spitz, A.: Nachgosauische Störungen am Ostrand der Karawanken. — Verhandlungen der geol. Staatsanstalt. Jg. 1919. str. 280. Wien 1919.
29. Teller, F.: Die carbonischen Ablagerungen im Gebiete des Wotschberges in Südsteiermark nebst Bemerkungen über das Alter der sie umrandenden Kalke und Dolomite. — Verhandlungen der geol. Reichsanstalt. Jg. 1892. str. 281—287. Wien 1892.
30. Teller, F.: Geol. Karte Pragerhof-Wind. Feistritz. Wien 1899.
31. Winkler, A.: Ueber tektonische Probleme in den Savefalten. — Jahrbuch der geol. Bundesanstalt. Bd. 80. str. 351—379 Wien 1930.