

## Intenzitet hemijske erozije kraških terena u Srbiji

**Sanja Manojlović**

*Univerzitet u Beogradu - Geografski fakultet, Studentski trg 3/3, 11000 Beograd,*

*e-mail: sanja.manojlovic@gef.bg.ac.rs*

**Izvod:** Proučavanje kraških terena u Srbiji ima tradiciju dugu više od jednog veka. Kvantitativna istraživanja utvrđivanje intenziteta korozije i hemijske erozije datira od sredine osamdesetih godina XX veka, kada su počela prva eksperimentalna istraživanja primenom metoda standardnih tableta (pločica). S obzirom da je količina hemijski rastvorenog nanosa koju u jedinici vremena rečni tok iznese iz sliva, direktna funkcija količine oticajne vode i njene mineralizacije, uspostavljena su terenska istraživanja bazirana na monitoringu uzimanja uzoraka i utvrđiva hemizma površinskih voda i kraških izvora primenom hidrohemijskih metoda. Za utvrđivanje prostorne komponente intenziteta hemijske erozije, na osnovu višegodišnjih laboratorijskih i terenskih istraživanja, formirani su numerički modeli. Empirijski metod zasnovan je na odnosu specifičnog oticaja i odgovarajuće mineralizacije vode, a za izdvojene litološko-petrološke komplekse. Rezultat primene empirijskog metoda je izrada Karte hemijske erozije Srbije. Prema ovoj karti prosečan intenzitet hemijske erozije kraških terena u Srbiji iznosi 105 t/km<sup>2</sup>/god.

**Ključne reči:** metod standardnih tableta, hidrohemijski metod, empirijski metod, krečnjaci i dolomiti, hemijska erozija, Srbija

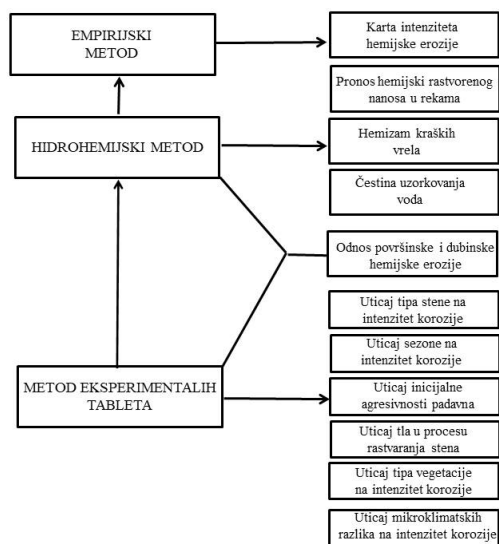
### Uvod

Proučavanje krasa u Srbiji ima dugu tradiciju, počevši od doktorske disertacije i naučnog opusa Jovana Cvijića čiji rezultati i terminologija ušli u svetsku naučnu literaturu (Ford & Williams, 2007). Krečnjački tereni pokrivaju približno 9,5 % teritorije Srbije, a kraški reljef se nalazi u krečnjacima koji variraju u starosti od prekambrijuma do miocena, a najzastupljeniji je u krečnjacima mezozojske starosti (Djurović, 2022). Predmet geomorfoloških istraživanja kraških terena bio je različit, a proučavanju krasa prilazilo se sa različitih aspekata: od morfologije, morfogeneze, morfometrije do kvantifikacije procesa hemijskog rastvaranja krečnjaka. U svetskim razmerama, sredinom XX veka počunju prva egzaktna kvantitativna istraživanja intenziteta procesa korozije i hemijske erozije, i metoda eksperimentalnih tableta. Sa aspekta preciznosti merenja količine rastvorenog kalcijumovog i magnezijumovog jona u površinskim i podzemnim vodama, a samim tim i mogućnost za egzaktno proučavanje procesa i intenziteta rastvaranja stena, veliki značaj imla je primena metoda analitičke hemije. Među prvim kvantitativnim rezultatima bila su istraživanja usmerena u pravcu uticaja klime, vegetacije i zemljišta (Corbel, 1957; Lehmann, 1964; Bauer, 1964; Tudgill, 1977) na intenzitet rastvaranja krečnjaka. Uočavajući značaj proučavanja kvantifikacije procesa hemijskog rastvaranja stena, na VII međunarodnom speleološ-

kom kongresu u Šefildu 1977. godine, komisija za krašku denudaciju je usvojila program i standarde istraživanja sa onovnim ciljem utvrđivanja kvantitativnih vrednosti površinske korozije u različitim klimatskim zonama. Rukovodjenje projektom povereno je akademiku dr Ivanu Gamsu. Na inicijativu I. Gamsa, prva egzaktna merenja u cilju kvantifikacije recentnog intenziteta korozije metodom krečnjačkih tableta od strane srpskih geomorfologa sprovodi D. Gavrilović najpre u krasu Srbije (Gavrilović,1984), a potom i na primorskim planinama Crne Gore (Gavrilović, 1986). Ovim radovima ukazao je na nedovoljnu geografsku proučenost intenziteta hemijske erozije na teritoriji Srbije, a u saradnji sa Manojlović P. i na prve metodološke probleme merenja intenziteta površinske korozije u kraškim predelima (Gavrilović & Manojlović, 1989).

## Metode istraživanja intenziteta korozije / hemijske erozije u Srbiji

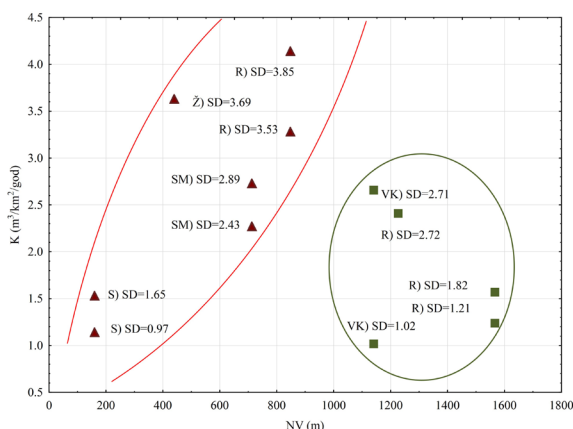
U savremenim istraživanjima iz oblasti dinamičke geomorfologije generalno su ravnopravno zastupljena dva pristupa eksperimentalnih merenja intenziteta korozije / hemijske erozije: terenska istraživanja i laboratorijska istraživanja. Tokom vremena, kao rezultat višegodišnjeg opservacijskog perioda izučavanja i praćenja procesa, dinamike i varijabilnosti intenziteta hemijske erozije, razvijen je empirijski metod (Prilog 1). U tom kontekstu, ovaj rad će prikazati rezultate istraživanja intenziteta hemijske erozije kraških terena u Srbiji dobijenih različitim metodama, uz istovremeno istorijsko-hronološki pregled proučavanja datog procesa sa geomorfološkom aspekta.



Prilog 1 - Metode istraživanja intenziteta korozije / hemijske erozije u Srbiji

## Eksperimentalna istraživanja intenziteta korozije metodom standardnih tableta (pločica)

Prva merenja intenziteta površinske korozije u Srbiji metodom standardni tableta (pločica) vršena su u periodu 1978-1983 od strane profesora Dušana Gavrilovića (Gavrilović, 1984). Rad predstavlja polje istraživanja iz oblasti klimatske geomorfologije u cilju kvantifikacije procesa kraške erozije. Izabrane merne stanice bile su postavljene na sedam lokacija u Šumadiji i Karpatsko-Balkanskim planinama na nadmorskim visinama od 160 m do 1566 m, na kojima je prosečna količina padavina u periodu osmatranja iznosila između 674 mm i 1000 mm. Rezultati merenja pokazali su da prosečan intenzitet korozije iznosi  $2,30 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ , što znači da se ukupno rastvori  $20.295 \text{ m}^3/\text{god}$  krečnjaka, a da se površina krečnjačkog terena u proseku snižava brzinom od  $2,37 \text{ mm}/1000 \text{ godina}$  (prilog 2).

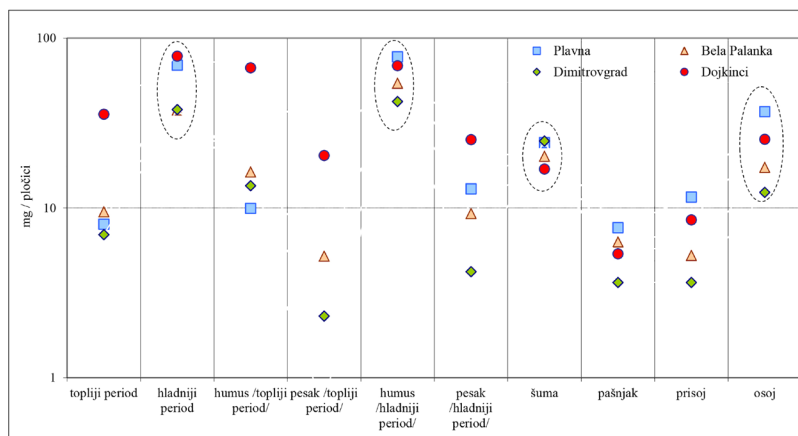


Prilog 2 - Rezultati merenja površinske korozije u Srbiji ( $K$  - intenzitet korozije,  $\text{m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ ;  $H$  - nadmorska visina,  $\text{m}$ ;  $SD$  - stopa denudacije,  $\text{mm}/1000 \text{ god}$ ;  $S$  - Sremčica,  $\mathcal{Z}$  - Žagubica,  $R$  - Rajac,  $SM$  - Smilovci;  $VK$  - Veliki Krš,  $R$  - Rtanj). Izvor: Gavrilović *D*, 1984.

Polazeći od pretpostavke da u površinskoj koroziju učestvuju samo padavine koje se direktno izlučuju na horizontalno postavljenu tabletu, dobijen je rezultat da 1 l atmosfere vode godišnje rastvori prosečno  $18,84 \text{ mg CaCO}_3$ . Poseban doprinos ovih istraživanja bio je zaključak o odnosu između intenziteta korozije i nadmorske visine: intenzitet površinske korozije raste sa porastom nadmorske visine, ali samo do određene granice, a zatim dalje opada (prilog 2). U Srbiji se ta granica nalazi na 900 m nadmorske visine, a kasnija istraživanja na prostoru Crne Gore izdvojila su granicu na 1000 m, pri čemu navodi i granicu na 1100 m u Sloveniji (Gavrilović, 1986). Razlog uočene zakonomernosti autor vidi u uticaju vegetacije, pre svega šumskog pokrivača, pri čemu implicira na istraživanja u domenu uticaja čoveka na promenu intenziteta korozije. Još jedan važan zaključak izveden je iz navedene studije. Naime kako su rezultati na stanici Ralja (208 m n.v.) pokazali znatno veći intenzitet korozije ( $10,07 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ ) u odno-

su na rezultete dobijene na ostalih šest mernih stanica, autor ističe da rastvaranje krečnjaka mnogo više zavisi od pedoloških uslova (pre svega vlage u zemljištu) i vegetacije, nego od količine padavina. Odnosno da je intenzitet korozije u pokrivenom krasu, pod pedološkim slojem, višestruko veći od korozije na golim krečnjačkim površinama. Time je ukazao na pravac budućih istraživanja uticaja različitih modifikatora na intenzitet korozije.

Podstaknut navedenim istraživanjem, Manojlović P. uspostavlja nove poligone za postavljanje eksperimentalnih tableta: tri lokacije u slivu reke Nišave (Bela Palanka, Dimitrovgrad i Dojkinci) i jedna u slivu Zamne (Plavna) (Manojlović, 1989). Imajući u vidu da je osnovni problem prilikom istraživanja korozije vezan za određivanje broja, međusobnih veza, pojedinačnog i interaktivnog uticaja različitih faktora, koji u nepoznatom odnosu i intenzitetu utiču na brzinu rastvaranja karbonatnih stena, postavljeni eksperimenti imali su za cilj utvrđivanje uticaja više različitih faktora (modifikatora) na intenzitet procesa. Rezultati istraživanja utvrdili su: 1. uticaj tipa stene na intenzitet korozije, 2. uticaj sezone (toplijeg-hladnijeg dela godine) na intenzitet korozije, 3. uticaj inicijalne agresivnosti padavina, 4. uticaj tla u procesu rastvaranja stena, 5. uticaj tipa vegetacije i 6. uticaj mikroklimatskih razlika na intenzitet korozije. Verodostojnost rezultata postignuta je relativno velikim brojem postavljenih pločica (872). Na svim lokacijama eksperimenti su se vršili na dva mesta: meteorološkoj stanici i okolnom terenu. Na meteorološkim stanicama utvrđivana je agresivnost padavina, pri čemu su pločice bile postavljene iznad tla na visini od 1,5 m i združeni uticaj organskih i neorganskih kiselina, kada su pločice postavljene u pesku i humusu. Sumarni rezultati istraživanja predstavljeni su u prilogu 3.



Prilog 3 - Intenzitet korozije u zavisnosti od sezonskog faktora, supstrata, tipa vegetacije i ekspozicije. Izvor: Manojlović P., 1989

Uključujući tri tipa stena (krečnjak, dolomitični krečnjak i laporac) u eksperimentalno rastvaranje pod istim uslovima, omogućeno je njihova komparativna analiza sa aspekta rastvorljivosti. Rezultati su pokazali da nema statističke značajnosti

u rastvaranju krečnjačkih i krečnjačko-dolomitskih pločica, ali da je rastvaranje laporca u proseku za 88% veće od rastvaranja stena koje izgrađuju tipično kraške terene. Odnos rastvorljivosti navedena tri tipa stena između hladnijeg (15.04-15.10) i toplijeg (15.10-15.04) dela godine, dao je prve verodostojne podatke o uticaju kvalitativnog faktora "doba godine", odnosno sezone na intenzitet rastvaranja. U strukturi ukupnog godišnjeg rastvaranja pločica za sva tri litološka tipa učešće hladnijeg dela godine je dominantno. Prosečno, intenzitet rastvaranja je za 3,71 puta veći u hladnijem periodu godine u odnosu na topliju sezonu, a razlog se može naći u većoj količini padavina (40 %) i združenim uticajem temperature i vlažnosti tla u tom delu godine. Analiza razlika između gubitka težine pločice ukazuje i na petrološki sastav kao značajan faktor. Laporovite pločice su u toku hladnijeg dela godine izgubile 6,4 puta više težine, nego u toplijem. S druge strane, površinska korozija krečnjaka u hladnijem periodu je za oko 2,4 puta intenzivnija nego u toplijem. Ovim eksperimentom je potvrđeno shvatanje o uticaju smanjenja temperature na intenzitet rastvaranja. Međutim, ovaj eksperiment otvorio je jedno novo pitanje. Naime, odnos rastvaranja između toplijeg i hladnijeg dela godine po pojedinim lokacijama, pokazao je nešto veće vrednosti rastvaranja koje odstupaju od proseka kod podataka na lokaciji Plavna u slivu reke Zamne. Autor sugerše na uticaj antropogenog faktora, odnosno rezultat hemijske industrije i relativnu blizinu rudnika.

Inicijalna agresivnost padavina, pod kojom se podrazumeva mogućnost atmosferske vode da rastvori određenu količinu krečnjaka, utvrđena je merenjem gubitka težine pločica postavljenih u vazduhu na 1,5 m iznad tla i izloženih neposrednim kontaktom sa atmosferskim padavinama. Imajući u vidu rekognosciranje uočenog problema od strane eksperimentalnih istraživanja Gavrilović D. (Gavrilović D., 1984), postupak je delimično izmenjen u cilju dobijanja tačnijeg rezultata o površinskoj koroziji. Naime, pločice su impregnirane rastvorom šelaka, izuzev gornje površine koja je neposredno u kontaktu sa vazduhom, odnosno padavinama. Rezultati eksperimenta pokazali su da 1 l padavina u hladnijem periodu godine rastvara prosečno 10 mg krečnjaka, s tim da je najniža vrednost od 1,6 mg/l zabeležena kod Dimitrovgrada, a najviša vrednost od 18,6 mg/l zabeležena na stanici Dojkinci.

Za utvrđivanje uticaja tla u procesu rastvaranja, na meteorološkim stanicama proučavan je intenzitet rastvaranja krečnjaka pri čemu se modelovalo sa dva supstrata različitih karakteristika: peskom i humusom. Rastvaranje krečnjaka u humusu bilo je 4,63 puta intenzivnije nego u pesku, što se objašnjava kiselijom sredinom (pH=5,5), većom sposobnosti vezivanja vode, kao i delatnosti mikroorganizama. Posmatrano po godišnjim dobima, očekivano razlika u rastvaranju je veća tokom hladnijeg dela godine. To se vezuje za činjenicu da u toplijem delu godine zbog visokih temperatura, vlažnost supstrata bila znatno manja, usled čega i potencijalno agresivnija humusna sredina ne može da ispolji svoju aktivnost.

Uticaj tipa vegetacije na intenzitet korozije u prirodnim uslovima ispitivan je u

eksperimentu u kojem se modelovalo sa dva izabrana tipa: travnim i šumskim listopadnim kompleksom. Na osnovu dobijenih rezultata, inenzitet ratvaranja krečnjaka je prosečno 3,7 puta intenzivniji u šumskom pedološkom supstratu, što govori da splet svih faktora u šumskoj sredini (količina humusa, raspadanje šumske stelje, veća količina humusnih kiselina) deluje agresivnije na proces rastvaranja.

Polazeći od hipoteze da i mikroklimatske razlike mogu da uslovljavaju različit inenzitet korozije, u eksperimentu u prirodnim sulovima uzeta je u obzir ekspozicija terena: prisojne i osojne strane. Zaključak koji se može izvesti iz oviog istraživanja je da su uslovi za koroziju na osojnim ekspozicijama daleko povoljniji. U odnosu na prisojne strane, splet različitih faktora u njima uslovljava za 3,17 puta veći inenzitet korozije.

### **Istraživanja inenziteta hemijske erozije hidrohemijском metodom**

Sa aspekta geomorfoloških istraživanja inenziteta hemijske erozije, primena hidrohemijskog metoda omogućila je novi egzaktniji uvid u kvantifikaciju samog procesa. Metod se zasniva na sistematskom uzorkovanju i utvrđivanjem fizičko-hemijških analizama tekućih voda, odnosno dovodjenjem u vezu ukupne mineralizacije i odgovarajućeg proticaja. Radi potpunijeg sagledavanja hemijških i fizičkih karakteristika voda, u analitičkom postupku (metod titracije, potenciometrijski metod i spektrofotometrijski metod) utvrđivane su koncentracije makro elemenata ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), ukupna mineralizacija (UM) uzoraka, kao i pH vrednost, temperatura, tvdoća vode i specifična električna provodljivost.

Eksperimentalna istraživanja inenziteta hemijske erozije primenom hidrohemijskog metoda obuhvatila su analizu 42 kraška vrela i analizu površinskih vodotokova u 11 slivova na teritoriji Istočne Srbije (Manojlović, 1989). Prosečna mineralizacija voda ispitivanih kraških vrela iznosi  $\text{UM}=279$  mg/l i kreće se u rasponu od  $\text{UM}=200$  mg/l do  $\text{UM}=430$  mg/l. Karakteristike hemijškog sastava voda kraških vrela, upotpunjene sa podacima o nadmorskoj visini svakog, u cilju sagledavanja medjusobne povezanosti i relacija, podvrgute su statističkim metodama. Faktorska analiza primenjena je u cilju diferencijacije uticaja većeg broja varijabli ustanovljenih proučavanjem fizičko-hemijških karakteristika kraških vrela. Prema dominantnim faktorskim opterećenjima, izdiferencirala su se tri faktora označeni kao: faktor 1 - krečnjački faktor, faktor 2 - sedimentni faktor i faktor 3 - faktor agresivnosti (prilog 3). Determinacija kontrolnih varijabli unutar prvog faktora izdvojila je direktnu povezanost između pet varijabli, i to koncentracija  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  jona, tvrdoće vode i ukupno katjona, kao i ukupne mineralizacije. Sve varijable su u medjusobnoj pozitivnoj korelaciji, što implicira da povećanje vrednosti jednog pokazatelja, dovodi do povećanja drugog. Ovaj faktor očigledno čine indikatori koji su tipični za vodu iz čistih krečnjaka. Drugi faktor čine koncentracije  $\text{Mg}^{2+}$ ,

Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> i Cl<sup>-</sup> jona i temperatura vode, sa faktorskim bodovnim skorom koji ukazuje na njihovu direktnu i pozitivnu koreliranost. S obzirom da navedeni elementi generalno čine mali procenat krečnjaka, povećane koncentracije ovih jona u vodama kraških vrela mogu se objasniti položajem samih vrela na proučavanom prostoru. Naime, na nižim nadmorskim visinama kraška vrela Istočne Srbije često su pozicionirana na kontaktu krečnjaka i neogenih sedimenata, u uslovima postojanja zagaćenog krasa. Kretanje podzemne vode u kontaktnoj zoni ova dva tipa stena, uslovljava obogaćivanje navedenim elementima, koje se manifestuje povećanim koncentracijama njihovih jona nakon izbijanja na topografsku površinu. Treći faktor daje uvid u agresivnost kraških voda. Od 42 analizirana vrela, njih 12 je imalo agresivan karakter, što ukazuje da je voda imala mogućnost dodatnog rastvaranja krečnjaka (Manojlović, 1992a).

Varijable	Faktor 1 Krečnjački faktor	Faktor 2 Sedimentni faktor	Faktor 3 Faktor agresivnosti
<b>H</b>	-0.189	-0.281	0.000
<b>t</b>	0.326	0.809	-0.134
<b>pH</b>	-0.249	0.098	-0.868
<b>UM</b>	0.845	0.479	0.174
<b>uK</b>	0.846	0.488	0.133
<b>°dH</b>	0.946	0.204	-0.079
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	0.942	-0.180	0.051
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	-0.037	0.628	-0.220
<b>Na<sup>+</sup>+K<sup>-</sup></b>	0.097	0.805	0.436
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	0.936	0.257	0.042
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	-0.078	0.065	0.611
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0.185	0.820	0.106
<b>a/i</b>	0.024	-0.017	0.927

Izvor: Manojlović P., 1989

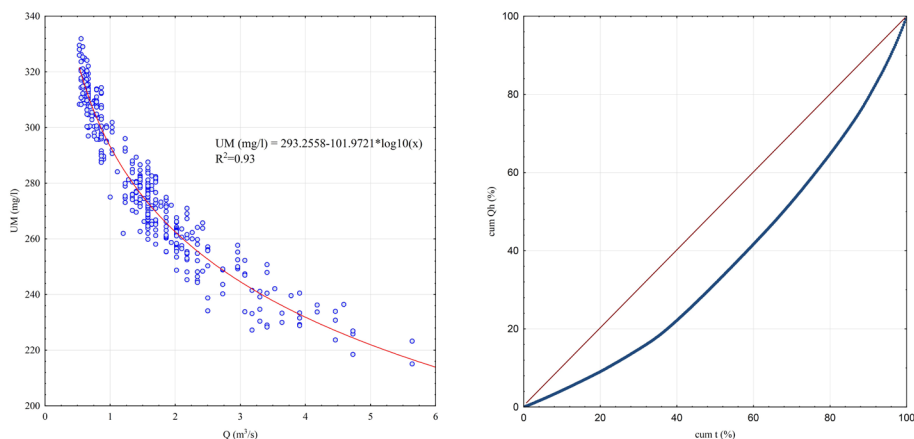
*Prilog 4 - Faktorski skorovi (Varimax- rotaciona matrica) kraških vrela na prostoru Istočne Srbije (H- nadmorska visina; t - temperatura vode; UM - ukupna mineralizacija, mg/l; uK - ukupno katjona, mg ekv/l; dH - ukupna tvrdoća u nemačkim stepenima; a/i - agresivna ili inkrustivna voda)*

Hemizam kraških izvora, daje uvid u mineralizaciju podzemnih voda koje cirkulišu u dominantno kraškim terenima. Međutim, ukoliko se želi utvrditi pronos hemijski rastvorenog nanosa (Qh), odnosno inženitet hemijske erozije, postupak podrazumeva poznavanje dve komponente - mineralizaciju površinskih vodotokova (UM) koja se dovodi u vezu sa količinom vode, tj. proticajem (Q) (Formula 1):

$$Qh(t/dan)=UM(mg/l) \times Q(m^3/s) \times 0,0864$$

Prednost hidrohemijaskog metoda utvrđivanja pronosa hemijski rastvorenog nanosa ogleda se u činjenici da se dinamika istog može pratiti na različitim vremenskim skalama, odnosno na godišnjem, sezonskom, mesečnom i dnevnom nivou. Za potrebe ovog rada, biće predstavljeni rezultati za gornji deo sliva reke Mlave

(merna stanica hidrološki profil Žagubica), kao primer pronosa hemijski rastvorenog nanosa u uslovima dominacije krečnjaka. Prema prethodnim istraživanjima egzaktne validacije čestine uzorkovanja (Manojlović & Stah, 1991/1992), monitoring je obuhvatio petodnevne analize hemizma voda u periodu 01.11.2001-30.10.2022. godine (Mladenović, 2007; Manojlović et al. 2014). S obzirom da u prirodnim uslovima odnos između Q i UM definisan je logaritamskom funkcijom (Manojlović, 1992a), dnevne vrednosti ukupne mineralizacije dobijene su primenom formule prikazane u prilogu 5.



Prilog 5 - Odnos između proticaja (Q) i ukupne mineralizacije (UM) definisan logaritamskom funkcijom (levo) i Lorencova kriva kumulativnog vremena i pronosa hemijski rastvorenog nanosa (Qh) (desno) u slivu reke Mlave do hidrološkog profila Žagubica za period 01.11.2001-30.10.2002.godina

Qh (t)	2001					2002							
	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	
Qhsr	17.1	17.8	31.0	55.0	35.4	53.1	39.4	51.8	26.7	48.0	30.1	50.0	
min	14.1	14.8	17.2	31.3	31.8	33.1	31.7	35.5	20.2	29.0	21.5	37.7	
max	26.6	31.0	92.7	93.8	40.0	85.3	49.3	108.8	39.2	73.9	77.2	70.9	
stdev	2.2	3.6	23.1	16.8	2.3	17.2	4.2	22.9	7.0	11.0	13.8	8.5	
Cv	12.8	20.4	74.6	30.5	6.4	32.4	10.7	44.2	26.2	23.0	45.8	17.1	
Σ (t)	512	552	959	1540	1097	1593	1221	1553	826	1487	902	1549	
t/km <sup>2</sup>	2.6	2.8	4.9	7.9	5.7	8.2	6.3	8.0	4.3	7.7	4.6	8.0	
%	3.7	4.0	7.0	11.2	8.0	11.6	8.9	11.3	6.0	10.8	6.5	11.2	

Prilog 6 - Dskriptivna statistika mesečnog pronosa hemijski rastvorenog nanosa (Qh) u slivu Mlave-hidrološki profil Žagubica (01.11.2001-30.10.2002)

Dovodeći u vezu dnevne vrednosti proticaja i ukupne mineralizacije, dobija se dnevni pronos hemijski rastvorenog nanosa, a njihovim sabiranjem mesečne i godišnje vrednosti. Srednja godišnja ukupna mineralizacija vode reke Mlave na hidrološkom profilu Žagubica, pri srednje godišnjem proticaju od  $Q=1,66 \text{ m}^3/\text{s}$  ( $q=8,56 \text{ l/s/km}^2$ ) iznosila je  $UM=279,4 \text{ mg/l}$ . Srednje mesečne vrednosti ukupne



mineralizacije bile su u rasponu od  $UM=255,8$  mg/l u februaru do  $UM=316,7$  mg/l u novembru. Ukupno je proneto  $Q_h=137914$  t rastvorenih mineralnih materija, što daje vrednost specifičnog pronosa od  $Q_{hs}=71.1$  t/km<sup>2</sup>/god. Kako je transport hemijski rastvorenog nanosa definisan je količinom oticajne vode, njegov najveći pronos ostvari se za vreme trajanja povećane vodnosti. U navedenom periodu istraživanja sezonska raspodela  $Q_h$  nije pokazala velike varijacije. Međutim, imajući u vidu da transport hemijski rastvorenog nanosa zapravo zavisi od dinamike i raspodele proticaja tokom godine, prethodna istraživanja u drugačijem hidrološkom režimu, pokazala su da pronos  $Q_h$  tokom prolećne sezone može činiti i do 62% ukupnog godišnjeg pronosa (Manojlović P., 1989). Za navedeni opservacijski period karakteristične su mesečne raspodele pronosa  $Q_h$  dateterminisane sličnim hidrološkim uslovima. Naime, četiri meseca tokom 2002. godine beleže najveće i relativno ujednačene vrednosti proticaja: februar, april, jun i oktobar. Korespodentno, i pronos hemijski rastvorenog nanosa za iste mesece imao je približno iste vrednosti (Prilog 6). To znači da je za navedena četiri meseca evakuisano 45% ukupnog godišnjeg pronosa hemijski rastvorenog nanosa. Odnos između vremena i dinamike pronosa  $Q_h$ , najbolje pokazuje Lorencova kriva (prilog 5). Tako se u I kvartili vremena pronese 11,9 % hemijskog nanosa, a do III kvartile pronese kumulativno 58,5% rastvorenih mineralnih materija. Interesantno je napomenuti, da za razliku od odnosa između vremena i pronosa suspendovanog nanosa u rekama Srbije koji eksplicitno ispoljava eksponencijalni karakter i ukazuje na ekscesivnost procesa mehaničke vodne erozije (Manojlović S, 2019), odnos vremenske odrednice i hemijski rastvorenog nanosa najbolje opisuje power funkcija, u ovom slučaju izražena kao  $y=0,2538x^{1,2452}$  sa koeficijentom determinacije od  $R^2=0,99$ .

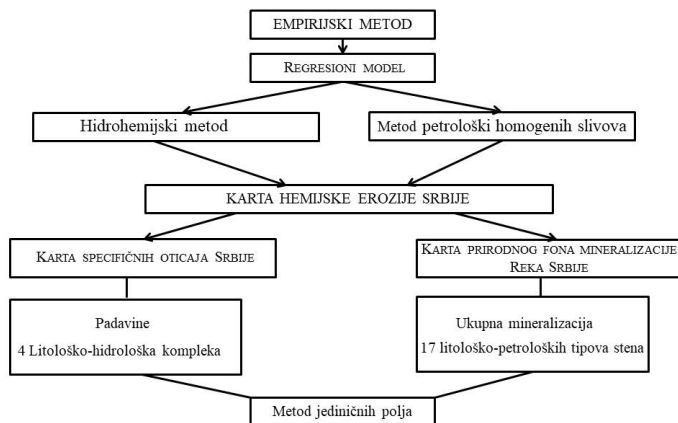
Za razliku od procesa denudacije, koji ima dvodimenzionalni karakter, hemijska erozija ima prevashodno trodimenzionalni karakter zbog kretanja atmosferske vode kroz zemljište i pukotine u stenama. U tom kontekstu geomorfološkim istraživanjima daje se uvid u distribuciju hemijskog raspadanja stena u zavisnosti od dubine. Istraživanje primenom metode eksperimentalnih pločica u kombinaciji sa hidrohemijskim metodom, omogućilo je još jedan značajan doprinos u proučavanju intenziteta korozije na prostoru Srbije, a to je odnos između površinske i dubinske hemijske erozije. U Srbiji ispitivanja ovog tipa vršena su u slivu Zamne, između Plavne i Štubika, u krugu od 1,5 km u prečniku (Manojlović, 1989; 1992a). Metodom prepariranih krečnjačkih pločica postavljenih na površini i na dubini 5-20cm, dobijeni su podaci o intenzitetu korozije na kontaktu litosfere i atmosfere, odnosno u okviru površinskog sloja detritične zone. Korozija na dnu pećinskog kanala, takodje je utvrđena metodom krečnjačkih pločica. Primenom hidrohemijskih metoda utvrđen je intenzitet erozije uzimanjem uzoraka voda iz bunara sa nivoom izdani na 10-15 m, iz izvora na koji se nalazi na dnu klisure Zamne na dubini od 90 m, kao i uzimanjem vode ponorice na samom ponoru. Iz pećine posle njenog podzemnog toka od oko 1,5 km, izračunat je intenzitet korozije unutar pećinskog kanala u uslovima kontaktnog krasa. Prosečna hemi-

jska erozija na kontaktu litosfere i atmosfere (bez uticaja zemljišta i ekspozicije) iznosi  $2 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ , na dubini od 15 cm iznosi  $19 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ , odnosno  $22 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$  na dubini od 90 m. Kako je ukupna hemijska erozija krečnjačkih terena na tom delu sliva Zamne  $26,5 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ , to znači da površinska hemijska erozija (do 15 m dubine) čini 72 % ukupne. Uzimanjem uzoraka vode Dudićevog potoka na ponoru i vrelu dobijen je podatak o efektivnom rastvaranju u krečnjačkom podzemlju. Voda ovog toka iz pećinskog kanala iznela je ukupno 17,16 t, što čini  $11,44 \text{ t}/\text{km}^2/\text{god}$  ili  $4,3 \text{ m}^3/\text{km}^2/\text{god}$ . Poslednja vrednost predstavlja i prosečan iznos usecanja dna pećinskog kanala u mm za 1000 godina pri recentnim uslovima oticaja. U svrhu komparativne analize navedenih metoda, postavljene su i krečnjačke pločice čija je razlika u težini pre i posle eksperimenta u trajanju od jedne godine dala vrednost usecanja pećinskog dna procesom hemijske erozije od 3,5 mm za 1000 godina. Ova istraživanja u saglasnosti su sa istraživanjima na krečnjačkim prostorima u svetu da se najveći deo hemijske erozije obavi se u površinskom sloju litosfere, tj. u zoni do 40 m.

## **Empirijski metod istraživanja intenziteta hemijske erozije**

Primena empirijskog metoda rezultirala je izradi Karte intenziteta hemijske erozije Srbije u razmeri 1:600.000 (Manojlović P, 2019). Empirijski metod predstavljen je regresionim modelom, koji je u osnovi zasnovan na hidrohemijskom metodom i terenskim monitoringom uzoraka voda u petrološki homogenim slivovima. Metod petrološki homogenih slivova predstavlja najprecizniji metod utvrđivanja koncentracija makroelemenata i ukupne mineralizacije voda u prirodnim uslovima bez uticaja antropogenog faktora, a zasniva se na metodološkom pristupu izbora reprezentativnih slivova izgradjenih od odgovarajućih tipova stena i sedimenata (Meybeck, 1987; Manojlović, 1992a). Intenzitet hemijske erozije direktna je funkcija količine otekle vode sa date teritorije, njene mineralizacije i unosa rastvorenih mineralnih materija padavinama. U tom kontekstu, proučavanje intenziteta hemijske erozije zasniva se na poznavanju tri parametra: petrološko-litološkog kompleksa, specifičnog oticaja i odgovarajuće mineralizacije. Metodološke osnove izrade karte bazirane su na formiranju odgovarajućih numeričkih medela za svaki izdvojeni tip stena (Manojlović, 1992b). S obzirom da finalna karta treba da pruži uvid u prostornu promenljivost proučavanog procesa, u cilju detaljnijeg sagledavanja prostornih razlika za elementarnu teritorijalnu jedinicu usvojeno je jedinično polje površine  $1 \text{ km}^2$  (Manojlović, 1992b; Manojlović i dr, 1994). U metodološkom smislu, iskorak predstavlja definisanje pojmova hemijska erozija i hemijska evakuacija. Celokupna masa hemijskih elemenata i jedinjenja, koja je vodom izneta iz sliva, može se podeliti na dva dela: onaj koji je poreklom iz stene ili sedimenata, i onaj koji je u sliv dospelo padavinama ili čovekovom delatnošću. To znači da samo jedan deo utvrđene koncentracije pojedinih jona može se smatrati izvornim, autohtonim materijalom. Kada se utvrdi koji je to deo i on dovede u odnos sa proticajem, dobija se iznos hemijske erozije. Ako se izračuna

ukupna suma rastvorenih mineralnih materija koja je vodom izneta iz sliva, bez obzira na njeno poreklo, tada je utvrđen iznos hemijske evakuacije (Manojlović, 1992a). Konceptualni model izrade karte dat je u prilogu 7. Za potrebe ovog rada biće prikazani numerički modeli koji se odnose na krečnjake i dolomite.



Prilog 7 - Konceptualni model izrade Karte hemijske erozije Srbije.

Formiranje numeričkih modela - specifični oticaj ( $q$ ). Utvrđivanje vrednosti specifičnih oticaja zasnovano je na postupku da se jedinična polja diferenciraju prema oticaju preko odgovarajućeg litološko-hidrološkog tipa. Specifični oticaj definisan je relacijom  $q=f(P,C)$ , pri čemu je  $P=f(H)$ , za izdvojeni litološko-hidrološki kompleks (padavine / $P$ / – koeficijent oticaja / $C$ / – nadmorska visina / $H$ /). Numerični model za specifični oticaj ( $q$ ) formiran za hidrološko-petrološki kompleks krečnjaci, dolomiti, dolomitični krečnjaci (Manojlović & Živković, 1997):

$$y = -117.4 + 0,2650x - 0,0009x^2$$

Formiranje numeričkih modela - ukupna mineralizacija (UM). Prethodna istraživanja hemizma površinskih voda pokazala su da su ukupna mineralizacija i njena struktura determinisane uticajem dva faktora: specifičnog oticaja i tipa stene. U tom kontekstu utvrđeni su tip i koeficijenti regresije sa  $q$  kao nezavisno promenljivom i UM kao zavisno promenljivim vrednostima za 17 izdvojenih petrološko-litoloških tipova stena na prostoru Srbije. Numerični model za ukupnu mineralizaciju (UM) formiran za krečnjak i za dolomit (Manojlović, 1998):

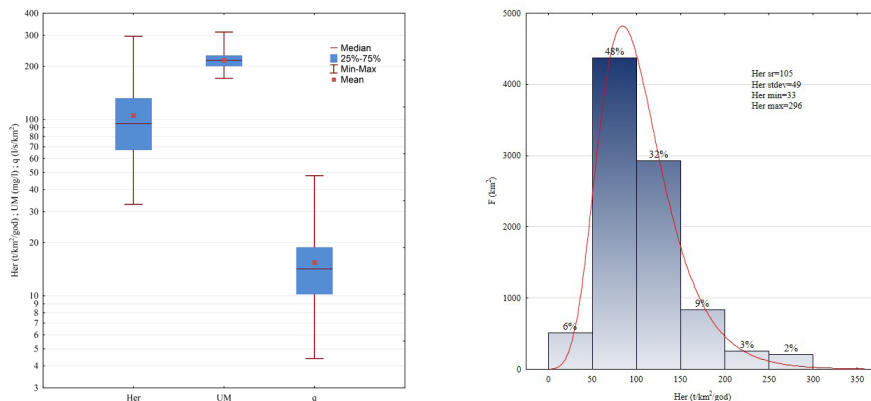
$$y = 335,687q^{-0,1540}$$

$$y = 362.725q^{-0,1496}$$

Formiranje numeričkih modela - hemijska erozija (Her). Metodološki postupak za utvrđivanje konačnog intenziteta hemijske erozije podrazumeva je korekciju unosa rastvorenih mineralnih materija padavinama (Manojlović & Živković, 1994) i korekcijom hidrokarbodantnog jona poreklom iz nekarbonatnih stena (Manojlović, 1990). Intenzitet hemijske erozije definisan je osnovnom relacijom  $Her=f(UM, q)$ :

$$Her(t / km^2 / god) = UM(mg / l) \cdot q(l / s / km^2) \cdot 0,031577$$

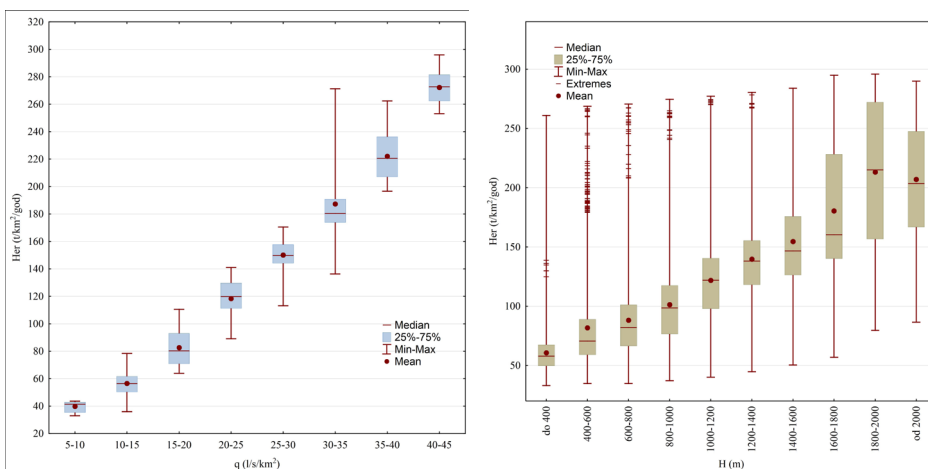
Prosečan intenzitet hemijske erozije u Srbiji iznosi  $Her=49,3 t/km^2/god$  i kreće se u rasponu od  $Her=9,8 t/km^2/god$  do  $Her=318,8 t/km^2/god$  (Manojlović, 2019). U odnosu na prosek Srbije, intenzitet hemijske erozije krečnjačkih stena je dvostruko veći i iznosi  $Her=105 t/km^2/god$ , kome korespondira prosečna mineralizacija od  $UM=216,8 mg/l$  i srednji specifični oticaj  $q=15.5 l/s/km^2$  (prilog 8 levo). Distribucija hemijske erozije krečnjaka i dolomita definisana je ekstremnom raspodelom njenog intenziteta, odnosno najvećim udelom u nižim klasama erozije (prilog 8 desno). Naime, klasa intenziteta hemijske erozije  $50-100 t/km^2/god$  ima najveće rasprostranjenje i zahvata 48% svih krečnjačkih površina na teritoriji Srbije, dok je na 32% teritorije intenzitet hemijske erozije krečnjaka i dolomita u rasponu  $100-150 t/km^2/god$ .



Prilog 8 - Box plot za Her, UM i q (levo) i distribucija klasa intenziteta hemijske erozije (Her) krečnjaka i dolomita zbirno (desno). Izvor: Baza podataka Karte hemijske erozije Srbije (Manojlović, 2019).

Veća vrednost intenziteta hemijske erozije na krečnjačkim terenima u odnosu na prosečnu vrednost u Srbiji, zapravo je determinisana sa dva faktora: specifičnim oticajima (q) i nadmorskom visinom (H). Naime, najveći deo Srbije zahvataju ravničarski i nizijski predeli do 200 m (36,3%), kod se kumulativno 50% teritorije nalazi do približno 350 m nadmorske visine. Shodno fizičkogeografskim i

klimatskim uslovima, na ovom prostoru dominiraju niske klase oticaja do 4 l/s/km<sup>2</sup>, čije je učešće u ukupnoj vodnosti svega 16%. S druge strane, krečnjaci i dolomiti najveće rasprostranjenje imaju u visinskom pojasu od 400-1400 m n.v., čak 81% od njihove ukupne površine (Manojlović & Živković, 1997). Kako je količina oticajne vode i njena transformacija u specifični oticaj, u vidu detaljne karte dovoljno visoke preciznosti, definisana zakonomernošću da se sa porastom nadmorske visine povećava specifični oticaj, u toj visinskoj zoni srednja ponderisana vrednost specifičnog oticaja kreće se u rasponu od  $q=12$  l/s/km<sup>2</sup> do  $q=20$  l/s/km<sup>2</sup>. Rezultat združenog uticaja navedenih faktora rezultira višim vrednostima intenziteta hemijske erozije krečnjačkih terena. Konkretno, u visinskom pojasu od 400-600 m srednja vrednost hemijske erozije ovog tipa stana iznosi  $Her=82$  t/km<sup>2</sup>/god i povećava se do  $Her=140$  t/km<sup>2</sup>/god koliko iznosi u visinskoj zoni 1200-1400 m (prilog 9).



Prilog 9 - Ponderisane srednje vrednosti intenziteta hemijske erozije ( $Her$ ) krečnjaka i dolomita (zbirno) u Srbiji distribuirane prema specifičnim oticajima ( $q$ ) - levo i nadmorskoj visini ( $H$ ) - desno. Izvor: Baza podataka Karte hemijske erozije Srbije (Manojlović, 2019).

## Zaključak

Proučavanje intenziteta korozije i hemijske erozije u Srbiji datira od sredine osamdesetih godina dvadesetog veka. U cilju sto egzaktije i tačnije kvantifikaciju korišćene su različite metode istraživanja, počevši od metoda eksperimentalnih pločica, zatim primene hidrohemisjskih metoda do formiranja konceptualnog modela, koji je iznedrio originalniju metodologiju u vidu empirijskog metoda čiji je rezultat publikovana Karte hemijske erozije Srbije. Rezultati dobijeni navedenim metodama iznedrili su fundamentalne zaključke iz oblasti kraške erozije, klimatske geomorfologije i hemijske erozije kao geomorfološkog procesa.

Rad je podržan sredstvima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Ugovor broj 451-03-68/2022-14/200091)

## Literatura

- Bauer, F. (1964). Kalkabtragungsmessungen in den österreichischen Kalkhochalpen. *Erdkunde*, 18 (2), 95-102
- Corbel, J. (1957). Les Karsts du Nord-Ouest de l'Europe *et de quelques régions de comparaison*. *Rev. Geogr. De Lyon*, 12.
- Djurović, P. (2022). Geomorphological Characteristics of Serbia. In Manić E., Nikitović V., Djurović P. (Ed), *The Geography of Serbia. Nature, People, Economy*. Springer, 85-98
- Ford, D. & Williams D. (2007). *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. John Wiley, Chichester, 562.
- Gavrilović, D. (1984). Merenje intenziteta površinske korozije u krasu Srbije. *Zbornik radova instituta za geografiju*, 31, 19-27
- Gavrilović, D. (1986). Eksperimentalna istraživanja intenziteta površinske korozije u krasu primorskih planina Crne Gore. *Glasnik Srpskog geografskog društva*, 66 (1), 41-18
- Gavrilović, D. & Manojlović, P. (1989). Metodološki problemi merenja intenziteta površinske korozije u krasu. *Naš krš*, 15 (26-27), 129-132
- Lehmann, H. (1964). States and tasks of research on karst phenomena. *Erdkunde*, 18 (2), 81-83
- Manojlović, P. (1989). Eksperimentalna istraživanja intenziteta korozije u krasu Istočne Srbije (Doktorska disertacija). Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet, Beograd.
- Manojlović, P. (1990). Hemijska erozija nekarbonatnih stena. *Zbornik referatov 5. znanstvenega posvetovanja geomorfologov Jugoslavije*, Ljubljana
- Manojlović, P. (1992a). Hemijska erozija kao geomorfološki proces. Teorijski, analitički i metodološki aspekt. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet
- Manojlović, P. (1992b). Metodologija izrade karte intenziteta hemijske erozije Srbije. *Zbornik radova Geografskog Fakulteta*, 39, 29-38
- Manojlović, P. (1998). Prirodni fon mineralizacije tekućih voda Srbije. *Zbornik radova Geografskog fakulteta*, 48, 27-40
- Manojlović, P. (2019). *Karta hemijske erozije Srbije*. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet, Vojno-geografski institut
- Manojlović, P. (2020). *Karta prirodnog fona mineralizacije reka Srbije*. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet, Vojno-geografski institut
- Manojlović, P., Gavrilović, Lj. & Živković N. (1994). Metodološke osnove proučavanja hemijske erozije. *Zbornik radova Geografskog fakulteta*, 44, 9-14
- Manojlović P., Mustafić S., Carević I., Luković J. & Milošević M. (2014): Transport of Dissolved Load and Suspended Load in the Mlava River Basin (Eastern Serbia). In Zlatić M., Kostadinov S. (Ed). *Challenges: Sustainable Land Management – Climate Change (82-98)*. Catena Verlag: Advances in Geoecology, 43
- Manojlović, P., Stah, A. (1990/91). Čestina uzorkovanja tekućih voda u funkciji utvrđivanja intenziteta hemijske erozije. *Zbornik radova Geografskog fakulteta*, 37/38, 49-56

- Manojlović, P. & Živković, N. (1994). Prirodni fon unosa rastvorenih mineralnih materija padavinama u Srbiji. Zbornik radova Geografskog fakulteta, 44, 15-20
- Manojlović, P. & Živković N. (1997). Karta specifičnih oticaja u Srbiji. Zbornik radova Geografskog fakulteta, 47 , 15-24
- Manojlović S. (2019). Uticaj geografskih faktora na promene intenziteta vodne erozije u slivu reke Nišave. Beograd: Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet
- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. American Journal of Science, 287, 401-428
- Mladenović, B. (2007). Erozija u slivu Mlave (Magistarski rad). Univerzitet u Beogradu, Geografski fakultet, Beograd
- Trudgill, S. (1977). Reaction rates and equilibrium levels in the dissolution of limestones in organic acids. Proceedings of the 7th International Speleological Congress, Sheffield

## **Intensity of chemical erosion of karst terrains in Serbia**

**Abstract:** The study of karst terrains in Serbia has a tradition of more than a century. Quantitative research to determine the intensity of corrosion and chemical erosion dates back to the mid-eighties of the 20th century, when the first experimental research began using the standard tablet method. Given that the amount of total dissolved load in the river basin is a direct function of the amount of water discharge and total dissolved solids, field research was established based on monitoring of sampling and determinable chemistry of surface water and karst springs using hydrochemical methods. Numerical models were created to determine the spatial component of the intensity of chemical erosion, based on several years of laboratory and field research. The empirical method is based on the relationship between the specific runoff and the corresponding total dissolved solids, for the severally lithologic-petrologic complexes. The result of applying the empirical method is the Chemical Erosion Map of Serbia. According to this map, the average intensity of chemical erosion of karst terrain in Serbia is 105 t/km<sup>2</sup>/yr.

**Keywords:** method of standard tablets, hydrochemical methods, empirical method, limestones and dolomites, chemical erosion, Serbia.