

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Géol. Penins. Balk.	62	367–374	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

УДК 550.4:553.543:553.78(497.11)

Оригинални научни рад

ГЕОХЕМИЈСКИ ЗНАЧАЈ СЕРПЕНТИНИТА У ФОРМИРАЊУ САСТАВА ТЕРМАЛНЕ ВОДЕ ГОРЊЕ ТРЕПЧЕ (ОКОЛИНА ЧАЧКА, СРБИЈА)

од

Дамњана Протића*, Војислава Томића** и
Слађана Тимотијевића*

Термална вода Горње Трепче је $\text{HCO}_3\text{-Mg,Ca}$ типа, у којој је повишена концентрација Mg^{2+} специфичног значења. Проблем порекла Mg^{2+} у води решен је у раду кроз геохемијске термодинамичке прорачуне интеракције вода–стена. Прорачуни су показали да се магнезијумом вода обогаћује филтрацијом кроз серпентините, односно да серпентинити представљају повлатну баријеру хидрогеолошке структуре Горње Трепче. Да би се захватиле топлије термалне воде, потребно је бушити кроз ову повлатну баријеру.

Кључне речи: термална вода, магнезијум, геохемија, серпентинити, хидролиза силиката, Горња Трепча, Чачак, Србија.

УВОД

У бањи Горња Трепча код Чачка вршена су до сада различита хидрогеолошка истраживања. У оквиру тих истраживања избушено је више истражних бушотина, од којих најдубља до 134 m дубине (Томић, 1986; Протић, 1995). Бушење је вршено кроз флишне горњокредне наслаге, до подине представљене серпентинитима. Сматрало се, наиме, да је филтрација термалне воде везана за одређене тектонизираних зоне у флишу, док је серпентинит подински изолатор.

Међутим, хемизам термалне воде је важна индикација хидрогеолошких односа у датом терену, а на коју се у ранијим истраживањима није обраћала потребна пажња. Ова индикација несумњиво може правилније да усмери даља хидрогеолошка истраживања. Истина, бројни истраживачи, на основу испитивања хемијског састава термалне воде (Arsenijević, 1969; Arsenijević i Teofilović, 1969; Ćirić i Rakočević, 1971), покушали су да протумаче порекло ове воде истичући важност садржаја неког од хемијских елемената, углавном запостављајући значај преовлађујућег катјонског састава. А управо тај састав би требало најпре размотрити. У прилог томе су и резултати хидродинамичких испитивања извршених током 1996. године у експлоатационом бунару ИВ–1/90.

* "Геоинститут", Ровињска 12, 11 000 Београд.

** Рударско–геолошки факултет Универзитета у Београду, Бушина 7, 11 000 Београд.

САСТАВ ТЕРМАЛНЕ ВОДЕ

Термална вода је $\text{HCO}_3\text{-Mg,Ca}$ типа, укупне минерализације 0.52 g/l, pH=7.5 (Protic, 1995). У гасном саставу преовлађује азот. Садржај главних компонента у води приказан је у табели 1.

Табела 1. Главне компоненте термалне воде
Table 1. Main components of thermal water

садржај компоненте (content of component)					
катјони (cations)	mg/l	mmol/l	анијони (anions)	mg/l	mmol/l
Na ⁺	10.0	0.43	HCO ₃ ⁻	385.0	6.31
K ⁺	1.3	0.03	Cl ⁻	10.0	0.28
Ca ⁺	26.0	0.65	CO ₃ ²⁻	0.0	0.00
Mg ²⁺	61.0	2.50	SO ₄ ²⁻	8.0	0.08

Садржаји Fe²⁺, Al³⁺ и SiO₂, будући да лако подлежу грешци због начина узимања узорака воде, усвојени су према резултатима многих анализа наведених у документованим монографијама (Илић, 1977; Пантелић и др., 1996). Садржај Fe²⁺ износи 0,0021 mmol/l. Садржај Al³⁺ од 0,0018 mmol/l, коришћен је у својству активности овог елемента, с обзиром на само две реакције где је та активност заступљена (10 и 11 у табели 2). Усвојени садржај SiO₂ [фактички Si(OH)₃⁻] износи 0,299 mmol/l, мада неке анализе показују садржај и преко 0,40 mmol/l. Стога је вредност од 0,299 mmol/l, коришћена у прорачуну активности H₂SiO₄.

Термални извори у бањи били су укупне издашности око 20 l/s, температуре воде до 31°C. Касније су извори каптирани плитким сондама, а 1990. године урађен је и експлоатациони бунар IB-1/90, којим је омогућена експлоатација воде и преко 20 l/s.

ГЕОХЕМИЈСКА РАЗМАТРАЊА

У циљу провере претпоставке да се термална вода обогаћује јоном Mg²⁺ при филтрацији кроз серпентините, извршен је прорачун интеракције вода – минерал за више минералних материја које су потенцијално нестабилне. Ови прорачуни могу се вршити на различите начине, а овде је изабран модел парцијалне равнотеже, у коме се константа равнотеже прорачунава преко Гибсове слободне енергије (Дривер, 1985):

$$\begin{aligned}\Delta\Delta G_r^{\circ} &= \sum \Delta G_{pr}^{\circ} - \sum \Delta G_{pm}^{\circ} \\ \Delta\Delta G_r^{\circ} &= -5,71 \log K_r \\ \log K_r &= \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{5,71}\end{aligned}$$

где је ΔG_{pr}° – слободна енергија реакције продукта, а ΔG_{pm}° – слободна енергија полних материја. Вредности слободне енергије реакције за поједине компоненте различито су дате у приручницима. Овде су највише коришћени подаци Зверева (1982).

Реакције разлагања минерала који садрже магнезијум (карбонати, оливин, пироксени, амфиболи и лискуни), као и вредности прорачунате константе равнотеже, дати су у табели 2.

Табела 2. Хемијске реакције растварања и хидролизе
Table 2. Chemical reactions of dissolution and hydrolysis of minerals

р.б. (No.)	Реакција (Reaction)		log K _r
1.	Магнезит (Magnesite)	$MgCO_3 = Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	-7.7
2.	Доломит (Dolomite)	$CaMgCO_3 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	-15.4
3.	Форстерит (Forsterite)	$Mg_2SiO_4 + 4H^+ = 2Mg^{2+} + H_4SiO_4$	28.9
4.	Серпентин (Serpentine)	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ = 3Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$	31.6
5.	Диопсид (Diopside)	$CaMgSi_2O_6 + 4H^+ + 2H_2O = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2H_4SiO_4$	22.8
6.	Енстатит (Enstatite)	$MgSi_2O_6 + 4H^+ + 2H_2O = 2Mg^{2+} + 2H_4SiO_4$	22.5
7.	Хиперстен (Hypersthene)	$FeMgSi_2O_6 + 4H^+ + 2H_2O = Fe^{2+} + Mg^{2+} + 2H_4SiO_4$	18.9
8.	Антофилит (Anthophyllite)	$Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2 + 14H^+ + 8H_2O = 7Mg^{2+} + 8H_4SiO_4$	68.2
9.	Тремолит (Tremolite)	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 14H^+ + 8H_2O = 2Ca^{2+} + 5Mg^{2+} + 8H_4SiO_4$	59.0
10.	Флогопит (Phlogopite)	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 7H^+ + 3H_2O = K^+ + 3Mg^{2+} + Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4$	24.7
11.	Mg хлорит (Mg-chlorite)	$Mg_5Al_2Si_3O_{16}(OH)_8 + 10H^+ = 5Mg^{2+} + 2Al(OH)_3 + 3H_4SiO_4$	33.6

У својству критеријума агресивности термалне воде према петрогеним минералима, коришћен је индекс равнотеже, односно агресивности (Reed & Spycher, 1984):

$$I = \log (Q/K_r) = \log Q - \log K_r$$

где је Q – количник реакције дат у табели 3. Јонска сила воде износи 0,01. На основу ове вредности прорачунати су коефицијенти активности јона, а затим вредности моларних концентрација из табеле 1 преведене у активности и коришћене у прорачуну индекса I.

Табела 3. Прорачун индекса агресивности
Table 3. Calculation of nonequilibrium index I

Број реакције из табеле 2 (No. of reaction from Table 2)	Количник реакције Q (Quotient of reaction Q)	I
1.	$[Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]$	-0.08
2.	$[Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [CO_3^{2-}]^2$	-0.87
3.	$[Mg^{2+}]^2 [H_4SiO_4] / [H^+]^4$	-7.95
4.	$[Mg^{2+}]^3 [H_4SiO_4]^2 / [H^+]^6$	-1.92
5.	$[Ca^{2+}] [Mg^{2+}] [H_4SiO_4]^2 / [H^+]^4$	-5.76
6.	$[Mg^{2+}]^2 [H_4SiO_4]^2 / [H^+]^4$	-5.06
7.	$[Fe^{2+}] [Mg^{2+}] [H_4SiO_4]^2 / [H^+]^4$	-4.38
8.	$[Mg^{2+}]^7 [H_4SiO_4]^8 / [H^+]^{14}$	-10.7
9.	$[Ca^{2+}]^2 [Mg^{2+}]^5 [H_4SiO_4]^8 / [H^+]^{14}$	-2.68
10.	$[K^+] [Mg^{2+}]^3 [H_4SiO_4]^3 / [H^+]^7$	5.40
11.	$[Mg^{2+}]^5 [H_4SiO_4]^3 [Al(OH)_3]^2 / [H^+]^{10}$	17.0

Вредности индекса I у распону од ±0,25 узете су као показатељ равнотежног стања у парцијалном систему, док позитивне вредности индекса (>0,25) указују да се

разматрани процес са гледишта парцијалне равнотеже не одвија. Исто тако, сувише високе негативне вредности индекса искључују да те процесе као потенцијалне у тим системима услед слабе растворљивости разматране фазе.

Из табеле 3 евидентно је да преовлађују високе негативне вредности индекса, репрезентујући тако стабилност магнезијских силиката у односу на деловање термалне воде.

Међутим, потребно је имати у виду да је прорачун вршен према температури воде од 31°C, односно температури воде која се појављује на извору. Та температура је свакако већа у дубљим деловима хидрогеолошке структуре, а према прорачунима она достиже 100°C. Са порастом температуре, смањује се растворљивост карбоната, па реакције 1 и 2 не би биле од значаја, док растворљивост магнезијских силиката расте, како је утврђено у другим геотермалним подручјима у свету (Дривер, 1985; Reed & Srycher, 1984). Вредност $\log K_r$ за доломит, на пример, смањује се при 100°C за око 8 логаритамских јединица, а за серпентин (хризотил) повећава се преко 2 логаритамске јединице. То значи да би процес хидролизе серпентинита у дубљим деловима терена, при повишеној температури термалне воде могао бити главни процес обогаћивања бањске термалне воде јоном Mg^{2+} . Нешто мање изражена јесте хидролиза амфибола, репрезентованих у табели 3 тремолитом. Другим речима, оправдано се може претпоставити да се термална вода, крећући се из дубљих делова терена ка површини терена, филтрира пукотинама (раседом) кроз серпентинитску масу. Обогаћивање воде јоном Mg^{2+} не би могло да се изврши уколико би серпентинити представљали подински хидрогеолошки изолатор, с обзиром да је за наведени процес хидролизе потребан и временски дужи контакт вода – стена и виша температура воде од оне која је регистрована у води флишне наслага изнад серпентинита.

Да је претходна претпоставка оправдана, потврдили су резултати хидродинамичких испитивања извршених 1996. године у бунару ИВ–1/90. Експлоатациони бунар је дубине 30 m, бушен кроз флишну наслагу до дубине око 15 m, а дубље кроз серпентините. Хидродинамичка испитивања су показала да је доток термалне воде углавном у интервалу серпентинита, да се доток воде повећава са порастом дубине бунара. Пражњење термалне воде је несумњиво дуж већег раседа који пресеца серпентинску масу. Овај расед се налази у непосредној близини експлоатационог бунара, где је између две истражне бушотине (на међусобном растојању од 48 m) утврђена денivelација површине серпентинита од 80 m. Серпентинити, према томе, очигледно представљају повлатну баријеру у хидрогеолошкој структури Горње Трепче.

ЗАКЉУЧАК

Геохемијски термодинамички прорачуни обогаћивања термалне воде Горње Трепче јоном Mg^{2+} индицирају да се то обогаћивање врши кроз процес хидролитичког разлагања серпентинита, посебно у условима већих дубина где је и температура термалне воде виша. То значи да се филтрација термалне воде врши дуж пукотина и раседа кроз серпентинитску масу, тј. да серпентинити представљају повлатну хидрогеолошку баријеру термалним водама. Даља хидрогеолошка истраживања, у циљу захватања топлијих термалних вода, потребно би било усмерити на бушење истражних бушотина кроз серпентините до главног аквифера испод серпентинита.

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Geol. Penins. Balk.	62	367-374	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
---	----	---------	---

UDC 550.4:553.543:553.78(497.11)

Original scientific paper

GEOCHEMICAL IMPORTANCE OF SERPENTINITES INFLUENCING COMPOSITION OF GORNJA TREPČA THERMAL WATER NEAR ČAČAK (SERBIA)

by

Damnjan Protić*, Vojislav Tomić** and Sladjan Timotijević*

The Gornja Trepča thermal water with increased Mg^{2+} is of HCO_3-Mg,Ca type. The problem of origin of Mg^{2+} in water has been solved in this work by use of geochemical thermodynamical calculations of the water-rock interaction. The calculation shows that water has been enriched in magnesium by filtration trough serpentinites or that serpentinites represent the roof barrier of the Gornja Trepča hydrogeological structure respectively. It is necessary this roof barrier to be drilled in aim the warmer thermal water to be captured.

Key words: thermal water, magnesium, geochemistry serpentinites, hydrolysis of silicates, Gornja Trepča, Čačak, Serbia.

INTRODUCTION

The Gornja Trepča spa was subject to date of various hydrogeological researches, including several exploratory drillings, the deepest one penetrating to 134 m (Tomić, 1986; Protić, 1995). The boreholes were drilled throughout Upper Cretaceous flysch sediments reaching serpentinites in the floor. It has been considered the thermal water filtration to be related to certain tectonized zones in flysch, with the footwall serpentinites as isolating rock unit.

However, the chemism of thermal water is an important indication of hydrogeological relations in the field itself, which was not focussed in former investigations, not attracting necessary attention. This indication certainly could direct in a better way the further hydrogeological exploration. In reality, numerous investigators (Arsenijević, 1969; Arsenijević & Teofilović, 1969; Ćirić & Rakočević, 1971) attempted to decipher

* Geoinstitute, Rovinjska 12, 11000 Belgrade.

** University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Džušina 7, 11000 Belgrade.

origin of thermal water on the basis of its chemical composition, emphasizing importance of grades of some chemical element, generally neglecting the importance of predominant cation composition, which was just to be considered in the first place. In favor of this statement are also the results of hydrodynamic investigations performed during 1996 in the exploitation well IB-1/90.

COMPOSITION OF THERMAL WATER

The thermal water is of $\text{HCO}_3\text{-Mg}$, Ca type, exhibiting total mineralization of 0.52 g/l, pH – 7.5 (Protić, 1995). In the gas composition the nitrogen is predominant. Composition of principal constituents in water is presented in Table 1.

Contents of Fe^{2+} , Al^{3+} and SiO_2 , which easily appear to be erroneous due to the wrong water sampling, have been adopted from numerous analyses presented in documented monographs (Ilić, 1977; Pantelić et al., 1996). Content of Fe^{2+} is 0.0021 mmol/l; content of Al^{3+} is 0.0018 mmol/l, used to represent its activity with regard to only two reactions (Nos 10 and 11 in Table 2). The adopted SiO_2 grade (actually $\text{Si}(\text{OH})_3^-$) is 0.299 mmol/l, although some analyses show contents even more than 0.40 mmol/l. The first value (0.299 mmol/l) was thus used in the calculation of H_4SiO_4 activity.

The total yield of thermal sources of the spa was around 20 l/s, temperature of water is to 31°C. Sources were later capped by shallow sounds and in 1990 the exploitation well IB-1/90 was built in, which enabled the water exploitation over 20 l/s as well.

GEOCHEMICAL ASPECTS

In aim to check speculations that thermal water has been enriched in the Mg^{2+} ion during filtration throughout serpentinites, a calculation of the water–mineral interaction was done with several potentially instable mineral materials. These computations could be performed in various manner, and here has been chosen the model of partial equilibrium, where the equilibrium constant is calculated by use of Gibbs' free energy (Driver, 1985):

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{\text{pr}}^\circ - \sum \Delta G_{\text{pm}}^\circ$$

$$\Delta G_r^\circ = -5,71 \log K_r$$

$$\log K_r = \frac{-\Delta G_r^\circ}{5,71}$$

where $\Delta G_{\text{pr}}^\circ$ is free energy of the product reaction, and $\Delta G_{\text{pm}}^\circ$ is free energy of initial materials. Values of the free reaction energy for individual components are variably presented in manuals. Here are mostly used data of Zverev (1982).

The destruction reactions of minerals containing magnesium (carbonates, olivine, pyroxenes, amphiboles and micas), as well as values of the calculated equilibrium constant, are given in Table 2.

As for nonequilibrium criteria of thermal water versus petrogenetic minerals, the index of equilibrium or nonequilibrium respectively has been used (Reed & Spycher, 1984):

$$I = \log (Q/K_r) = \log Q - \log K_r$$

where Q is the reaction quotient given in Table 3. The ionic strength of water is 0.01. On the basis of this value coefficients of ionic activity have been calculated, and then values of molar concentrations from Table 1 were converted into activities and used in calculations of index I .

Values of index I ranging from ± 0.25 are used as indicator of the equilibrium state in the partial system, whereas the positive index values (>0.25) have pointed out that the considered process from the point of view of partial equilibrium has not been enrolled. In the same way the extremely negative index values have disconnected given processes as potential ones in these systems due to the poor solubility of the considered phase.

From Table 3 it is evident that the high negative index values are prevalent, thus representing stability of magnesian silicates related to the thermal water activity.

However, one should bear in mind that the calculation was done according to water temperature of 31°C or the water temperature measured at the source. This temperature is certainly higher in deeper parts of the hydrogeological structure, and according to computations it reaches 100°C . Following the temperature increasing, the carbonate solubility decreases, and reactions 1 and 2 would not be important, whereas solubility of magnesian silicates increases, as it has been established in other world geothermal districts (Driver, 1985; Read & Spycher, 1984). The $\log K_r$ value for dolomite, for example, decreases at temperature 100°C for around 8 logarithmic units, and for serpentine (chrysotile) it increases for over 2 logarithmic units. That means that process of the serpentinite hydrolysis in deeper parts of the field, at higher temperature of thermal water, could be the chief of the spa thermal water enrichment with the Mg^{2+} ion. In some lesser degree is expressed the hydrolysis of amphibole, represented in Tabel 3 by tremolite. In other words, it is vindicated to suppose that thermal water, rising from the depth to the surface, has been filtered through fissures (fault) in the serpentinite mass. Enrichment of water by the Mg^{2+} ion could not be evaluated if serpentinites would represented the footwall hydrogeological isolating rock, taking into consideration that the mentioned hydrolysis process need longer span of time for the water-rock contact and the water temperature higher than this one registered in water from the flysch deposit overlying serpentinite.

Results of hydrodynamic investigations executed in 1996 in the well IB-1/90 have confirmed the previously presented assumption. The exploitation well IB-1/90 was drilled through the flysch deposits to the depth of about 15 m, and more through serpentinites. The hydrodynamic tests have shown that the influx of thermal water generally appears in the serpentinite interval and that the water influx has augmented to the depth. The thermal water discharge undoubtedly occurs along the bigger fault cutting the serpentinite mass. This fault occurs in the direct vicinity of the exploitation well, located between

two exploratory boreholes (distanced at 48 m), where the difference in depth of serpentinite level of 80 m has been found. Serpentinites – accordingly – evidently represent the floor barrier in the Gornja Trepča hydrogeological structure.

CONCLUSION

The geochemical thermodynamic calculations have indicated that enrichment of the Gornja Trepča thermal water with Mg^{2+} ion has been done throughout of process of the serpentinite hydrolithic decomposition, particularly in conditions of higher depth, where the thermal water temperature is higher. That means the filtration of thermal water temperature is higher. That means the filtration of thermal water occurs along both fissures and fault throughout the serpentinite mass, i.e. that serpentinites represent the floor hydrogeological barrier for thermal water. Further hydrogeological investigations for capturing warmer thermal waters are necessary to direct the exploratory boreholes throughout serpentinites to reach the chief aquifer beneath this rock unit.

Translated by A. Antonović

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Arsenijević M., 1969: Cezijum i drugi alkalni elementi u toplim izvorima (Gornja Trepča i Mlakovac). Radovi Geoinstituta, 6, 243–247, Beograd.
- Arsenijević M. i Teofilović M., 1969: Neke geohemijske i geoloske karakteristike izvora Gornje Trepče. – Ibid., 6, 235–242, Beograd.
- Дривер С. (=Driver), 1985: Геохемија природних вод.– "Мир". 1–440, Москва.
- Илић С. (=Ilić). 1977: Горња Трепча – нова бања Србије.– Лечилиште "Г. Трепча", 1–146.
- Пантелић М., Драшковић Р. и Алексић С. (=Pantelić et al.), 1996: Минералне воде и пелоиди Горње Трепче.– Лечилиште "Г. Трепча", 1–146.
- Protić D., 1995: Mineralne i termomineralne vode Srbije.– Posebna izdanja Geoinstituta, 17, 1–270, Beograd.
- Reed M. & Spycher N., 1984: Calculation of Ph and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution.– Geoch. Cosmoch. Acta, 48, 1479–1492.
- Ćirić V. i Rakočević P., 1971: Pojava termalnih i mneralnih voda na području G. Milanovca (SR Srbija).– Zbornik radova 1. jug. simpoz. o hidrog. i inž. geol., 1, 45–54, Herceg Novi.
- Tomić V., 1986: Vodonosnost stena sa pukotinskom strukturom poroznosti u zoni Gornje Trepče kod Čačka. – XI Kongres geologa Jugoslavije, knjiga 5 hidrogeologija, inženjerska geologija i geotermalna energija, 59– 66, Tara.
- Зверев В. П. (=Zverev), 1982: Рол подземних вод в миграцији хемических елементов.– "Недра". 1–186. Москва.