

СЕЗОНСКА ВАРИЈАБИЛНОСТ МИНЕРАЛИЗАЦИЈЕ ВОДА У СЛИВУ ЦРВЕНЕ РЕКЕ

ПРЕДРАГ МАНОЈЛОВИЋ^{1*}, МИЛЕНА НИКОЛИЋ², САЊА МУСТАФИЋ¹, ЈЕЛЕНА ЛУКОВИЋ¹

¹Универзитет у Београду – Географски факултет, Студентски трг 3/3, Београд, Србија

²Универзитет у Нишу – Природно-математички факултет, Департман за географију, Ниш, Србија

Сажетак: Минерализација вода и њена структура у сливу Црвене реке до сада није била предмет истраживања. Узорковања вода вршена су у периоду април 2008.- мај 2009. година. Укупна минерализација је релативно ниска, што је у складу са преовлађујућим петролошким саставом (пермски црвени пешчари). У структури сувог остатка доминира Ca^{2+} јон, уз повећано учешће SiO_2 . У току осматраног периода постоји јасно изражен сезонски утицај. Он се огледа не у његовом директном, већ у посредном утицају, преко водности, активности вегетације и актиомицета. На основу односа појединих јона утврђен је модел процене протицаја на ушћу Црвене реке у Нишаву. Он би се, са извесним корекцијама, могао применити и на другим хидролошки неизученим сливовима.

Кључне речи: растворене минералне материје, сезоналност, парцијани притисак CO_2 , кондуктивност, SiO_2 , тврдоћа воде, специфични отицај, Црвена река, Србија.

Увод

Различита истраживања показала су на постојање снажног утицаја сезонског циклуса растварања стена и минерала (Dixon J., Thorn C., 2005). Сезонске флукуације у хемизму воде могу бити више или мање изражене, а доминантни фактори средине који их детерминишу различити. Квалитативне и квантитативне карактеристике површинских вода зависе у највећој мери од природних фактора. У условима хладне климе тренд сезонског топљења снега одредишни је фактор формирања минерализације вода (Campbell S.W., et al. 2002; Anderson S.P., 2005). Изразита сезоналност хемизма вода може бити условљена количином падавина (Hren M. et al. 2007; Gao Q., et al. 2009,). Варијабилност растворених минералних матрија може бити под снажним утицајем вегетационих и педогенетских процеса (Zhao J., et al. 2009; Zakharova E.A. et al. 2007). С друге стране, на промену хемизма вода у неким случајевима одредишни утицај има антропогени фактор (Siyue L., et al. 2011, Dragicevic S., et al. 2010).

Генерално, за простор Србије, директан утицај годишњих доба на минерализацију текућих вода релативно је мали. Разлике у концентрацији појединих јона током лета и зиме, а за исте или мало различите специфичне отицаје, износе $\pm 10\%$

* E-mail: peca@gef.bg.ac.rs

Рад представља резултате истраживања научног пројекта 146005, који финансира Министарство науке и технолошког развоја Републике Србије.

(Манојловић П., 1998). Изражена сезоналност у хемизму вода (концентрације веће од просечних настају током јесени, а мање током зиме) резултат је удела различитих фактора и модификатора који делују на процесе растварања стена и седимената.

У сливу Црвене реке никада раније нису вршене хемијске анализе воде, тако да је ово прво истраживање хемизма овог водотока. Циљ овог рада је да се запажена сезоналност у промени хемизма вода објасни одговарајућим инерактивним утицајем релевантних природних фактора локалне средине.

С обзиром на комплексност природних услова средине неопходно је: 1. издвојити најрелевантније факторе и модификаторе који утичу на промену минерализације вода, 2. објаснити ефекте издвојених модификатора и 3. објаснити њихове специфичне комбинације у датим условима средине.

Географски положај слива Црвене реке

Црвена река је лева притока Нишаве у коју се улива низводно од Беле Паланке код места Црвена Река. Басен Црвене један је од најмаркантнијих изворишних облика у овом делу земље. Издвојен је као самостална целина и већим делом, са југоистока, југа и југозапада је ограђен венцима Суве планине. Са запада је отворен ка мањој Коритничкој котлини, а на истоку чини западни део простране Белопаланачке котлине.

Слив захвата површину од 92,3 km², има облик троугла, асиметрично је развучен ка западу, са значајније дужим левим притокама које условљавају овакав облик. Предиспониран је раседом који прати северни венац Суве планине. Полазећи од самог била Суве планине ток је раседом најпре управљен ка северо - западу тако да је ток реке примакнут уз источни планински венац, и нема сталних притока са десне стране. Са леве стране се шири лепезаста изворишна челенка преко Језерштице, Радешевице и Космовске реке и басен се у горњем току Топоничке реке (изворишни крак Црвене реке) развија асиметрично.

Највећу ширину басен има на потезу између изворишта Драгуше и Врела Топоничке реке која износи 12 km. Попречна оса од долине Црвене реке до врха главног гребене износи 9 km, а висинска разлика је чак 1540 m, што указује на велику разчлањеност дна басена. Највиша тачка у басену слива је и највиши врх Суве планине-Трем 1808 m висине. На северу земљиште се спушта ка кориту Нишаве у коју се река улива на висини од 265 m н.в.

Физичко-географске карактеристике слива

У сливу Црвене реке, поједностављено, петролошка ситуације је следећа: у вишим деловима доминирају кречњаци, као и појас кристаластих шкриљаца, у средишњем пешчари, а у низводном неогени седименти. У геолошком погледу басен слива Црвене реке изграђен је у највећем делу у старим палеозојским стенама.

У изворишном облику црвени пешчари представљају непрекидан комплекс, дужине 12 km, ширине до 4 km. У долини Топоничке реке откривени су до дубине од преко 150 m док се према Куновице истањују, откривајући у подини палеозојске, шкриљце карбонске старости. У централним деловима изворишног облика црвени пешчари налажу на кристаласте шкриљце, док у ивичним зонама, где старије стене тону оне чине подину кречњацима. Све кречњачке серије јако су поремећени бројним раседима и другим пукотинама. Захватају ободни део слива, тј. главни гребен Суве планине. Алувијум, представљен шљунковима, песком и глином мање дебљине, распрострањен је у најнизводнијем делу слива, непосредно при ушћу у Нишаву (Група аутора, 1977)

У највећем делу басена Црвене реке заступљена је група смеђих киселих земљишта (дистрични камбисол). Образовање ових земљишта везано је најчешће за силикатне подлоге, али има их и на другим геолошким подлогама, тако да су издвојене три подгрупе: смеђа земљишта на шкриљцима, на магматитима и седиментним стенама (Група аутора, 2008).

На простору слива не постоји ниједна метеоролошка станица, тако да количину падавина и температуру ваздуха можемо добити само канстатујући станице у непосредном окружењу. Просечна вишегодишња количина падавине креће се у распону од 635 mm у Белој Паланци до 707 mm на Каменичком вису (Николић М., 2010). Узимајући у обзир издвојене вертикалне градијенте падавина за појас Суве планине и околног терена (Живковић Н., Анђелковић Г., 2004) за изворишни део Топоничке реке годишња количина падавина би износила нешто преко 1000 mm. Најкишовитији месеци су пролећни месеци мај, јун и април када је струјање влажних ваздушних маса са запада значајно. Споредни максимум је у септембру, док је најмања количина падавина у фебруару. Током 14 месеци, колико је трајало узимање узорака, укупна количина падавина измерена на станицама Бела Паланка и Каменички вис износила је 702,2 mm, односно 884,7 mm. Са аспекта отицања вода, средњи вишегодишњи специфични отицај за простор овог слива налази се у распону 5-10 l/s/km² (Манојловић П., Живковић Н., 1997).

На основу методолошког поступка издвајања и формирања рејона према природним границама (Живковић Н., Смиљанић С., 2005), средње вишегодишње вредности температуре ваздуха за простор слива Црвене реке крећу се у распону од 11 °C за најниже делове терена до 3 °C за висине преко 1600 m. У изворишном делу Топоничке реке која се налази на 970 m надморске висине предвиђена средња годишња температура на основу вишегодишњег просека износи приближно 8,1 °C.

Методологија истраживања

Узорковање воде вршено је у периоду од 17.04.2008. до 31.05.2009. године. Узорци су узимани на сваких 7 дана и чешће уколико би се променили климатско – хидролошки услови. На основу релативно великог броја узорака (укупно 62) и 806 добијених параметара створене су могућност прецизног утврђивања релевантних природних фактора који утичу на формирање одређене минерализације и њене структуре.

Сви аналитички поступци урађени су у Лабораторији за физичку географију Географског факултета у Београду.

Физичко-хемијском анализом утврђивана је концентрација макро јона: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ и SiO₂.

Одређивање концентрације јона Ca²⁺, Mg²⁺ и HCO₃⁻ вршено је методом титрације, док су потенциометријском методом одређене концентрације јона Na⁺, K⁺ и Cl⁻. За утврђивање концентрације Na⁺ и K⁺ користиле су се електроде Cole-Parmer Ionic Strength Adjuster (Illinois, USA) и то за: Na⁺ тип 27504-30 LL8 и K⁺ 27504-26 118. За одређивање концентрације Cl⁻ у узорку користи се електрода Cole-Parmer тип 27504-08 AA9. Спектрофотометријска метода примењена је за утврђивање концентрација SO₄²⁻ и SiO₂. Сходно спроведеним аналитичком поступцима и прецизности аналитичког поступка добијени резултати катјонско-анјонског односа варирају у распону од +2.6 до -5,6, па се као такви могу сматрати веома тачним.

Параметри као што су температура воде, рН, кондуктивност и укупне растворене минералне материје утврђене су помоћу инструмента Quick guide multi-parameter tester 35 (Oakton Instruments, USA).

Све врсте нумеричке анализе, обрада и моделовања геохемијских података извршено је софтверском пакету AquaChem 3.7.

Егзактно мерење протицаја Црвене реке није до сада вршено. Утврђивањем физичко-хемијских и географских карактеристика слива отвара се интересантна могућност процене протицаја на хидролошки неизученим сливовима, а на основу кодуметријских мерења (Манојловић П., 1992а). Однос између специфичне електричне проводљивости ($\mu\text{S cm}^{-1}$), сведене на референтни ниво од $25\text{ }^\circ\text{C}$, доведена је у однос са специфичним отицајем (l/s/km^2). Коефицијент детерминације од 0,97 показује да је погрешка прогнозе протицаја а на основу измерене кондуктивности веома мала и износи $\pm 0,3\text{ l/s/km}^2$.

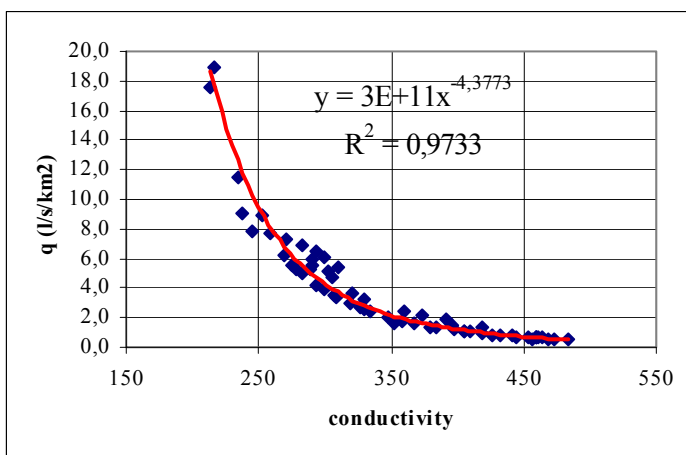


График 1. Кондуктивност у функцији специфичних отицаја.

Индекс засићења воде калцитом изражен је преко SIc индекса. Тај индекс означава да ли је вода агресивна или инкрустивна у односу на калцит. У најједноставнијој форми он се изражава као однос продукта јонске активности калцита и термодинамичке еквилибријумске константе (производу растворљивости калцита на датој температури).

$$SIc = \log_{10}((Ca^{2+}) \cdot (CO_3^{2-})) - \log_{10}(K_{CaCO_3})$$

Предметни индекс је у великој сразмери са концентрацијом калцијума, хидрокарбоната, температуром и рН вредношћу.

Резултати истраживања и дискусија

Структура растворених минералних материја

У сливу Црвене реке средња укупна минерализација анализираних текућих вода износи $296,7\text{ mg/l}$, а креће се у распону $183,2\text{ mg/l}$ до $392,0\text{ mg/l}$. Променљивост сувог остатка и његова структура зависи од водности слива. У периоду високих вода минерализација је нижа, а у њеној структури доминирају ањони. Температура воде током времена варира је од $5,4\text{ }^\circ\text{C}$ до $18\text{ }^\circ\text{C}$. По степену рН вредности вода је благо алкална.

Табела 1. Основне физичко-хемијске карактеристике воде Црвене реке.

	pH	t	con	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	TDS
min	7,9	5,4	214,0	44,0	5,7	11,9	2,8	191,4	1,3	2,3	13,0	183,2
avg	8,0	11,7	349,9	61,7	17,7	15,4	4,9	303,0	6,2	14,1	23,7	296,7
max	8,2	18,6	484,0	74,9	28,5	19,0	7,8	391,3	14,5	25,9	37,2	392,0
sd	0,1	4,6	76,1	7,6	5,8	1,9	1,2	50,9	3,3	5,2	6,1	53,0
kv	0,6	39,1	21,7	12,2	32,7	12,3	24,2	16,8	53,6	37,1	25,8	17,9

Легенда: t – температура воде (°C), con – кондуктивност (μS/cm²), TDS – укупне растворене минералне материје (mg/l), sd - стандардна девијација, kv - коефицијент варијабилности

Главни катјони у води према заступљености се могу рангирати у пропорцији Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺, док главни ањони HCO₃⁻>SO₄²⁻>Cl⁻ (график 1).

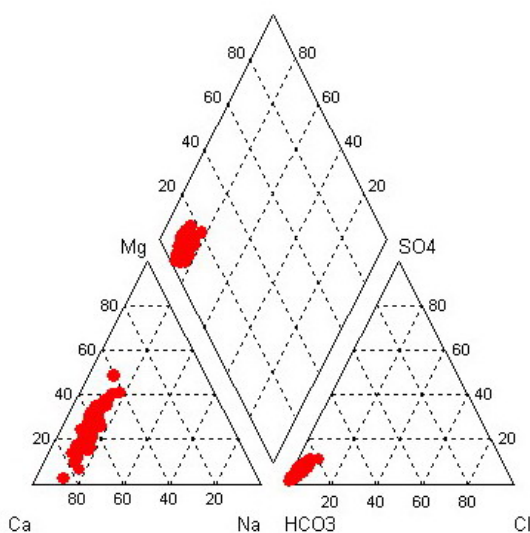


График 1. Трилинearни дијаграм односа катјона и ањона.

У укупној структури минерализације (график 2а) доминантни катјони су Ca²⁺ (21 %), Mg²⁺ (6 %), Na⁺ (5 %) и K⁺ (2 %). Због специфичног минералшког састава слива упечатљива је висока концентрација силиката у виду нејонизоване орто-силицијумске киселине, која чини 8 % сувог остатка. Разлог те појеве је велики проценат метаморфних стена у средишњем делу слива, које изградјује велики проценат кварцних пешчара са великим удеом алумосиликата

У ањонском делу доминира HCO₃⁻ јон са 50 % и са занемарљивом концентрацијом карбоната од свега 1 % што је у складу са доминантном рН вредношћу која је испод 8,3. Значајније учешће у ањонском комплексу припада сулфатима (5 %), чије је порекло углавном из неогеним седиментима заступљеним у најнизводнијем делу слива.

Сасвим је друга ситуација када се анализира катјонско-ањонски биланс јонског састава воде (график 2б). Због тога што је SiO₂ у воденом раствору присутан у виду нејонизоване орто-силицијумске киселине, то се његова концентрација не одражава на процентуални удео макро елемената изражених у meq/l.

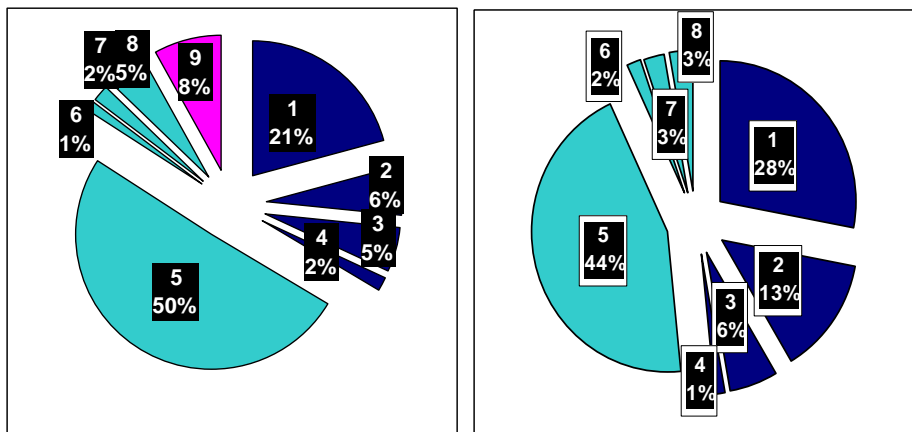


График 2. Структура растворених минералних материја.

- а) процентуални удео макроелемената изражен преко mg/l
 (1. Ca²⁺; 2. Mg²⁺; 3. Na⁺; 4. K⁺; 5. HCO₃⁻; 6. CO₃²⁻; 7. Cl⁻; 8. SO₄²⁻; 9. SiO₂)
 б) процентуални удео макроелемената изражен преко моларитеа meq/l
 (1. Ca²⁺; 2. Mg²⁺; 3. Na⁺; 4. K⁺; 5. HCO₃⁻; 6. CO₃²⁻; 7. Cl⁻; 8. SO₄²⁻)

*Утицај релевантних фактора и модификатора
на промену хемизма воде*

Како се из графика 3 може видети, вредности концентрација укупно растворених минералних материја варирају током времена. Евидентна сезоналност хемизма вода може се пратити анализом више параметара.

Годишње доба као фактор објашњава 57 % варијабилност растворених минералних материја. Линија општег тренда показује највећу минерализацију током летњих месеци и почетком јесени, затим благ пад током касне јесени, да би најнижа вредност била забележена током зиме.

Највише концентрације растворених минералних материја забележене су током пролећних и летњих месеци, а најниже током зимских. Сплет физичко-географских фактора током та два годишња доба довела су до те појаве.

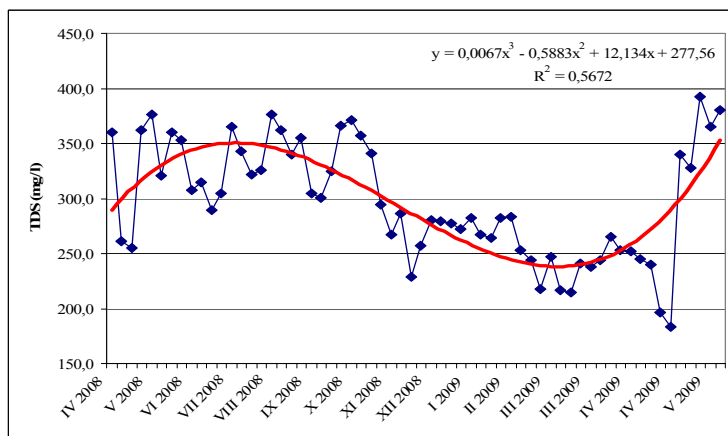


График 3. Варирање растворених минералних материја током времена.

Парцијални притисак CO_2 је један од значајних показатеља варирања сезонских варијација концентрације растворених минералних материја, односно сезонских услова растварања минерала.

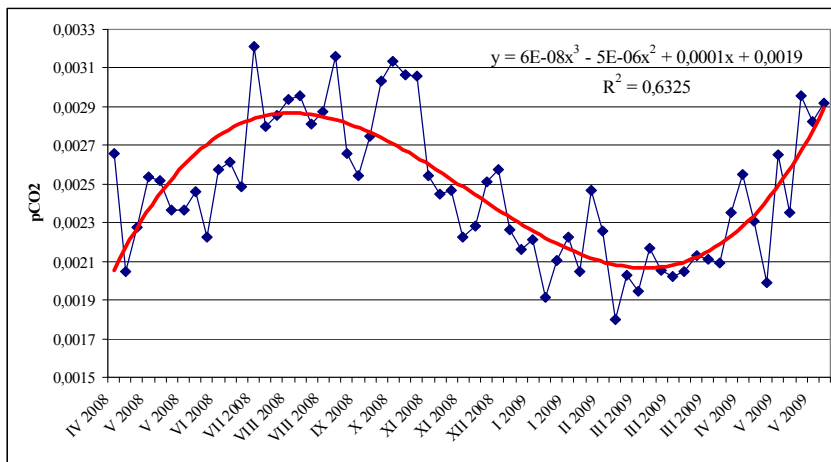


График 4. Варирање парцијалног притиска CO_2 током времена.

Генерално посматрано пораст парцијалног притиска CO_2 доводи до повећаног растварања минерала, који се одражава на укупну тврдоћу воде.

Из расположивих података може се констатовати да у односу на генерални правац регресије постоје извесна одступања (график 5). Велико растурање појединачних података у односу на правац полиномијалне регресије и мали коефицијент детерминације може се објаснити сплетом низа физичко-географских појава и процеса у сливу. Он се могу објаснити превасходно разликама у водности слива, потом у утицају сезонског фактора, активности вегетације и микроорганизама и сл., који делују, пре свега, као модификатори процеса. Примарни утицај наведених модификатора варијабилан је током године. Током времена један од њих који има доминантну улогу, препушта ту исту улогу другом модификатору.

Тако на пример, у групи података означених под бројем 1 и 2 за исту и сличну тврдоћу евидентне су значајне разлике у парцијалном притиску. У првој групи података припадају јесењи узорци вода, док у другој групи су пролећне воде. По питању водности обе групе су уједначене и карактеришу их мале воде. Велика разлика у $p\text{CO}_2$ може се једино објаснити утицајем вегетације и педогенетских процеса у земљишту. Према том, одреднишњи модификатор у овом случају је интензивно распадање органске материје током лета, што се одражава на повећану концентрацију CO_2 у земљишном ваздуху (Zhao J., et al, 2009), чији је кумулативни ефекат најизразијатији у јесењим месецима (Roberge J., 1979).

Одредишњи модификатор за груписање података у подскупу означеним под бројем 4 је водност, тј. изузетно велика вредност специфичног утицаја (средња вредност $18,2 \text{ l/s/km}^2$). За приближно једнаку тврдоћу воде у подскупу под бројем 3 $p\text{CO}_2$ је знатно нижи, што је резултат пре свега ниских температура.

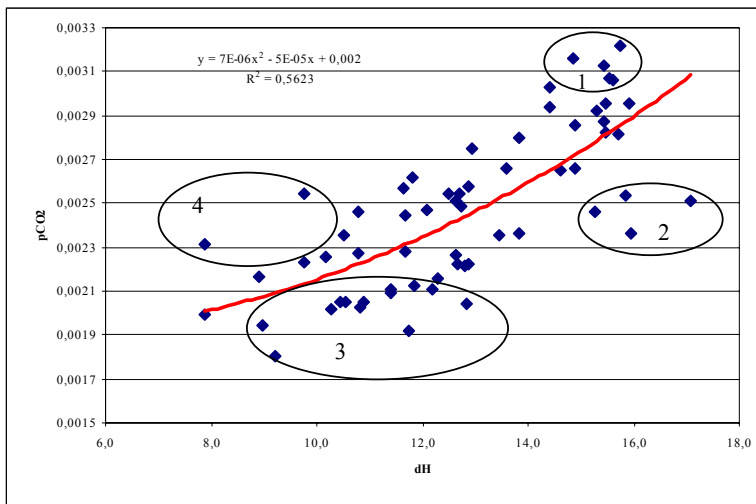


График 5. Зависност укупне тврдоће воде ($^{\circ}$ dH) према парцијалном притиску угљен диоксида (pCO_2).

Ефекат утицаја сезонског фактора на процес хемијског растварања стена може се, између осталог, изразити и преко SI индекса калцита (Wade A.J., i dr, 2002, Neal C., 2002), који представља продукт јонске активности и производа растворљивости.

У току анализираниог периода вредности SI калцита варирају, али су све позитивне. Највећи опсег креће се у распону од 0,22 до 0,98, са средњом вредношћу од 0,67. Релативно мале промене између ниских и високих вода изражене преко ниског коефицијетна варијабилности ($STDEV=0,21$; $KV=30,7$), указују да је вода током целог периода презасићена.

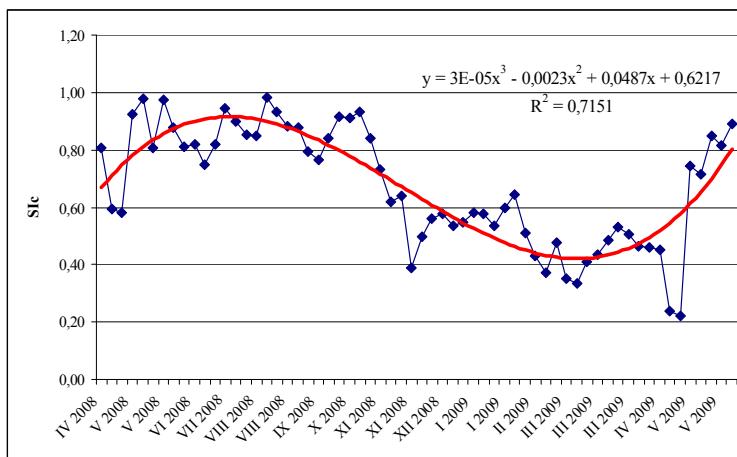


График 6. Варирање SIc индекса током времена.

Висок степен коефицијента корелације између SIc и сезонског фактора с једне стране (график 6), и SIc и специфичног отицаја с друге стране (график 7), показује да су та два фактора најзначајнија за формирање минерализације воде. Генерално вода

Црвене реке је презасићена калцитом, али је индекс засићена виши током летњих месеци (0,86), када је констатована и повећана минерализација (303,4 mg/l). С друге стране, током зимских месеци индекс засићења је мањи (0,49), што је праћено смањеном минерализацијом (236,8 mg/l).

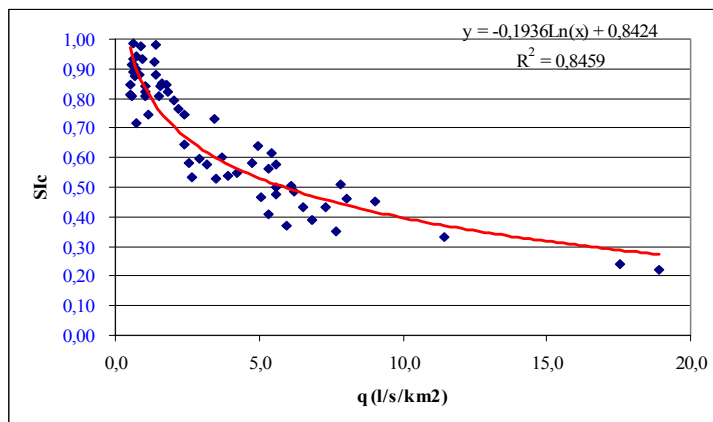


График 7. Однос индекса засићења калцита (SIc) и специфичног отицаја (q).

Виши индекс засићења током летњих месеци указује на зависност од услова у речном току (Wade A.J., et al. 2002, Neal C., 2002). Тада у току доминирају воде из нижих хоризоната земљишта, а пре свега подземне воде. Однос моларних концентрација између хидрокарбонатног и хлоридног јона отвара могућност одређивања односа површинске и подземне воде у укупном отицају (Manojlovic P., 1992б). Квантитативна регресиона анализа показује високу корелацију између односа наведених јона и водности (график 8).

При високим водама релативни удео концентрација HCO_3^- јона се повећава, а јона Cl^- смањује. Што је њихов однос већи то је у укупном отицају површинска вода више заступљена, и обрнуто. Индиректно на такве односе указује и коефицијент варијабилности концентрација датих јона: код Cl^- јона (53,6) он је далеко већи од одговарајуће вредности HCO_3^- јона (16,6).

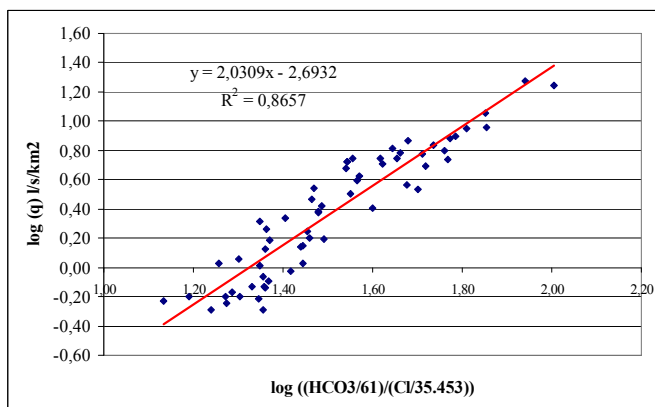


График 8. Однос моларних концентрација хидрокарбонатног и хлоридног јона према специфичном отицају q (l/s/km²).

Према томе, минерализација воде је под јаким утицајем водности слива. За слив Црвене реке ова зависност детерминисана је коефицијентом корелације од скоро 91 %.

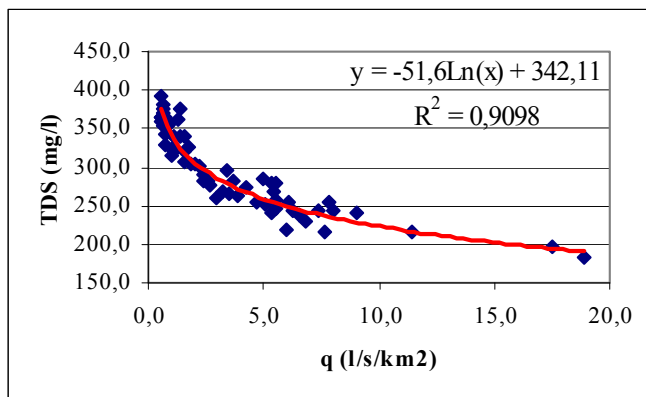


График 9. Зависност растворених минералних материја (TDS) од специфичног отицаја (q).

Закључак

Следствено климатолошко-хидролошким приликама осматрани период улази у домен средњих вишегодишњих вредности. Сходно томе, формирана је и укупна минерализација, која се креће у распону 183,2-392,0 mg/l а са средњом вредношћу од 296,7 mg/l, за одговарајући средње годишњи специфични отицај у данима узорковања од 3,8 l/s/km². У структури сувог остатка доминира јон калцијума и хидрокарбоната који потиче од кречњака у планинском залеђу, као и неогених седимената у доњем делу слива. Због већег удела пермских црвених пешчара у средишњем делу слива не зачуђује повећан удео силиката.

На основу великог броја узорачких дана током периода од 14 месеци могла се установити изражена сезоналност у хемизму вода. Детерминисање најзначајнијих фактора и модификатора, који утичу на формирање минерализације и њену структуру, показали на комплексне услове у сливу.

Може се констатовати да је директан утицај температуре, а следствено Хенри Далтоновом закону миноран. Наиме, посматрајући температуру ваздуха очекивали би смо да је у зимским месецима, тј. при нижим температурама, растворљивост CO₂, па и хемијски процеси растварања стена и минерала интензивнији. Међутим, у том годишњем добу нема довољно расположивог CO₂ који настаје распадањем органске материје. Његово ослобађање је најинтензивније током летњих, а посебно јесењих месеци. Другим речима, у условима умерено-континенталне климе њен директни утицај, изражен преко температуре и падавина је миноран. Она се изражава само посредно, преко водности слива и вегетационо-педохемијским процесима у зони аерације.

У зависности од конкретних физичко-географских услова у сваком сливу гранична вредност, између хидрокарбонатног и хлоридног јона у уделу површинске и подземне воде је различита. Конкретно, у сливу Црвене реке однос датих јона и отицаја имају 87 % заједничких варијабли. Када у речном току доминирају воде из нижих хоризоната земљишта и подземне воде, однос моларних концентрација хидрокарбонатног и хлоридног јона има ниске вредности. То значи да се у речном току у суштини налази подземна вода. Обрнуто, приликом поводња доминираће

хидрокарбонатни јон, услед релативно кратког контакта минерала и воде, па ће и однос поменути два јона бити већи. Како вода Црвене реке показује презасићеност током читавог периода осматрања, главни извор воде и током лета и током зиме потиче од подземних вода богатих са CaCO_3 . Она, иако је презасићена калцијум-карбонатом, не показује интрузивни карактер услед присуства јона гвожђа који делује инхибиторски.

Према томе, *може се закључити да се дужина контакта стене и воде (уз тип стена, температуру и вегетационо-педолошке процесе као главне модификаторе сагледане преко pCO_2), издвајају као најдоминантнији фактори формирања минерализације воде у сливу Црвене реке.*

Литература

- Anderson, S.P. (2005). Glaciers show direct linkage between erosion rate and chemical weathering flux. *Geomorphology* 67, 147-157
- Campbell, S.W., Dixon, J.C., Thorn, C.E. and Darmody, R.G. (2002). Chemical denudation rates in Karkevagge, Swedish Lapland. *Geografiska Annaler* 84 A (3-4), 179-185
- Dixon, J.C. and Thorn, C. (2005). Chemical weathering and landscape development in mid-latitude alpine environments. *Geomorphology* 67, 127-145
- Dragičević, S., Nenadović, S., Jovanović, B., Milanović, M., Novković, I., Pavić, D., Lješević, M. (2010). Degradation of Topčiderska river water quality (Belgrade). *Carpatian Journal of Earth and Environmental Science*, 5 (2), 177-174
- Gao, Q., Tao, Z., Huang, X., Nan, L., Yu, K. and Wang Z. (2009). Chemical weathering in the Xijiang River basin, South China. *Geomorphology* 106, 324-332
- Група аутора (1977). *Основна геолошка карта 1:100.000 и тумач за лист Бела Паланка*. Београд: Савезни геолошки завод
- Група аутора (2008). *Земљишта слива Нишаве*. Београд: Институт за земљиште
- Hren, M.T., Champerlian, C.P., Hilley, G.E., Blisniuk, P.M. and Bookhagen, B. (2007). Major ion chemistry of the Yarlung Tsangpo-Brahmaputra river: Chemical weathering, erosion, and CO_2 consumption in the southern Tibetan plateau and eastern syntaxis of the Himalaya. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2907-2935
- Neal, C. (2002). Calcite saturation in eastern UK rivers. *The Science of the Total Environment* 282-283: 311-326
- Roberge, J. (1979). *Geomorphologie de karst de la Haute-saumons, Ile d'anticosti, Quebec*. McMaster University: unpub. Msc thesis
- Манојловић, П. (1990). Неки аспекти хемијске ерозије у сливу Сиколске реке. *Гласник Српског географског друштва* 70 (2), 35-42
- Манојловић, П. (1992a). Мерење протицаја кондуктометријском методом. *Гласник Српског географског друштва* 72 (1), 25-32
- Манојловић, П., (1992b). *Хемијска ерозија као геоморфолошки процес – теоријски, аналитички и методолошки аспект*. Београд: Географски факултет
- Манојловић, П. (1998). Природни фон минерализације текућих вода Србије. *Зборник радова, Географски факултет Универзитета у Београду*, XLVIII, 27-40
- Манојловић, П. и Живковић, Н. (1997). Карта специфичних отицаја у Србији. *Зборник радова, Географски факултет Универзитета у Београду*, XLVII: 15-25
- Николић, М. (2010). *Детерминанте хемизма воде у сливу Црвене реке*. Београд: Географски факултет, мастер рад
- Siyue, L., X.X., Lu, Min, He, Yue Zhou, Rongta Bei, Li Li, and Alan D. Ziegler. (2011). Major element chemistry in the upper Yangtze River: A case study of the Longchuanjiang River. *Geomorphology* 129, 29-42
- Siyue, L., Zhi-fang, X., Xub., Hao, Wangc., Jianhua Wangc and Quanfa Zhanga (2009). Geochemistry of the upper Han River basin, China: Anthropogenic inputs and chemical weathering to the dissolved load. *Chemical Geology* 264, 89-95
- Wade, A.J., Neal, C., Smart, R.P. and Edwards A.C. (2002). Calcite saturation in the River Dee, NE Scotland. *The Science of the Total Environment* 282-283, 327-340
- Zakharova, E.A., Pokrovsky, O.S., Dupre, B., Gaillardet, J. and Efimova, L.E. (2007). Chemical weathering of silicate rocks in Karelia region and Kola peninsula, NW Russia: Assessing the effect of rock composition, wetlands and vegetation. *Chemical Geology* 242, 255-277
- Zhao, J., Wang, C., Jin, Y., Sun, G. and Xiao, J. (2009). Seasonal variation in nature and chemical compositions of spring water in Cuihua Mountain, Shaanxi province, central China. *Environ. Geol.* 57, 1753-1760
- Живковић, Н. и Смиљанић, С. (2005). Изотрмна карта Источне Србије. *Гласник Српског географског друштва*, 85 (1), 31-38
- Живковић, Н. и Анђелковић, Г. (2004). Висински градијенти падавина у Србији. *Гласник Српског географског друштва*, 84(2), 31-36

Табела 2. Физичко-хемијске карактеристике воде Црвене реке.

datum	pH	t	con	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	TDS
17.04.2008	8,06	13,1	468	71,0	21,4	19,0	7,8	330,0	3,6	14,1	25,9	32,2	360,0
24.04.2008	8,05	13,1	319	55,0	11,9	16,9	5,2	250,0	2,6	5,0	18,7	20,7	261,1
30.04.2008	8,02	13,7	305	55,0	13,3	15,8	4,1	255,0	2,3	4,3	12,2	21,0	255,4
07.05.2008	8,13	13,6	384	72,2	24,8	17,8	6,3	363,0	3,7	9,2	19,6	27,4	362,5
14.05.2008	8,15	13,4	418	74,9	28,5	17,3	6,2	382,0	4,0	8,0	19,5	27,2	376,6
22.05.2008	8,09	14,6	405	65,0	20,4	16,9	5,7	310,0	3,7	10,0	13,2	30,6	320,4
30.05.2008	8,16	15,4	426	72,0	25,4	17,8	6,7	355,0	4,5	9,1	16,3	31,1	360,3
08.06.2008	8,12	14,9	453	67,2	25,3	18,6	7,0	338,0	4,3	10,1	17,7	33,6	352,9
15.06.2008	8,11	16,0	396	63,0	17,6	17,3	5,9	295,0	3,8	7,3	20,6	24,3	307,3
28.06.2008	8,07	17,1	409	66,0	15,7	16,5	6,2	305,8	3,6	8,0	18,0	27,9	314,8
06.07.2008	8,04	18,5	360	60,0	14,7	17,8	5,5	285,0	3,2	5,5	19,2	21,4	289,8
15.07.2008	8,06	18,1	392	67,3	14,3	17,7	5,5	290,0	3,5	7,3	20,6	23,7	305,0
20.07.2008	8,06	18,6	442	72,6	24,1	17,8	5,9	367,9	4,6	9,4	18,0	28,6	364,8
27.07.2008	8,09	18,6	444	64,0	21,0	17,8	6,4	344,6	4,5	8,7	16,8	31,2	342,8
03.08.2008	8,06	18,0	368	65,7	24,6	15,9	4,2	330,0	4,0	6,7	13,1	22,2	321,4
09.08.2008	8,04	17,7	359	69,3	20,4	16,5	4,8	326,5	3,8	6,7	16,9	24,3	325,8
17.08.2008	8,10	17,9	460	74,4	21,9	17,3	6,4	372,3	4,9	11,6	22,3	31,7	376,6
24.08.2008	8,10	17,3	464	67,5	27,1	16,9	5,1	363,4	4,8	9,5	15,8	34,0	362,5
21.08.2008	8,07	17,3	380	67,7	25,8	16,1	5,1	345,0	4,3	7,3	17,2	23,9	339,9
07.09.2008	8,05	17,5	433	67,5	23,3	16,5	5,4	360,0	4,2	9,0	19,4	29,4	354,7
14.09.2008	8,05	16,9	347	65,3	19,2	15,7	5,4	305,5	3,5	8,0	11,7	23,2	304,8
21.09.2008	8,05	16,6	374	65,0	15,6	16,5	5,8	290,0	3,2	6,7	19,9	22,7	300,3
28.09.2008	8,08	16,7	405	62,6	18,1	16,1	5,0	335,0	4,0	7,0	13,3	31,2	324,9
05.10.2008	8,07	17,5	473	70,0	20,0	17,7	5,7	360,5	4,4	11,1	22,7	34,1	365,9
12.10.2008	8,07	17,6	460	68,4	25,3	16,9	6,5	370,0	4,6	10,7	18,6	35,2	371,1
19.10.2008	8,07	17,1	418	71,4	24,0	15,7	4,4	370,1	4,6	8,2	17,3	26,4	357,1
26.10.2008	8,05	15,9	352	67,0	27,0	14,9	4,9	354,5	4,0	6,7	14,0	24,9	340,5
02.11.2008	8,07	14,5	308	57,0	19,5	16,6	4,9	313,3	3,5	3,6	13,4	19,6	294,7
09.11.2008	8,02	12,9	310	57,0	16,0	14,9	4,8	278,0	2,7	2,8	12,1	18,0	267,2
16.11.2008	8,03	11,7	283	60,0	16,0	16,7	4,5	288,6	2,7	3,2	16,5	22,2	286,1
22.11.2008	7,98	11,2	283	45,0	15,0	14,9	4,2	235,9	1,9	2,5	12,1	15,3	228,9
30.11.2008	8,02	9,1	276	52,0	19,0	14,9	4,6	268,5	2,3	3,8	9,0	17,0	256,8
07.12.2008	8,01	8,5	279	59,7	18,5	13,7	4,8	289,0	2,4	4,8	9,9	21,6	279,9
14.12.2008	8,01	7,6	276	59,7	14,2	13,0	4,6	302,3	2,5	4,9	9,0	20,4	279,4
21.12.2008	8,04	7,6	327	54,4	21,6	13,7	4,2	285,0	2,5	5,4	14,3	18,7	277,3
28.12.2008	8,04	7,1	294	60,0	16,8	13,4	4,2	272,1	2,3	4,2	15,0	20,5	272,5
04.01.2009	8,06	7,3	330	58,1	20,2	15,4	4,8	290,0	2,6	4,2	12,8	19,5	282,6
11.01.2009	8,07	7,4	330	60,9	13,9	13,4	5,0	260,0	2,4	4,2	15,6	21,9	267,3
13.01.2009	8,05	7,4	299	56,9	18,2	13,4	3,4	269,0	2,4	4,2	11,7	19,2	263,9
25.01.2009	8,04	7,0	320	64,0	16,0	14,2	4,3	285,0	2,5	3,5	12,5	22,4	281,9
01.02.2009	8,08	7,0	334	64,7	16,3	14,8	4,0	285,0	2,7	5,5	10,3	22,4	283,2
08.02.2009	7,99	7,0	245	58,5	11,3	13,4	3,8	279,0	2,1	2,7	5,0	17,2	253,5
15.02.2009	8,00	7,0	271	51,3	13,0	13,7	3,8	260,0	2,0	3,2	9,0	17,9	243,9
22.02.2009	8,01	7,0	290	51,0	9,0	13,4	3,4	215,0	1,7	2,4	13,5	16,2	218,1
01.03.2009	8,02	7,1	291	57,6	11,9	13,7	3,2	245,0	2,0	3,2	12,5	20,0	246,6
02.03.2009	8,00	6,4	258	50,0	8,6	13,0	3,0	224,0	1,5	2,2	10,4	15,9	216,6
03.03.2009	7,96	6,5	235	50,0	8,2	13,7	3,5	230,0	1,6	1,9	6,3	14,9	215,1
08.03.2009	8,00	6,4	289	53,8	13,1	13,0	4,0	240,0	1,8	4,0	14,0	17,0	240,7
15.03.2009	8,01	6,3	293	55,7	10,7	13,7	3,4	240,0	1,8	3,2	10,0	19,4	238,0
22.03.2009	8,02	5,4	269	60,5	10,5	11,9	3,2	252,2	1,9	2,6	8,4	18,6	243,7
29.03.2009	8,02	5,9	307	63,7	12,6	14,5	3,8	262,9	2,1	5,2	9,7	22,0	265,1
31.03.2009	8,02	6,2	299	59,7	13,1	13,0	4,2	260,0	2,1	3,3	6,9	21,0	253,2
05.04.2009	8,03	5,7	302	55,0	16,0	13,5	3,4	260,0	2,1	3,6	6,6	21,5	251,6
08.04.2009	8,00	6,7	252	54,1	12,7	12,3	4,0	270,0	2,0	2,4	5,7	16,6	244,9
12.04.2009	7,96	7,0	237	56,9	7,8	12,6	3,6	267,2	1,8	2,2	4,0	17,5	240,1
18.04.2009	7,92	7,6	214	44,0	7,5	12,3	3,0	220,0	1,4	1,3	2,3	14,7	196,4
25.04.2009	7,92	8,2	217	47,0	5,7	12,6	2,8	190,0	1,4	1,3	4,4	13,0	183,2
02.05.2009	8,06	9,1	398	68,4	21,9	16,1	5,7	342,4	3,3	9,9	15,8	27,6	339,9
09.05.2009	8,08	9,6	460	64,6	19,1	16,8	5,7	315,6	3,2	8,6	21,3	31,2	328,2
16.05.2009	8,07	10,3	484	73,1	24,6	18,1	6,2	387,2	4,0	12,9	22,1	37,2	392,0
23.05.2009	8,08	11,5	456	64,3	28,0	16,3	5,4	375,0	4,1	9,6	17,0	33,1	365,3
31.05.2009	8,09	12,9	461	70,8	23,3	18,0	7,6	384,5	4,4	14,5	18,0	31,6	380,4

SEASONAL VARIABILITY OF CRVENA RIVER WATER MINERALIZATION

PREDRAG MANOJLOVIĆ *¹, MILENA NIKOLIĆ², SANJA MUSTAFIĆ¹, JELENA LUKOVIĆ¹

¹University of Belgrade - Faculty of Geography, Studentski trg 3/3, Belgrade, Serbia

²University of Niš - Faculty of Science and Mathematics in Niš, Department of Geography, Višegradska 33, Niš, Serbia

Abstract: The mineralization of water and its content in Crvena River so far have not been studied. Water sampling was conducted from April 2008 - May 2009. Total mineralization is relatively low, which is consistent with the dominant lithological structure (Permian red sandstone). Dry residue contains Ca²⁺ ion, with the increased participation of SiO₂. During the observational period it is clearly expressed seasonal effect. It is reflected not in the direct but the indirect impact. Based on the ratio of individual ions a model is determined for estimation of water flow at the confluence of the Crvena River in Nisava River. It could be applied to other drainage basins that have not been studied so far.

Key words: dissolved minerals, seasonality, partial pressure of CO₂, conductivity, SIC, hardness, specific runoff, Crvena River, Serbia.

Introduction

Different studies have demonstrated the existence of the strong influence of the seasonal cycle of rocks and minerals dissolution (Dixon, Thorn, 2005). Seasonal fluctuations in water chemical characteristics may be more or less pronounced, and the dominant environmental factors that determine them are different. Qualitative and quantitative characteristics of surface water depend largely on natural factors. In cold climate areas trend of seasonal snow melt is important factor in water mineralization (Campbell, et al. 2002; Anderson, 2005); Seasonality in chemical characteristics may be caused by precipitation (Hren et al. 2007; Gao et al. 2009). Variability of dissolved mineral substances can be strongly influenced by vegetation and pedogenetic process (Zhao, et al. 2009; Zakharova et al. 2007). On the other hand, the change in chemical content of water in some cases influenced by anthropogenic factor (Siyu et al. 2011, Dragicevic et al. 2010).

Direct effect of the seasons on water mineralization is relatively small. Differences in the concentration of certain ions during the summer and winter for the same or slightly different specific runoff are $\pm 10\%$ (Manojlovic, 1998). Pronounced seasonality in water chemical content (concentrations higher than the average occur in autumn and less in winter) is the result of different factors and modifiers that affect the process of dissolution of rocks and sediment. This drainage basin has never been investigated in terms of water chemical characteristics, so this is the first study. The aim of this paper is to study seasonal changes in water content in relation to natural factors of the local area. Considering the complexity of natural environmental conditions it is

E-mail: peca@gef.bg.ac.rs

The paper contains the research results of the project No146005 supported by the Ministry of Science and Technological Development of the Republic of Serbia

necessary to: 1 separate the most relevant factors and modifiers of water mineralization
2. explain the effects of selected modifiers and 3 explain their specific combination in the particular environmental conditions.

The geographical position of Crvena River drainage basin

Crvena River is a left tributary of Nisava River which flows downstream from Bela Palanka, near the town of Crvena River. Drainage basin of Crvena River is bordered by Suva Mountain and is opened to lower parts of Koritnicka valley and part of the Belopalanacka valley.

Drainage basin covers area of 92.3 km², is of rectangular shape, asymmetrically stretched towards the west, with a significantly longer left tributaries that cause this form. It is indisposed by the fault which follows the northern range of Suva Mountain. Starting from the range of Suva Mountain the fault is primarily directed towards the north - west, so it approaches the river along the eastern mountain range, with no permanent tributaries on the right. On the left is fan-shaped spread over the source of Jezerstica, Radesevice and Kosmovska River. The upper part of Toponicka River (source arm of the Crvena River) develops asymmetrically. Basin has a maximum width, between the springs and wells Dragusa and Toponicka River which is 12 km. Transverse axis of the Crvena River valley to the top of the main ridge is 9 km, a height difference is even 1540 m. The highest point in the basin area is the highest peak of the Suv Mountain -Trem 1808 m. In the north, the land sweeps down towards the Nisava River in which the river flows at a height of 265 m above the sea level.

Physical characteristics of the drainage basin

In the Crvena River basi the upper parts are made by limestone and crystalline schist belt in the middle while Neogene sediments are downstream of the drainage basin. In geological terms catchment area of Crvena River was built in the old Paleozoic rocks.

Near the source red sandstone are dominating, long 12 km, and wide 4 km. In Koritnjak village were discovered at a depth of over 150 m while the Kunovice those are very thin, revealing in the Paleozoic, Carboniferous slates. In the central parts of the source red sandstone inserted into the crystalline slates, while in the edge zones, where older rocks are tertiary limestone. All limestone series are very disturbed by many faults and other fractures. They cover the perimeter of the basin, the main ridge of Suva Mountain. Alluvium, gravel, sand and clay with thin thickness are spread in the lower part of the basin, just at the confluence to the Nisava River (Grupa autora, 1977).

In most of the Crvena River basin is represented by a group of brown acid soils (Cambisols district). Of these soils is related mostly to silica surfaces, but there are also other geological substrates, separated into three subgroups: brown soil on shale at magmatites and sedimentary rocks (Grupa autora, 2008).

The area of drainage basin has no meteorological station, so the amount of precipitation and air temperature can be obtained only using data from neighboring stations. Average precipitation data are from 635 mm in Bela Palanka to 707 mm on Kamenicki vis (Nikolic, 2010). Taking into account the separate vertical gradients of rainfall from Suva Mountain to the surrounding terrain (Zivkovic and Andjelkovic, 2004) for the source of the river Toponička annual rainfall amount is estimated to be around 1000 mm. The greatest amount of rainfall is falling in spring months- May, June

and April when western air masses are prevailing. Secondary maximum is in September, while February is the driest. During 14 months, in sampling period, the total amount of rainfall measured at Bela Palanka and Kamenicki vis stations was 702.2 mm and 884.7 mm. Considering runoff, data are from 5-10 l/s/km² (Manojlovic., Zivkovic, 1997).

Using methodology of separating natural regions applied by Zivkovic and Smiljanic (2005), the average temperature in the area of drainage basin goes from 11 ° C for the lowest parts of the terrain to 3 ° C over 1600 m. The source part of Toponicka River which is located at 970 m above sea level provides a mean annual temperature of about 8.1°C.

Methodology of the investigation

Water sampling was done from 17.04.2008 to 31.05.2009. Samples were taken every 7 days or more often if weather conditions change. Based on the relatively large number of samples (total 62) and 806 parameters it is created possibility of precisely defining the relevant natural factors that influence the formation of specific mineralization.

All analytical procedures were performed at the Laboratory of Physical Geography at Faculty of Geography in Belgrade. Physical and chemical analysis has been done by determining the concentration of macro-ions: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, and SiO₂.

Concentration of ions Ca²⁺, Mg²⁺ and HCO₃⁻ was determined by titration, while the potentiometric method was used for Na⁺, K⁺ and Cl⁻. To determine the concentration of Na⁺ and K⁺ were used electrodes Cole-Parmer Ionic strength Adjuster (Illinois, USA) as follows: The type 27504-30 LL8 + and K + 27504-26 118th. To determine the concentration of Cl⁻ in the sample are used electrodes Cole-Parmer 27504-08 9 type. Spectro-photometric method was used to determine the concentration of SO₄²⁻ and SiO₂. Parameters such as temperature, pH, conductivity and total dissolved minerals were determined by the instrument Quick guide multi-parameter tester 35 (Oakton Instruments, USA). All kinds of numerical analysis, processing and modeling of geochemical data has been done in AquaChem software package 3.7. The exact measurement of flow of Crvena River has not been done. By determining the physical, chemical and geographic features of the basin an interesting possibility arise to assess the hydrological flow in unstudied catchments (P Manojlovic., 1992). The specific electrical conductivity (us cm⁻¹), reduced to a reference level of 25° C, is put in a relationship with specific runoff (l/s/km²). The coefficient of determination of 0.97 indicates that the error flow forecasts based on the measured conductivity is very low and ± 0.3 l/s/km².

Figure 1. Conductivity as a function of specific runoff

Calcite saturation index of water is expressed through the SIC Index. The index indicates whether the water is aggressive compared to calcite. In its simplest form it is expressed as a ratio of ionic activity product of calcite and thermodynamic equilibrium constant (solubility product of calcite at a given temperature).

$$SIC = \log_{10}((Ca^{2+}) * (CO_3^{2-})) - \log_{10}(K_{CaCO_3})$$

The subject index is in proportion to the concentrations of calcium, hydrocarbons, temperature and pH.

Results and discussion

The structure of dissolved minerals

The Crvena River has total mineralization of the analyzed water of 296.7 mg / l, and is in the range from 183.2 mg / l to 392.0 mg / l. Variability its structure depends on the basin of discharge. During high water mineralization is lower, and in its structure is dominated by negative ions. Water temperature over time varied from 5.4 C to 18 °C. By the level of water pH is slightly alkaline.

Table 1. Basic physical-chemical characteristics of the water of Crvena River.

The main positive ions are in range $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, while the main anions $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ (figure 1).

In the overall structure of mineralization (Figure 2a) the dominant cations are Ca^{2+} (21%), Mg^{2+} (6%), Na (5%) and K^+ (2%). Because of the specific mineralogical composition of the basin there is high concentration of silicate in the form of silicon acid, which comprises 8% of dry residue. The reason is large percentage of metamorphic rocks in the central part of the watershed, which is building a large percentage of quartz sandstone.

The anion part is dominated by HCO_3^- -ion with 50% and with a negligible concentration of carbonate of just 1% which is consistent with the dominant pH that is below 8.3. Significant participation in the anionic complex belongs to the sulphate (5%), originating mainly from Neogene sediments.

It is the opposite in cation-anion balance of the ion composition of water (figure 2b). Because the SiO_2 in solution is present in the form of ortho-silicon acid, its concentration does not reflect the percentage of macro elements expressed in meq / l.

Figure 2. Content of chemically dissolved substances

The influence of relevant factors in chemical properties change

Values of concentrations of total dissolved minerals that vary over time could be seen at figure 3. Evident seasonality in water chemical properties water can be monitored by analyzing several parameters. Season as a factor accounts for 57% of the variability of dissolved minerals. The general trend line shows the highest mineralization during summer and early autumn, then a slight decline during the late fall, while the lowest value was recorded during the winter. The highest concentrations of dissolved minerals were recorded during the spring and summer months and lowest during the winter. Combination of physical and geographical factors during the two seasons led to this phenomenon.

Figure 3. The variation of dissolved minerals over time.

Partial pressure of CO₂ is one of the Indicators zanačajnih varying seasonal variation in concentrations of dissolved minerals and mineral dissolution of seasonal conditions.

Figure 4 Variation of partial pressure of CO₂ over time.

Generally, the increase in CO₂ partial pressure leads to increased dissolution of minerals, which reflects the hardness of water.

From the available data, it can be concluded that compared to the general direction of regression there are some discrepancies (figure 5). Distribution of individual data in relation to the direction regression and a low coefficient of determination can be explained by number of physical-geographical phenomena and processes in the basin. It can be explained primarily by differences in the basin of discharge, then the impact of seasonal factors, and vegetation. The primary effect of these modifiers varied during the year. For example, in the data marked by numbers 1 and 2 for the same and similar hardness are evident differences in partial pressure. The first group of data is belonging to the autumn samples of water, while in the second GRPI the spring water. In terms of discharge in both groups were matched and they are characterized by low water. The big difference in pCO₂ can only be explained by the influence of vegetation and pedogenetic processes in the soil. According to this, the destination modifier in this case the intense decomposition of organic matter in the summer, which is reflected in increased levels of CO₂ in soil air (Zhao J, et al, 2009), whose cumulative effect najizrazitiji the autumn months (Roberge J., 1979). Destination modifier for grouping data in a subset marked as number 4 is the water level, ie. extremely high value of specific flow (mean 18.2 l/s/km³). For approximately the same hardness in a subset of the number 3 pCO₂ was significantly lower as a result primarily of low temperatures.

Figure 5 Dependence of the hardness of water (dH) the partial pressure of carbon dioxide (pCO₂).

The effect of seasonal factors influence on the process of chemical decomposition of rocks can be expressed by SI index of calcite (Wade AJ, et al, 2002, Neal C., 2002). In the analyzed period calcite SI values vary, but they are all positive. The largest range is in the range of 0.22 to 0.98, with a mean of 0.67. Relatively small changes between low and high water expressed by the coefficient of variability (STDEV = 0.21, CV = 30.7), indicating that the water saturated throughout the period.

Figure 6. SIC index variation over time.

The high degree of correlation coefficient between SiC and seasonal factors on the one hand (figure 6), and SIC and specific runoff on the other side (figure 7) shows that the two most important factors for the formation of mineralization of water. Crvena River water generally is saturated with calcite, but index saturated higher during the summer months (0.86), when it was identified, and increased mineralization (303.4 mg / l). On the other hand, during the winter months of saturation index was lower (0.49), accompanied by reduced mineralization (236.8 mg / l).

Figure 7. The ratio of saturation index of calcite (SIC) and the specific runoff (q).

Higher the index of saturation during the summer months, indicating dependence on conditions in the river course (Wade AJ, et al, 2002, Neal C., 2002). The relationship between the molar concentration of chloride ion opens the possibility of determining the ratio of surface and groundwater in the total flow values (P. Manojlovic, 1992).

Quantitative regression analysis shows a high relationship between these ions and of discharge (figure 8).

When water levels are high relative HCO_3^- -ion concentration increases while Cl^- -ions decreases. What is their relationship to higher flow values in the total surface water is more frequent, and vice versa. Indirectly related to these points and coefficient of variation of the concentration of given ions: the Cl^- -ions (53.6) it is far higher than the corresponding values of HCO_3^- -ions (16.6).

Figure 8. Ratio of molar concentration of chloride ion and hidrokarbonatnog the specific flow values q (l/s/km^2).

Therefore, the mineralization of water is strongly influenced by discharge. Crvena River Basin, this dependence is determined by the correlation coefficient of almost 91%.

Figure 9. Dependence of dissolved minerals (TDS) of the specific runoff (q).

Conclusion

Accordingly, formed the total mineralization, which ranges from 183.2 to 392.0 mg/l and the average value is 296.7 mg/l for mean annual specific runoff in the days of the sampling of 3.8 l/s/km^2 . The structure of dry calcium ions shows hydrocarbons derived from limestone in the mountainous hinterland, and Neogene sediments in the lower part of the basin. Due to a larger share of Permian red sandstone in the central part of the watershed is not surprising increased proportion of silicate. On the basis of a large number of sampling days over a period of 14 months seasonality in water chemical properties could be identified. The determination of the most important factors and modifiers, which affect the formation of mineralization and its structure, showed the complex conditions in the basin.

It can be concluded that the direct effect of temperature, and consequently Henry Dalton's law is minor. In fact, looking at air temperature we would expect in the winter months, ie. at lower temperatures, the solubility of CO_2 , and chemical processes of dissolution of rocks and minerals intensive. However, in this season does not have enough disposable CO_2 resulting in decomposition of organic matter. Its release was most intense during summer, especially the autumn months. In other words, the conditions of a temperate-continental climate, its direct influence, expressed through temperature and precipitation is minor. It is expressed only indirectly; through realize water quantity and vegetation.

When the river is dominated by water from the lower horizons of soil and groundwater, the ratio of molar concentrations hydro-carbonates and chloride ion has a low value. This means that the river is essentially fed by ground water. Conversely, when high flows dominated by hydrocarbon ion, due to the relatively short contact, minerals and water, and the relationship of the two mentioned ions will be higher. As

the water of Crvena River shows glut during the entire period of observation, the main source of water during the summer and in winter comes from groundwater rich with CaCO_3 . It is though saturated with calcium carbonate, does not show the intrusive nature due to the presence of iron ions acting inhibition.

Therefore, it can be concluded that the length of contact rocks and water (with rock type, temperature and vegetation-soil processes as perceived by the major modifiers pCO_2), emerge as the most dominant factors of the formation of mineralization of water in the basin of the Crvena River.

References

See References on page 19

