

UTJECAJ MORSKE I OBORINSKE VODE NA KEMIJSKI SASTAV LJEKOVITE VODE „SPLITSKIH TOPLICA“

THE INFLUENCE OF SEA-WATER AND RAINFALL ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE MEDICINAL WATERS OF THE SPLIT SPA

Tonko Vlak^{1,2}, † Vladislav Smolčić²

¹ Katedra za fizikalnu i rehabilitacijsku medicinu Medicinski fakultet Sveučilišta u Splitu

² Akademija medicinskih znanosti Hrvatske

Adresa autora:

Prof. dr. sc. Tonko Vlak, prim. dr. med.

Katedra za fizikalnu i rehabilitacijsku medicinu

Medicinski fakultet Sveučilišta u Splitu

Šoltanska 2, 21 000 Split

e-mail: tonkovlak@gmail.com

SAŽETAK

Istraživanje utjecaja morske vode i oborinskih voda na kemijski sastav lječilišne sumporne vode „Splitskih toplica“ provedeno je u periodu 1986. g. – 1988. g., neposredno prije prestanka korištenja ljekovite vode u Splitu.

Sumporna voda Splitskih toplica sastavljena je od oko 80 % morske vode i od oko 20 % kopnene vode. Po kemijskom sastavu je vrlo slična morskoj vodi, ali je nešto manje mineralizirana i sadrži sumporovodik.

Pod uplivom obilnih oborina zimi i početkom proljeća, odnos morske i kopnene vode u njoj se mijenja: dolazi do razrjeđivanja, smanjuje se sadržaj klorida i ostalih minerala, snižava se temperatura vode, nestaje sumporovodika.

Povremeno, nakon dužeg bezoborinskog razdoblja i kod niže razine mora, dolazi do kraćih „presušivanja“ izvora. U tom se periodu izdašnost izvora smanjuje na petinu od prosječnog, a u izvor dotječe kopnena voda.

Dokazom da je izvorska voda kupališnog vrela, za vrijeme „presušivanja“, sastavljena od kopnene, kraške hidrokarbonatne vode, opovrgnuto je mišljenje Buljana iz 1955. g. da je sumporna voda izvora sastavljena od morske i mineralne sulfatne vode.

Ključne riječi: mineralna-šumporna voda, morska voda, oborine

SUMMARY

Between 1986 and 1988, immediately before the sulphurous water of Splitske toplice ceased to be used for medicinal purposes, research was carried out to discover how the chemical composition of the water is affected by the varying influx of seawater and rainwater.

Since the sulphurous water normally consists of about 80% seawater and 20% fresh water, its composition is very similar to the seawater. However, it has a somewhat lower mineral content and contains hydrogen sulphide.

The more copious precipitation during winter and early spring alters the relative proportions of seawater and fresh water. The spring water is diluted and contains a lower proportion of chlorides and other minerals. Its temperature falls, and the hydrogen sulphide content is also much reduced.

After a long spell of dry weather, and when the sea-level is low, the spring sometimes ceases to flow. During dry periods the spring typically produces about one fifth of its average flow and consists mainly of hydro-carbonated underground water from the karst. This contradicts the view which Buljan expounded in 1955, that the sulphurous water consists of seawater and mineral sulphurous water.

Keywords: sulphurous mineral water, seawater, precipitation

UVOD

Osebnija i bogata povijest nekadašnje bolnice za reumatske bolesti i rehabilitaciju „Splitske toplice“ vezana je uz izvore ljekovite sumporne vode, koji su, prema vjerovanju, bili u eksploataciji punih 17 stoljeća¹.

Naime, prema nekim istraživanjima povijesti grada Splita, upravo je postojanje izvora ljekovite sumporne mineralne vode uvjetovalo gradnju Dioklecijanove palače na mjestu gdje i danas stoje njeni ostatci, pod zaštitom UNESCO-a². Palača je, u doba gradnje, s južne strane bila u neposrednom dodiru s morem, a neposredno uz njene zapadne zidove nalazili su se izvori ljekovite mineralne vode, neugodnog mirisa, koja se koristila u termama cara Dioklecijana, smještenim u jugozapadnom dijelu palače, točnije, u njenom podrumskom dijelu³.

Izvori ljekovite vode, koje je kasnije koristilo pučanstvo Splita, a iznad jednog od njih je sagrađeno i lječilište, čiju su tradiciju nastavile „Splitske toplice“, nalazili su se u neposrednoj blizini mora i kanala (lociranog, otprilike, u današnjoj Marmontovoj ulici), kojim su oborinske vode otjecale u more⁴. Zbog toga su neki autori, tijekom 50-ih godina XX. stoljeća (Buljan, Miholić), znali postavljati

dilemu o utjecaju morske vode i oborinskih voda na kemijski sastav ljekovite mineralne sumporne vode, koja je korištena za liječenje u tzv. „Sumpornom kupalištu“ u Splitu. Analize su uvijek rađene u tzv. kupališnom vrelu, ali ne i iz vode u podrumu samostana sv. Frane na splitskoj obali ili trećeg izvora, koji je kasnije bio zatrpan, u području današnje Matejuške^{1,2}.

Iz sastava analiziranih uzoraka se, doista, vidi da su kemijski sastojci analiziranih uzoraka slični, iako se razlikuju po mineralizaciji, tj. po količini otopljenih soli (Tablica 1.)⁵.

Tablica 1. Kemijski sastav morske i lječilišne vode (%)

	Morska voda, prema Buljanu	Sumporna, lječilišna voda, prema Miholiću
Kationi:		
Na	30,40 %	30,75 %
K	1,10 %	1,28 %
Ca	1,16 %	1,97 %
Mg	3,70 %	3,50 %
Anioni:		
Cl	55,20 %	54,46 %
SO ₄	7,70 %	7,76 %
HCO ₃	0,35 %	0,25 %

Bitna razlika ovih voda bila je u većem sadržaju sveukupnog sumpora u vodi „Splitskih toplica“ nego u morskoj vodi.

Prema međunarodnoj klasifikaciji, splitska sumporna voda spada u visokomineralizirane, sumporne hipotermne vode⁶. Naime, prema toj klasifikaciji, u sumporne vode spadaju sve one vode koje sadrže najmanje

1 mg/l sumporovodika, a u mineralne vode spadaju sve one koje sadrže najmanje 1 g/l minerala.

Splitska sumporna voda bila je ubrajana među najjače sumporne vode u Europi te je zbog svojih odlika zavrijedila i brojna priznanja početkom XX. stoljeća¹. U slične joj vode spadale su i one iz Istarskih toplica, Mataruške banje i Debarske banje.

Na teritoriju Republike Hrvatske, osim Istarskih i „Splitskih toplica“, u sumporne vode spadaju još i vode Varaždinskih i Iuheljskih toplica, koje sadržavaju oko 7 mg/l sumporovodika (Tablica 2.)^{7,8,9}. Iz prikazanih podataka se vidi da se sumporne vode u Republici Hrvatskoj međusobno razlikuju po kemijskom sastavu, po stupnju mineralizacije i po sadržaju sumporovodika.

Tablica 2. Sastav sumpornih voda u Republici Hrvatskoj^{5,7,8,9}

	Splitske toplice	Istarske toplice	Varaždinske toplice	Tuheljske toplice
Kationi (gr/kg):				
Natrij	8,79	0,5899	0,1031	0,0109
Kalij	0,366	0,0235	0,0096	0,0029
Kalcij	1,000	0,4120	0,1286	0,0637
Magnezij	0,563	0,0942	0,0248	0,0380
Anioni (gr/kg):				
Klor	15,580	1,3320	0,081	0,0026
Sulfati	2,200	0,0037	0,149	0,0039
Hidrokarbonati	0,144	0,5455	0,473	0,3710
Silicijev oksid	2,940	0,0360	0,047	0,0548
Aluminijev oksid	3,080	0,0005	0,0008	
Željezni oksid	1,060	0,0014	0,0003	
Mineralizacija	28,67	3,425	1,1724	0,5841
Sumporovodik (mg/l)	20,0	23,0	7,0	7,6
Klasifikacija vode	Hipotermalna (20° C) Sumporna Natrijeva Kloridna	Termalna (30,5° C) Radioaktivna Sumporna	Hipertermalna (57,6° C) Sumporna	Termalna (33,1° C) Sumporna
Dominantni Kationi	Na, Ca, Mg	Na, Ca, Mg	Ca, Na, Mg	Ca, Mg, Na
Anioni	Cl, SO ₄	Cl, HCO ₃	SO ₄ , HCO ₃	SO ₄ , HCO ₃
Ispitivač	Miholić 1948. g.	Miholić 1953. g., 1959. g.	Novak 1962. g.	Miholić 1951. g.

Voda Istarskih toplica ima približno istu koncentraciju sumporovodika kao i splitska voda, ali je zato znatno manje mineralizirana i radioaktivna¹. Izvori te mineralne vode su u dolini rijeke Mirne i pod manjim su utjecajem mora nego rečena voda u Splitu.

Kontinuirano praćenje samo nekih važnijih sastojaka sumporne vode izvorišta „Splitskih toplica“ vršeno je u Splitu od strane stručnjaka Instituta za oceanografiju i ribarstvo (IOR) iz Splita u periodu travanj 1952. g. – svibanj 1953. g. te tijekom srpnja i kolovoza 1954. g. Rezultati tih ispitivanja objavljeni su u Buljanovom radu 1955. g.⁵, gdje autor piše o hidrološkim svojstvima i porijeklu vode splitskog sumpornog kupališnog vrela. Tada je zaključeno da se promjene u sastavu izvorišne vode događaju pod uplivom jakih oborina te da se voda vrela u „Splitskim toplicama“ sastoji od morske vode, jedne

mineralne vode, koja sadrži dosta sulfata, te vode porijeklom od kišnice (samo u periodima kada ima dosta oborina).

Godine 1959. je Baturić u sklopu hidroloških i hidrogeoloških istraživanja učinio ispitivanje klorida i sumporovodika u sumpornoj vodi „Splitskih toplica“, u vremenskom periodu od ožujka do lipnja¹⁰.

Tijekom korištenja izvorske vode u svrhu liječenja, a nakon 1959. g., u laboratoriju „Splitskih toplica“ vršilo se kontinuirano praćenje sadržaja sumporovodika i klorida u vodi, a u nastavku teksta će biti prikazani, do sada nepublicirani, rezultati posljednjeg ispitivanja sumporovodika i klorida u sumpornoj, ljekovitoj vodi kupališnog vrela u periodu od 1986. g. do 1988. g. te usporedba s ranijim rezultatima takovih praćenja.

METODE ISTRAŽIVANJA

Ispitivanje sadržaja sumporovodika i klorida vršeno je 6 puta mjesečno, kontinuirano, u periodu 1986. g. – 1988. g. u laboratoriju „Splitskih toplica“.

Sadržaj sumporovodika u vodi kupališnog vrela odredivan je jodometrijski: u 100 ml sumporne vode dodano je 3 ml 5%-tnog kadmijevog klorida, a nakon nekoliko minuta i 5 ml n/20 joda.

Kadmijev klorid je vezao sumporovodik, a novonastali kadmijev sulfid je reagirao s jodom. Pri tome se izlučuje elementarni sumpor, a nastaje kadmijev jodid. Suvišak, preostali jod, titrirao se s natrijevim tiosulfatom, a sadržaj sumporovodika se izračunao iz razlike između slijepe probe i probe.

Sadržaj klorida je određen titracijom sa srebrnim nitratom po Mohru, uz prethodno uklanjanje sumporovodika, pomoću vodikovog peroksida.

REZULTATI ISTRAŽIVANJA

Pojedinačni rezultati istraživanja sumporovodika (iscrtkanom linijom) i klorida (punom linijom), za svaku od praćenih godina, prikazani su na izvornoj Slici 1. iz 1988. g., gdje su stupićima prikazane i prosječne desetodnevne količine oborinskih voda, nakon trogodišnjeg bilježenja.

Iz prikazanog se vidi da dobiveni rezultati u prvoj polovici godine značajno više variraju nego u preostalim 6 mjeseci. To variranje je uvjetovano i količinom oborinskih voda i temperaturom.

Naime, u prvoj polovini godine, kada je bilo više oborina i kada su temperature niže, dolazilo je do naglog smanjenja sadržaja klorida i sumporovodika, ponekad čak i do nestanka sumporovodika. U tom razdoblju temperature vode su iznosile 14^o do 16^o C.

To je bilo najizraženije u ožujku 1986. g. te veljači/ožujku 1987. g., a neposredno nakon perioda olujnih i obilnih oborina u Splitu.

Tijekom 1988. g. takve pojave nisu bile zabilježene, što se može objasniti manjim količinama oborina u odnosu na prethodne dvije godine (Slika 1.).

U Tablici 3. navedeni su rezultati statističke obrade ispitivanja sadržaja sumporne vode kupališnog vrelna, učinjenog u laboratoriju „Splitskih toplica“ 1986.g. - 1988. g. te, radi usporedbe, rezultati IOR-a iz 1952. g.

Tablica 3. Rezultati istraživanja klorida i sumporovodika u kupališnom vrelu 1986.g.- 1988.g. i usporedba s ranijim rezultatima

	1952.-1953. g. n = 49	1986. g. n = 72	1987. g. n = 72	1988. g. n = 72
KLORIDI				
% dana iznad 12 ‰ Cl	85,7 %	76,0 %	80,6 %	94,4 %
prosječna vrijednost kV (%)	15,82	16,52	17,74	17,73
raspon	8,32	8,53	10,2	7,1
% dana u mjesecu ispod 12 ‰	1,33 - 19,5	2,9 - 17,92	0 - 19,95	1,27 - 19,65
mjesec ispod 12 ‰ Cl	14,3 %	24,0 %	19,4 %	5,6 %
	XII, I	III, IV, V	I, II, III	VI
SUMPOROVODIK				
% dana iznad 12 mg/l	73,5 %	73,6 %	66,7 %	88,9 %
prosječna vrijednost kV (%)	21,1	20,11	20,4	18,9
raspon	22,8	15,26	18,43	14,60
% dana u mjesecu ispod 12 mg/l	0 - 33,26	0 - 23,7	0 - 33	7,4 - 23,9
mjesec ispod 12 mg/l	26,5 %	22,4 %	33,3 %	11,1 %
	IV, XII, I, II	III, IV, V	I, II, III, IV	VI
PROSJEK OBORINA				
(mm vs)				
1. - 3. mj.		113,43	86,93	93,73
4. - 6. mj.		56,50	64,26	50,70
7. - 9. mj.		34,56	29,30	34,13
10. - 12. mj.		55,17	66,30	73,83

Legenda:

kV = koeficijent varijacije

mm vs = milimetri vodenog stupca

n = broj

I - XII = kalendarski mjeseci u godini

Kod toga je uzeto u obzir da postoje dva karakteristična, a različita tipa vode:

- ona normalnog, tj. uobičajenog sastava, u razdoblju kada nema obilnijih i dugotrajnijih oborina
- voda atipičnog, izmijenjenog sastava, za vrijeme obilnih oborina.

Kao granične vrijednosti između ta dva tipa vode, uzeto je da voda normalnog, tipičnog sastava sadrži najmanje 12 ‰ klorida i najmanje 12 mg/l sumporovodika.

Voda atipičnog sastava sadrži značajno manje koncentracije obaju.

Iz Tablice 3. se vidi da je voda izvorišta bila tipičnog sastava, glede klorida i sumporovodika, od 76 do 94,4 % dana godišnje, tj. od 66,7 do 88,9 % dana godišnje.

Za vrijeme sušnog razdoblja, sadržaj klorida se u prosjeku kretao od 16,5 do 17,7 ‰, s koeficijentom varijacije (kV) od 7 do 10 %.

Sadržaj sumporovodika se u prosjeku kretao od 19 do 20,4 mg/l, s koeficijentom varijacije od 14,6 do 18,4 %.

Rezultati ispitivanja 1986. g. - 1988. g. ne razlikuju se bitno od rezultata IOR-a 1952. g. - 1953. g.

Najniži sadržaj klorida u 1986. g. i 1988. g. iznosio je 1,2 ‰, a i u 1987. g. kroz kraće vrijeme, kada je izvor bio „presušio“. Pojavu tzv. „presušanja“ izvora zabilježili su i neki autori, koji su se ranije bavili ovom problematikom (Vierhaler 1867., Glaser 1909., Mirošević 1948. i 1959.)², iako se nikada nije radilo o pravom presušenju, nego tek smanjenom dotoku podzemne vode u kaptazu izvora.

Ta se pojava manifestirala za vrijeme najnižeg vodostaja mora, nakon dužeg sušnog perioda, najčešće krajem ožujka, kada je u izvor dotjecala isključivo oborinska-kopnena (slatka) voda, brzinom 2-3 litre u sekundi, dok je normalni dotok oko 15 litara u sekundi.

Rezultati istraživanja sastava vode u bunaru kaptaze i stajaće vode u prelivnom kanalu za vrijeme tog kratkotrajnog „presušivanja“ izvora prikazani su u Tablici 4.

Tu se vidi da je voda iz kaptaze tipična kraška voda hidrokarbonatnog tipa, a kalcijeva tvrdoća je znatno veća od magnezijeve. Ta voda sadrži nešto više klorida (92 mg/l) nego tipična kraška voda, što pokazuje da je pod utjecajem mora. Zbog toga je i sadržaj sulfata malo povećan.

U periodu „presušivanja“ izvora temperatura vode je bila niska, a voda nije sadržavala sumporovodik.

Srednja temperatura izvorske vode, kod normalnog protoka i uobičajenog sastava vode, iznosila je 21^o C, najviše 24^o C, bez velikih oscilacija. Povećanjem vodostaja mora i uz pomoć (čak i slabih) oborina, protok vode u izvoru bi se normalizirao, pa bi izvorska voda opet sadržavala normalne količine (ili čak malo veće) sumporovodika (oko 30 mg/l) i klorida (do 18 ‰), a temperatura vode bi se opet povećala (do 23^o C).

Voda iz preljevnog kanala (Tablica 4.) razrijeđena je morska voda, jer sadrži dosta natrija i klorida, više magnezija nego kalcija, a i odnos SO₄ / Cl je karakterističan za morsku vodu.

Tablica 4. Rezultati analize vode tijekom „presušivanja“ izvora

Pokazatelj	Voda iz kaptaze	Voda iz preljevnog kanala
Temperatura (° C)	16	19
Ukupna tvrdoća (mg/l CaCO ₃)	224	1433
Alkalitet (mg/L CaCO ₃)	206	210
Kalcij (mg/l CaCO ₃)	208	470
Magnezij (mg/l CaCO ₃)	16	963
Klorid (mg/l)	92	4437
Sulfat (mg/l)	32	715
SO ₄ / Cl	0,35	0,16
Sumporovodik	0	0

RASPRAVA

Uvažavajući rezultate istraživanja Buljana, koji je u više navrata publicirao svoje rezultate istraživanja splitske sumporne vode^{5,11}, za sumpornu vodu iz kupališnog izvora je bilo karakteristično da:

- ima sadržaj klorida najmanje 10 - 14 ‰
- temperatura vode je najmanje 17 - 19^o C
- sumporovodik je obvezatno nazočan u analizama
- kisik je obvezatno nenazočan u analizama

Rezultati istraživanja, u navedenim godinama, bili su slični.

Tadašnji kriterij je bio da sadržaj klorida bude najmanje 12 ‰, a sadržaj sumporovodika 12 mg/l. Naime, manji sadržaj sumporovodika vezan je i za manji sadržaj klorida, što nije karakteristika istraživane vode.

Jedan od najzanimljivijih fenomena u periodu praćenja i analize vode u kupališnom vrelu bila je pojava tzv. „presušivanja“ izvora.

Pojavu tzv. „presušenja“ izvora zabilježili su i neki autori, koji su se ranije bavili ovom problematikom (Vierhaler 1867., Glaser 1909., Mirošević 1948. i 1959.)², iako se nikada nije radilo o pravom presušenju, već tek o smanjenom dotoku podzemne vode u kaptazu izvora. Tada nije dolazilo do prelijevanja vode u odljevni kanal i u more.

Ta se pojava manifestirala za vrijeme najnižeg vodostaja mora, nakon dužeg sušnog perioda, najčešće krajem ožujka, kada je u izvor dotjecala isključivo oborinska-kopnena (slatka) voda, brzinom 2 – 3 litre u sekundi, dok je normalni dotok oko 15 litara u sekundi.

Pojavu „presušivanja“ izvora zabilježio je u svom radu i Baturić¹⁰, koji ju je objasnio upravo niskim vodostajem mora. Pojavu kasnijeg normaliziranja sadržaja izvorske vode objasnio je prelijevanjem sumporne vode iz podzemnih rezervoara pod utjecajem kopnene vode.

Zanimljivo je i Buljanovo razmišljanje o porijeklu i nastanku sumporne vode. Po njegovom razmišljanju i nalazima, izvorna sumporna voda je u normalnim hidrološkim prilikama sastavljena od dvije komponente:

morske vode i mineralne sulfatne vode, koja pripada tipu vode iz gipsanih naslaga Slana Jaruga, kod Glavica.

Ove dvije komponente, pomiješane zajedno, dolaze u kontakt s fosilnom organskom tvari, kao što su bitumen, asfalt, lignit ... kojima obiluju eocenske i vapnenačke podloge uzduž istočne obale Jadranskog mora. Na tom depozitu organske tvari dolazi do oksidacije pod utjecajem anaerobnih bakterija. S obzirom na to da se na tom depozitu nalazi vrlo malo zraka, oksidacija se odvija na račun kisika iz sulfata i pri tome se sulfat reducira na sumporovodik⁵. Iako se ta oksidacija organske tvari odvija na mjestu miješanja morske i kopnene mineralne vode, Buljan je smatrao da se odvija na račun sulfata iz mineralne sulfatne vode. Kod te oksidacije se stvarala i izvjesna količina topline, pa je i izvorska voda toplija. O postojanju mineralne sulfatne vode Buljan zaključuje i iz činjenice da je odnos SO_4 / Cl u sumpornoj vodi nešto viši nego u moru splitske luke i Kaštelanskog zaljeva, a sadržaj kalcijevog sulfata je 14 do 62 % viši u sumpornoj vodi nego u moru⁵.

Rezultati ovog istraživanja pokazali su da, u periodu tzv. „presušivanja“ izvora i najniže razine mora, izvorska voda ima karakteristike hidrokarbonatne, a ne mineralne sulfatne vode, kako bi se, po Buljanu, trebalo očekivati.

Osim toga, kopnene vode na području Srednje Dalmacije, gdje spadaju vode sliva Cetine, Jadra i Žrnovnice, tipične su kraške hidrokarbonatne vode, a ne sulfatne vode (osim malog izvora Slana Jaruga u Glavicama kod Sinja).

Kraške vode, ali ne i mineralne, koje sadrže dosta sulfata, nalaze se u slivu Krke i Čikole, na području Imotskog, Vrgorca i Bačinskih jezera, ali nije vjerojatno da one dospijevaju do izvora Splitskih toplica.

S druge strane, morska voda, koja je sastavni dio sumporne vode, sadrži mnogo sulfata za redukciju i stvaranje sumporovodika. Pri tome važnu ulogu u stvaranju sumporovodika ima i temperatura. Tako je Buljan nalazio da se sumporovodik može stvoriti samo ako je temperatura izvorske vode 17^o do 19^o C, što je bilo i naše zapažanje. Srednja temperatura izvorske vode kod normalnog sastava iznosila je 21^o C, a najviša oko 24^o C.

Snižavanje temperature izvorske vode bilježilo se pri pojačanim oborinama, kada je dolazilo do dotoka površinske vode, niže temperature.

Prema Buljanovoj teoriji o porijeklu izvorske sumporne vode, ta je oborinska voda bila ona treća komponenta, koja je niže temperature i bogatija kisikom. U takvim fazama, koje smo i mi zabilježili, izvorska voda je zaista niže temperature, manjeg sadržaja klorida te iz nje nestaje sumporovodik, a pojavljuje se kisik.

Ta je faza nazvana oksidacijskom fazom, za razliku od normalne i uobičajene sumporne faze. Ona traje različito dugo, od nekoliko dana do nekoliko mjeseci. Iz naših rezultata, čini se da je ta faza posljednjih godina bila sve kraća, a 1988. g. nije ni dolazilo do nestanka sumporovodika, već se samo povremeno smanjivala koncentracija istog.

Ovim istraživanjem se došlo do važnih zaključaka, koji su nam sada, indirektno, mogli objasniti i veliki korozivni potencijal ispitivanih sumpornih voda. Naime, pretpostavka je bila da se ova mineralna voda drenira sa šireg područja Dalmatinske zagore, mjestimično bogate sulfatima, a onda u svome toku, u području splitskog polja i sjevernog područja splitskog poluotoka, ona protječe kroz ležište bituminoznih škriljevaca i asfalta. Na tom području, kod temperatura iznad 19 - 20^o C, pod utjecajem odgovarajućih bakterija, dolazi do oksidacije tih mineralnih tvari, na račun oksidacije sulfata, pa se sulfati u podzemlju, bez prisustva kisika, reduciraju na sumporovodik. U takvim periodima, bez oborina, mineralna voda sadrži dosta sumporovodika, malo (ili nimalo) kisika i niskog je vodostaja, ali je zbog toga pod znatnim utjecajem mora. U tom razdoblju bilježi se da sadrži mnogo klorida, sulfata, magnezija i drugih sastojaka morske vode. To je, ujedno, i najagresivnija korozivna faza te vode, koja se dodatno pojačava zagrijavanjem.

Za vrijeme hladnijeg razdoblja, kao i za vrijeme oborina, kada temperatura padne ispod 18 - 19^o C, ne dolazi do redukcije sulfata u sumporovodik, a voda sadrži tek nešto kisika (4 - 6 mg/l), manje nego ostale kopnene vode. Tada je izdašnost ovog vrela pod utjecajem oborina veća, oborine potiskuju

rečeni utjecaj mora, tako da se sadržaj soli iz mora smanjuje, ali je još uvijek dosta visok.

Kao mjera korozivnosti može se uzeti odnos $SO_4 + Cl$ / alkalitet. Taj se odnos u čistim vodama za piće kreće oko 0,25, zbog toga što te vode sadrže malo klorida i sulfata, a relativno mnogo karbonata te su alkalne. U sumpornoj vodi „Splitskih toplica“ taj se odnos kreće od 1 do 105, što je krajnje nepovoljno, i pokazuje da su te vode bile jako korozivne. Nešto manje u zimskom periodu, za vrijeme izdašnijih oborina, a znatno više u suhom periodu, kada oborina ima malo. Za korozivnost je najviše „kriva“ morska voda, ali i bogati sadržaj sumporovodika u ovim vodama te povećana temperatura – oni su imali značajan utjecaj na stupanj korozivnosti ove vode. Iz ovoga se morao izvući i praktični-korisni zaključak, koji je nametao izbor materijala za cijevovode, kojima se ova voda razvodila po zgradi, jer su cijevi morale biti od antikorozivnih materijala, a u novije doba su za to najbolje bile plastične cijevi.

Na kraju, nešto i o medicinskim indikacijama za korištenje ljekovite sumporne vode iz kupališnog vrela, koje se nalazilo u jugozapadnom dijelu gradske ribarnice, udaljene nekoliko metara od secesijske zgrade „Splitskih toplica“, kaptirano kao bunar dubok 2,2 metra ispod razine ulice (koje se nekada zvala Splitska, pa Sumporna, a danas Neretvanska). Iskustva su pokazala da je vrlo blagotvorna i korisna kod svih upalnih i degenerativnih reumatskih bolesti, bolesti kože (npr. psorijaza)¹. Koristili su je i radnici eksponirani teškim metalima (slagari, mineri, rudari...) zbog detoksicirajućeg djelovanja sumporne vode.

Sve to je godinama dovodilo veliki broj bolesnika na liječenje u „Splitske toplice“, a „Splitskim toplicama“ je njena voda donijela svjetsku slavu i brojna priznanja na međunarodnim izložbama i balneološkim skupovima¹.

ZAKLJUČAK

1. Sumporna voda „Splitskih toplica“ bila je sastavljena od oko 80 % morske vode i od oko 20 % kopnene vode. Po kemijskom sastavu je bila vrlo slična morskoj vodi, ali je nešto manje mineralizirana i sadržavala je sumporovodik.
2. Pod uplivom obilnih oborina zimi i početkom proljeća, odnos morske i kopnene vode se mijenjao: dolazilo je do razrjeđivanja, smanjivao se sadržaj klorida i ostalih minerala, snižavala se temperatura vode, nestajalo je sumporovodika.
3. Povremeno, nakon dužeg bezoborinskog razdoblja i kod niže razine mora, dolazilo je do kraćih „presušivanja“ izvora. U tom periodu se izdašnost izvora smanjivala na petinu od prosječnog, a u izvor je dotjecala kopnena voda.

4. Dokazom da je izvorska voda kupališnog vrela, za vrijeme „presušivanja“, bila sastavljena od kopnene, kraške hidrokarbonatne vode, opovrgnuto je mišljenje Buljana iz 1955. g. da je sumporna voda izvora sastavljena od morske i mineralne sulfatne vode.
5. Izrazita korozivnost ovih voda bila je izravno povezana s utjecajem mora na njen sastav, kao i visoki sadržaj sumporovodika te temperatura vode.

LITERATURA

1. Vlak T. Iz prošlosti Splitskih toplica. Reumatizam 2000; 47 (1): 25-30.
2. Ivanović N. Povijest splitskih toplica. Kulturna baština 1981; 11, 12, 13.
3. Marasović J, Marasović T. Dioklecijanova palača. Zagreb: Zora, 1968.
4. Miholić S, Trauner L. Mineralne vode u Hrvatskoj – Split. Godišnjak balneološko-klimatološkog instituta NR Hrvatske 1952; 1: 94-98.
5. Buljan M. Hydrologic properties and origin of the sulfuric water of the Split baths. Acta Adriatica IOR Split 1955; 7 (4): 3-23.
6. Novak R. Osvrt na klasifikaciju termomineralnih voda. Zagreb: Medicinski fakultet Sveučilišta u Zagrebu 1968. Radovi medicinskog fakulteta: XVI: 63-69.
7. Medicinska enciklopedija. Zagreb: Hrvatski leksikografski zavod, 1969. Knjiga 4: 526.
8. Ibid, knjiga 3: 518-519.
9. Ibid, knjiga 6: 30 i 360.
10. Baturić J. Hidrogeološka i hidrološka istraživanja izvora Splitskih toplica. Zagreb: Zavod za rudarska mjerenja i geofizička istraživanja, 1959.
11. Buljan M. Nova geokemijska metoda za razlikovanje prirodnih voda. Croatica chemica acta 1962; 34: 13-23.