

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	60	1	525-544	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	---------	---

УДК 550.836(497.11-13)

Оригинални научни рад

ХИДРОГЕОТЕРМАЛНИ СИСТЕМ КУРШУМЛИЈСКЕ БАЊЕ (СРБИЈА)

од

Михајла Симића*, Михаила Миливојевића*,
Миће Мартиновића* и Петра Папића

Хидрогеотермални систем Куршумлијске Бање налази се у јужном делу Србије на ивици највећег неогеног палеовулканског андезитског комплекса на Балканском полуострву. У овом комплексу присутне су четири велике палеовулканске калдере. Пречник највеће од њих је око 30 km. Подлогу овог великог палеовулкана чине метаморфне стене доњег комплекса Српско-македонске масе. Термалне воде Куршумлијске Бање су хидрокарбонатно-натријумског типа, са високим садржајем SiO_2 и CO_2 гаса. Геотермална истраживања почела су 1974. год. Садашња температура термалних вода које се црпе из бушених бунара је 68 °C. Прогнозна максимална температура термалних вода у примарном резервоару, на основу хидрогеотермометара, процењује се на 110–140 °C. Према изотопском саставу термалне воде су метеорског порекла и пре истицања се мешају са хладним водама фреатске издани у алувиону Бањске реке. Геотермална енергија из термалних вода користи се за балнеолошке сврхе и загревање великог хотелског комплекса преко измењивача топлоте.

Кључне речи: геотермална енергија, хидрогеотермални систем, термоинерални извор, хидрогеотермометар, коришћење геотермалне енергије

УВОД

Куршумлијска бања се налази у јужном делу Србије (сл. 1а), удаљена око 8 km јужио од града Куршумлије (сл. 1б), односно на источном ободу Копаоничког планинског масива. Овај планински масив је по дужини (150 km) и надморској висини (2100 m), највећи, не само у Србији, него и у централном делу Балканског полуострва.

Природни извори термалних вода у Куршумлијској бањи су одавно познати и веома су атрактивни због близине националног парка "Копаоник". У њеној околини нема никаквих индустријских постројења, тако да је то подручје пезагађене природе највишег ранга.

У овом раду приказују се резултати геотермалиних истраживања површинских и подземних манифестација термалних вода у Куршумлијској бањи. Та истраживања су започела још 1957. године, али нису вршена у континуитету, већ са дужим

или краћим прекидима. Најбољи резултати су добијени новијим истраживањима, од 1987–1989. године. Захваљујући њима у Куршумлијској бањи је изграђен велики, модеран медицинско–туристички центар–хотел у коме се термалне воде користе у балнеотерапеутске и рекреативне сврхе, као и за његово грејање.

ГЕОЛОШКИ САСТАВ ШИРЕ ОКОЛИИЕ КУРШУМЛИЈСКЕ БАЊЕ

Хидрогеотермални систем Куршумлијске бање налази се у прелазној зони између две највеће геотектонске јединице Балканског полуострва: Динарид и Српско–Македонска маса (СММ) (сл. 1а). Та тектонска зона позната је у српској геолошкој литератури као "Вардарска зона". Она се пружа од Београда на северу, па до Скопља и још даље ка југу. "Вардарска зона" представља подручје некадашње субдукције Динарида под Српско–Македонску масу, која је била активна у горњој јупри и почетком доње креде (Димитријевић, 1974.).

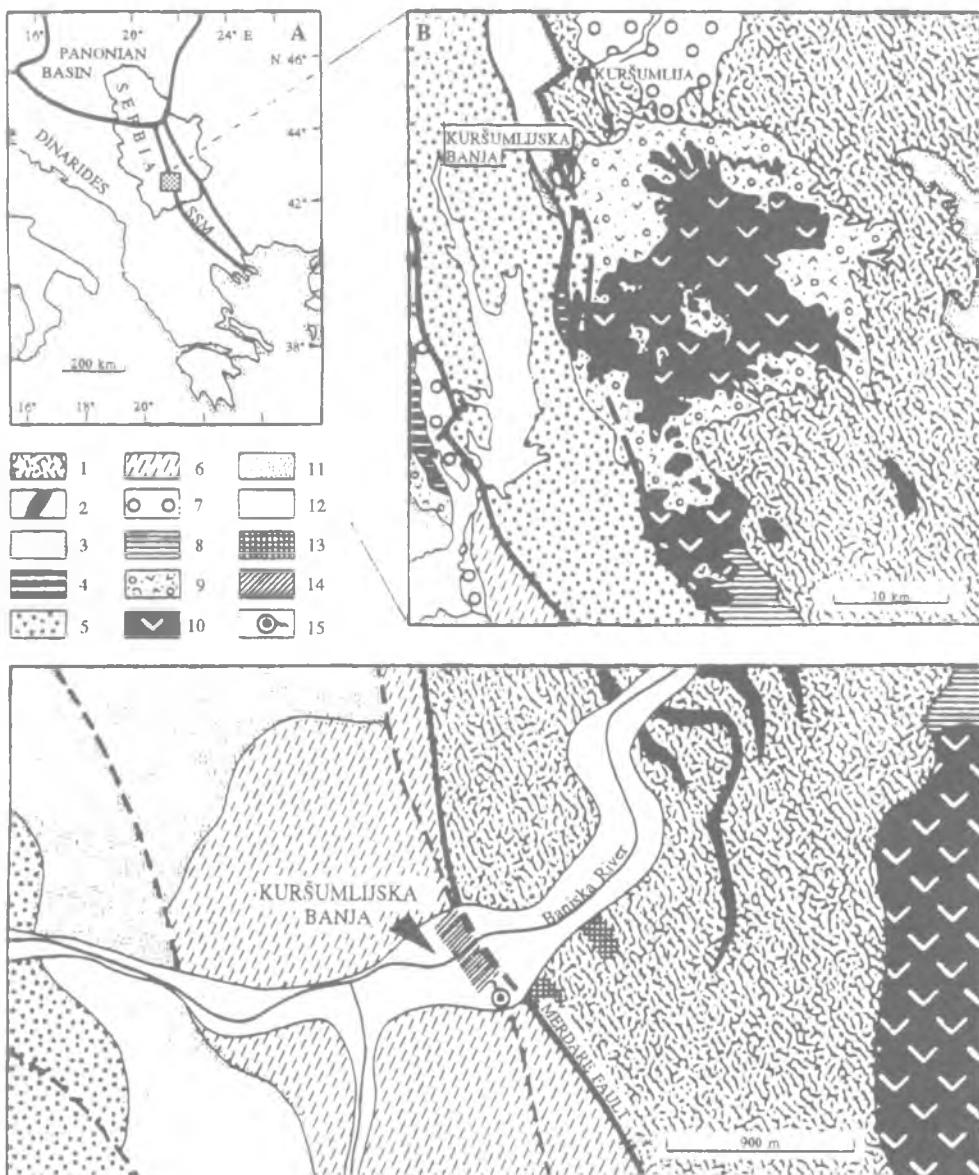
Најстарије стене у околини Куршумлијске бање (сл. 1б) су прекамбријумске старости и припадају доњем комплексу кристаластих шкриљаца Српско–Македонске масе. То су некадашњи еугеосинклинални исамитски и иелитски седименти са изливима базичних стена метаморфисани до гранат–амфиболитске фације: гнајсеви, лептинолити, микашисти, амфиболити и кварцити.

Кристаласти комплекс СММ је од мезозојског комплекса "Вардарске зоне" одвојен Мердарском, лонгitudиналном, дислокацијом (сл. 1б и 1ц). Стене горњојурске и доњокредне старости западно од ове дислокације припадају централном вардарском трогу (сл. 1б). У горњој јури, у току сублукције океанске коре динарске плоче под континенталну кору СММ, у вардарском трогу је створена дијабаз–рожначка формација (ДРФ) од олистостромског меланџа. Основу меланџа чине алевролити у које су зароњени комади и блокови силификованих кречњака, граувака, рожнача и дијабаза. Преко ДРФ, у бившем трогу леже доњокредни седименти (сл. 1б). Они имају највеће пространство. Унутар њих издвојено је пет јединица: базалне брече, микроконгломератично–арепитски, алевролитско–кречњачки, арепитско–алевролитски и арепитско–вапијовити пакет и маргинална јединица са олистостромском и кречњачко–кластичном фацијом ($K_{1,2}$).

Горњокредни (K_2^3) седименти представљени су флишом. Стене терцијарне старости представљене су олигоценским и миоценским седиментима, и вулканским стенама. Вулканске стене припадају Лецком андезитском комплексу. Овај комплекс представља остатке огромног палеострато–вулкана, у коме су образоване три велике калдере. Вулканска активност трајала је од горњег олигоцена па до квартара. Све то време вршени су изливи андезитских лава, праћени великим количином пирокластита. У најмлађој фази вулканске активности унутар калдера, била је интензивна хидротермалија активност у којој су као посебан феномен створене "кварцио–бречасте" зоне дужине и до 12 km са кварцом, калцедоном, спдеритом, хематитом и сулфидима Pb, Zn, Cu и Fe.

ДОСАДАШЊИ РЕЗУЛТАТИ ИСТРАЖИВАЊА

Геотермални извори у Куршумлијској бањи били су познати и коришћени у Средњем веку. Савремени развој бање почиње 1930. године. Међутим, прва истраживања почињу тек 1957. године.

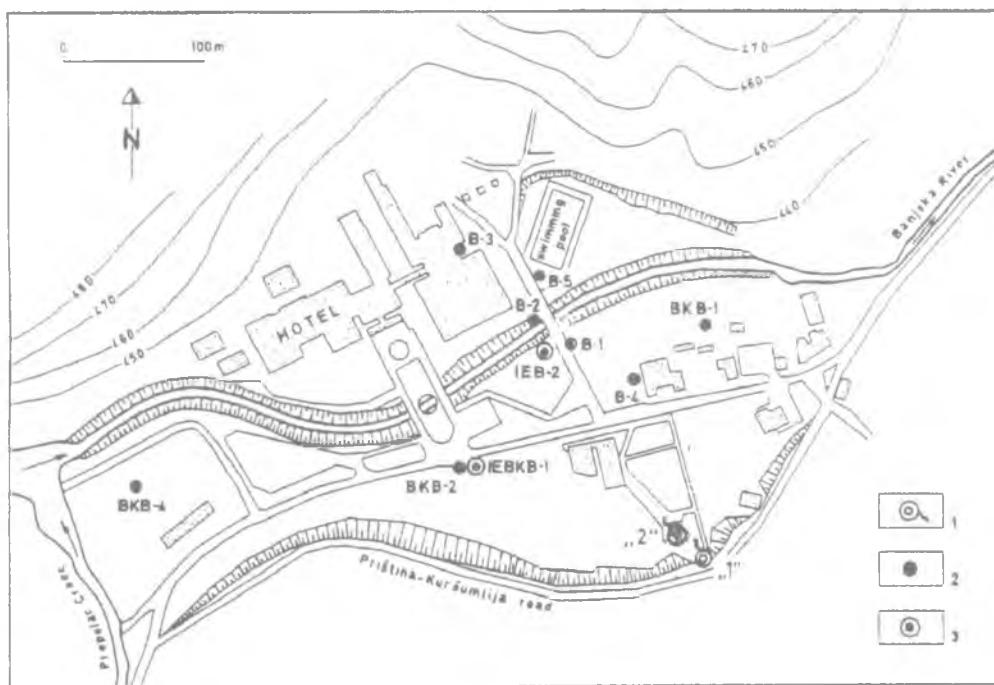


Сл. 1. Географски и геотектонски положај (А); Геолошка карта шире околине (Б); Геолошка карта у же околине Куршумлијске бање (Ц). (1-Кристалести шкриљци; 2-Амфиболити; 3-Дијабази (J_3)); 4-Офиолитски меланж (J_3); 5-Парафлиш централног Вардарског трога (K_1); 6-Карбонатно-аренитска и маргинална јединица; 7-Турбидитска фација (K_2^3); 8-Вулканско-седиментна серија (Ol_3); 9-Пирокластити; 10-Андезити; 11-Шљунак и песак (Pl); 12-Алувион; 13-Хидротермално изменjeni гнајеви; 14-зона дифузног истичања термалних вода; 15-Некадашњи термални извор).

Fig. 1. Geographic and Geotectonic map (A); Regional geological map (B); Geologic map of the Kuršumlijska Banja (C). (1-Crystalline schists; 2-Amphibolites; 3-Diabase (J_3)); 4-Ophiolitic melange (J_3); 5-Paraflysch (K_1); 6-Carbonate-arenitic and marginal units; 7-Turbidity facies (K_2^3); 8-Vulkanogenic-sedimentary series (Ol_3); 9-Pyroclastics; 10-Andesite; 11-Gravel, sand (Pl); 12-Alluvium; 13-Paleothermal springs; 14-Thermal water diffuse discharge zone; 15-Thermal spring)

Геотермалне појаве

Термалне воде са CO_2 и H_2S гасовима истицале су копцентрисано у виду термалних извора и дифузно у речно корито Бањске реке. Термални извори су се налазили на десној страни алувијалне равни (сл. 1ц). Постојала су два термална извора, "1" и "2" (сл. 2) са температуром око 47°C , укупне изданиности $0,5 \text{ kg/s}$ и са садржајем $0,55 \text{ gr/kg}$ слободног CO_2 (Nenadović, 1936). Издашност оба извора се смањила 1974. године после израде бушотина Б-1 и Б-2, а пресушили су 1987. године после израде бушара ИЕБКБ-1.



Сл. 2. Положај истражних бушотина, експлоатационои бунара и некадашњих извора термалних вода у Куршумлијској бањи (1. некадашњи извори; 2. истражна бушотина; 3. експлоатациони бунар).

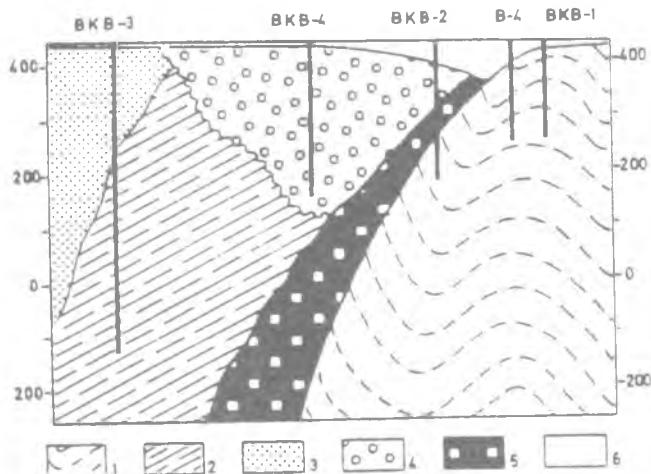
Fig 2. Location of boreholes, production wells, and paleothermal springs at Kuršumlijska Banja (1. Paleospring; 2. Exploratory borehole; 3. Production well).

Истицање термалиних вода у речно корито Бањске реке се вршило у једној зони дужине око 100 m , тако да је температура речне воде у летњем периоду износила 33°C . Температура термалне воде у зони дифузног истицања у речном кориту изнад нивоа речне воде је износила од $30\text{--}62^\circ\text{C}$. У то време температура термалиних вода у алувијалном ианосу Бањске реке износила је од $45\text{--}55^\circ\text{C}$ на дубини од $2\text{--}3 \text{ m}$ (Nenadović, 1936).

Низводно од зоне са појавама истицања термалних вода, до 1974. године, са десне стране алувијалне равни констатоване су две појаве хидротермално алтерисаних гијасева, тј. две палеохидрогеотермалне појаве (палео извор) на којима се некад вршило истицање термалних вода.

Термалне аномалије

Прва геотермална истраживања у Куршумлијској бањи изведена су 1957. године. Тада су извршена мерења температуре у алувijалном напосу Бањске реке на дубини од 1,5 m и утврђено присуство температурне аномалије (Mladenović, 1957). Облик ове аномалије је показао да термалне воде истичу из "раседне зоне" у речни нанос и кроз њега се пробијају до површине терена и речног корита (сл. 3).



Сл. 3. Геолошки профил терена Куршумлијске бање (1. прекамбријумски гнајсеви; 2. дијабаз- рожначка формација: глинци и рожнаци са инклузијама кречњака (J_3); 3. дијабаз (J_3); 4. пешчари, лапорци и кречњаци ($K_{1,2}$); 5. јако алтерисан андезит (Ng); 6. алувијон).

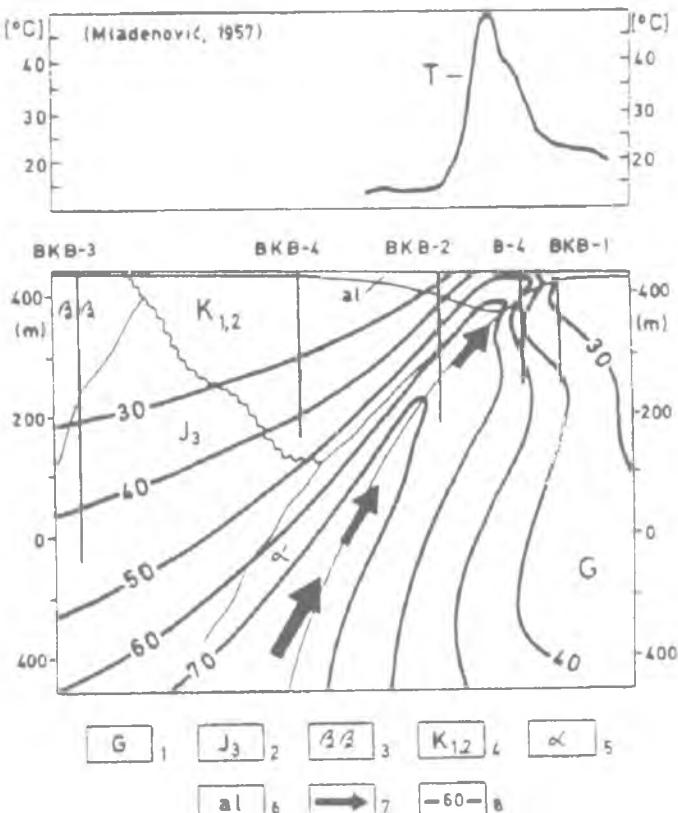
Fig. 3. Geological crossection at Kuršumlijska Banja (1. Precambrian gneisses; 2. Diabase-chert formation; 3. Diabase; 4. Sandstone, marlstone and limestone; 5. Andesite; 6. Alluvion)

Истражне бушотине

Прве истражне бушотине у Куршумлијској бањи избушене су 1963. године. Избушено је 10 плитких бушотина дубине од 3,5 до 6,0 m у алувиону и једна бушотина дубине 40 m у гнајсевима. Овим бушотинама је констатовано да ширина зоне дифузног истичања у речни нанос износи око 100 m (Veselić, 1963). Температура термалних вода при самонзливу из неких од ових бушотина износила је од 16–53° C.

Једанаест година после првих буштења настављена су истраживања са дубљим бушотинама. У току 1974. године избушено је 5 истражних бушотина: Б-1, Б-2, Б-3, Б-4 и Б-5 (сл. 2). Најдубља бушотина била је Б-2 и имала је дубину од 75,7 m, а иајдубља је била бушотина Б-3 са дубином од 219,6 m (Veselić, 1975). Израдом ових бушотина је доказано да се истичање термалних вода у алувijални нанос врши из његове иодлоге од степа кредије старости и из хидротермално веома измене средње киселе вулканске стени (сл. 3. и 4.). Највеће количине самоизлива термалних вода добијене су из бушотина Б-1 и Б-2 у укупној количини од 12,7 kg/s са температуром од 61 °C, односно 62 °C. После израде бушотине Б-2 извор "1" са лесне стране алувijалне равни (сл. 2), чија је температура била 39,7 °C, је пресу-

шио. После израде ових бушотина експлоатација је почела са бушотинама Б-1 и Б-2 и вршило се до 1985. године, у количини од 12 kg/s са $T=62\text{--}64^{\circ}\text{C}$. Артески притисак је износио 1,2 bar-a.



Сл. 4. Дистрибуција температуре у терену Куршумлијске бање пре почетка експлоатације термалних вода (1974.) (1. гнајс; 2. стене дијабаз-рожначке формације; 3. дијабази, 4. пешчари, лапорци и кречњаци; 5. андезит алтерисан и веома порозан; 6. алувијон; 7. правац кретања термалних вода; 8. изотерме)

Fig. 4. Temperature distribution in Kuršumlijska Banja area before the thermal water production (1974), (1, 2, 3, 4, 5 and 6 same as Fig. 3; 7. Thermal water flow direction; 8. isotherms)

Пошто количина термалне воде из бушотина Б-1 и Б-2 иније била довољна за рад новог балиеотерапеутског центра и хотела, то је 1985. године израђени први истражноексплоатациони бунар ИЕБ-2 поред бушотине Б-2 дубине 70 m (Čubraković, 1986). Самоизлив из њега износио је 8 kg/s. Тестирањем овог бунара констатовано је да се пумпањем може експлоатисати 18 kg/s термалне воде са $T=64^{\circ}\text{C}$ при снижењу нивоа воде у бунару од 28 m. Међутим, у току прве године такве експлоатације дошло је до постепеног опадања изданиности тако да је после 12 месеци она износила 10 kg/s. Истовремено се вршило и смањење температуре термалне воде тако да је она пала на 15–20 °C. Због тога је загревање хотела постало неизвесно.

Истраживања са новом концепцијом почела су 1987. године (Perić i dr., 1987). У току тих истраживања израђене су 4 истражне бушотине: БКБ-1, БКБ-2,

БКБ-3 и БКБ-4, и један експлоатациони бунар ИЕБКБ-1 дубине 180 м поред истражне бушотине БКБ-2 (сл. 2). Израдом ових бушотина дефинисан је геолошки профил терена (сл. 4). Доказано је да се транзит термалих вода до алувијалног ианоса врши кроз веома порозну жицу андезита (сл. 3). У току бушења у андезиту су регистроване каверне и губици исплаке. На основу каротажних мерења констатовано је да просечна порозност алтерисаних андезита износи 15–20%. Из бунара ИЕБКБ-1 већ 5 година се црпи термална вода пумпом иа глави бунара са вертикалном осовином у количини од 20 kg/s, са температуром од 68 °C и снижењем нивоа у бунару од 19 m.

Хидрогеотермалне алтерације

У свим изведеним истражним бушотинама констатовано су хидротермални алтерацији минерали. У бушотинама С-3 и С-5 присутна су нагомилавања пирита у глини на дубини од 8,0 m, односно 7,2 m. У бушотини Б-1 у алувијалним седиментима иа дубини од 3–37,2 m присутне су појаве маркасита и кварцне жице, од 60,0–69,7 m у кредним седиментима кварцне жице, и у гнајсевима у интервалу од 90,0–95,4 m кварцне жице, и халконирит у интервалу од 120,0–123,0 m. Кварцне жице су коистатоване у бушотини Б-2 у кредним седиментима у интервалу од 36,8–50 m, а притискаја у алувијалним наслагама до дубине од 32 m. У бушотини Б-3 у интервалу од 71,0–88,8 m присутне су кварцне жице. У бушотини БКБ-2 у интервалу дубине од 112,0–172,0 m кредни седименти су интензивно пиритисани. Поред ових главних минерала коистатовано је присуство барита, калцита, маркасита, лимонита и опала. Нарочито су карактеристичне кварцне жице, јер су веома порозне и кавериозне.

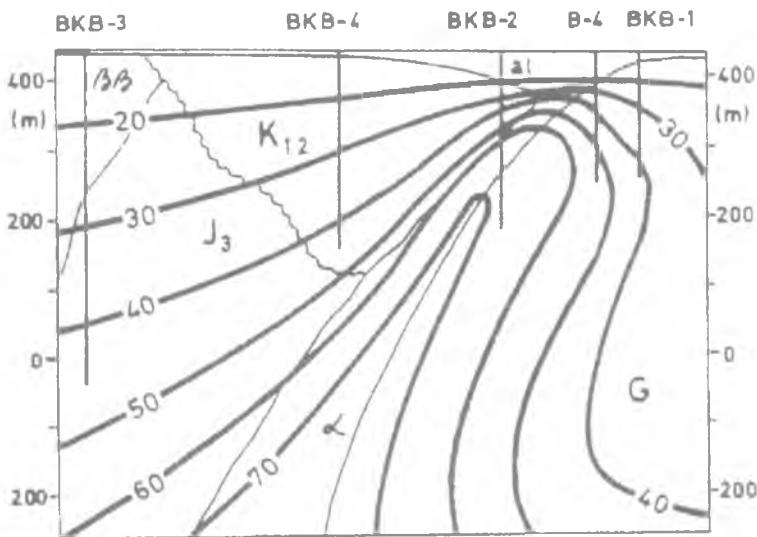
Природно стање топле и хладне издани и утицај прилива хладних вода на експлоатацију

Природно температурно поље у подручју Куршумлијске бање постојало је до 1963. године, тј. до израде плитких бушотина дубине 3,5–6,0 m. Укупна издашност самоизлива из ових бушотина износила је 6 kg/s. То је довело до смањења количине термалних вода у алувиону Бањске реке. Доказ за то је оиадање температуре термалих извора "1" и "2" (сл. 2.) у периду од 1963. до 1974. године са 47,3 °C на 39,7 °C. После ерупције термалне воде из бушотине Б-2, која је избушена 1974. године, издашност термалних извора "1" и "2" се битио смањила. То значи да је због дупло веће издашности иових бушотина (Б-1 и Б-2) у односу на претходне бушотине, дошло до снижења нивоа термалних вода у алувијалном наносу, а са тиме и до промене температурног поља у њему. Реконструкција тадашњег стања дистрибуције температуре у терену дата је на слици 4.

После израде експлоатационог бунара ИЕБ-2 1985. године поново се дуплирају количине термалних вода које се црпе у односу иа претходни период. Највећи роватније са овим бунаром је била захваћена сва количина термалне воде која је истицала из андезитске жице у алувиону. То је довело до повећења утицаја хладних вода у алувиону, где су рације биле присутне термалне воде тако да су пресушили термални извори "1" и "2". После 2 године експлоатације температура воде у бунару ИЕБ-2 износила је од 15–20 °C.

Данас практично нема термалих вода у алувиону Бањске реке зато што је израдом бунара ИЕБКБ-1 пресечен њихов транзит кроз андезитску жицу на већој

дубини. Због тога веома мала количина термалне воде истиче из ње у алувион. Садашње стање дистрибуције температуре у терепу дата је на слици 5. Из бунара ИЕБКБ-1 се ирактично иенрекидно од 1987. године црпи 20 kg/s термалне воде са температуром од 68 °C.



Сл. 5. Садашње стање дистрибуције температуре у терену Куршумлијске бање (легенда као на сл. 3 и 4).

Fig. 5. Present temperature distribution at Kuršumlijska Banja (Legend as Fig. 3, 4)

Хемијски састав термалних вода

Пошто је још непознат литолошки састав и дубина резервоара хидрогеотермалног система Куршумлијске бање, то је још непознато порекло геотермалног флуида. У том погледу овде се приказују неке основне хипотезе, на основу хемијских и изотопских испитивања које треба проширити будућим сличним испитивањима.

Разултати хемијских анализа термалних вода и нетермалних вода Куршумлијске бање приказани су у табели 1.

Све испитиване појаве термалних вода имају висок садржај HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , B^+ , Li^+ и високу минерализацију. Насупрот њима нетермалне тј. хладне воде у алувиону Бањске реке (ван зоне истицања термалних вода) имају 3–4 пута мању минерализацију, а садржај осталих компоненти је нормалан за подземне воде у алувијалним колекторима. Из приказаних података у води из неких бушотина запажају се промене у току времена до којих је донешено услед мешављања термалних и хладних вода у алувиону Бањске реке. Од свих приказаних анализа ми смо интерпретирали податке хемијског састава термалне воде из бунара ИЕБКБ-1, зато што за 6 година његове производње није било иромена издашиости а дошло је и до пораста температуре.

Равнотежа минерала термалних вода

Дужина пута којим се термалне воде крећу од непознатог подручја прихрањивања резервоара, и кроз непознати резервоар до зоне истицања у Куршумлијској бањи је сплурно велика. Такође је и време тог кретања дуго тј. оно износи више од 20.000 година. При томе се врше сложене хемијске реакције између воде и веома различитих минерала. Због тога степен засићења може служити за процену равнотежног стања за сваки минерал на различитим температурама. На основу њихових карактеристичних дијаграма $\log(Q/K)=f(T)$ где је Q израчуната јонска активност а K константа равнотеже, могу се одредити најприхватљивије и највероватније хидрогеотермалне температуре на којима поједини минерали који се користе као хидрогеотермометри достижу линију равнотеже. За ова израчунавања коришћен је WATCH програм (Arnorsson et al., 1982). По овом програму израчунавање равнотежног стања може се извршити за 31 минерал. Ми смо приказали само криве за 19 минерала да би дијаграми били јаснији (сл. 6). Прорачун равнотеже минерала са водом извршили smo иа 5 температуре: измерена температура у бунару ИЕБКБ-1, сачуване температуре за калцедон и кварц, као и Na/K и Na-K-Ca температуре.

Са дијаграма (сл. 6) се види да 8 минерала достижу $SI=\log(Q/K)=0$ у распону температуре од 100–116 °C где је и равнотежио стање калцедона са топлом водом (116 °C), а тројине минерала достижу $SI=0$ у распону температуре од 135–145 °C, где је и равнотежно стање кварца (142 °C). Ово указује да калцедон вероватно контролише равнотежу флуид-силицијум диоксид у резервоару. Из термалне воде се одлаже пирит, пиротин и маркасит. Прорачуни по програму WATCH на измереној температури указују на суперсатурацију ових минерала (сл. 6) што се слаже са измереним оксило-редукционим стањем воде и високим садржајем растворених сулфида ($Eh=-200$ mV; $H_2S=2.12$ mg/kg). На основу изотопског састава сумпора у сулфату из воде његово порекло је небиогено.

Изотопски састав

Вода хладног извора у алувијалним седиментима Бањске реке у Куршумлијској Бањи је изотопски слична падавинама. Садржај кисеоника-18 и деутеријума ових вода је на линији метеорских вода (Craig, 1961). Термална вода из бушотине Б-2 у септембру 1986. године се по изотопском саставу знатно разликовао од изотопског састава локалне хладне воде у алувијону Бањске реке (Табела 1). Таја у термалној води иније било трицијума (^{14}N). Годину дана касије, услед мешања термалне воде са хладном водом, садржај трицијума у термалној води је износио 4.5 ± 1.6 T.U. а у хладној води 23.1 ± 1.7 T.U.

Термалне воде имају мали садржај ^{14}C , само 4.5 ± 0.5 (% mod), што индицира да су веома старе. Садржај изотопа ^{13}C у слободном CO_2 од -5.21 (% ПДБ), указује према Fournier (1981) и Blavoux et al. (1982) па његово магматско порекло.

Геотермометри

Хидрохемијски геотермометри се интензивно користе за оцену температурних карактеристика резервоара. Ми смо хидрохемијске геотермометре применили на воду из бунара ИЕБКБ-1 (Табела 1), зато што су њена температура и хемијски

состав стабилни. Резултати прорачуна по SiO_2 геотермометру и катјонским геотермометрима су приказани у табели 2. Иако је садржај магнезијума у води велики, корекција Na–K–Ca геотермометра се није могла извршити, јер је $R>50$. Ово указује да се термалне воде обогаћују магнезијумом непосредно пре истицања услед мешања са хладним водама из стена дијабаз–ржничке формације, које су богате магнезијумом.

Табела 1. Хемијски састав термалних вода у Куршумлијској Бањи

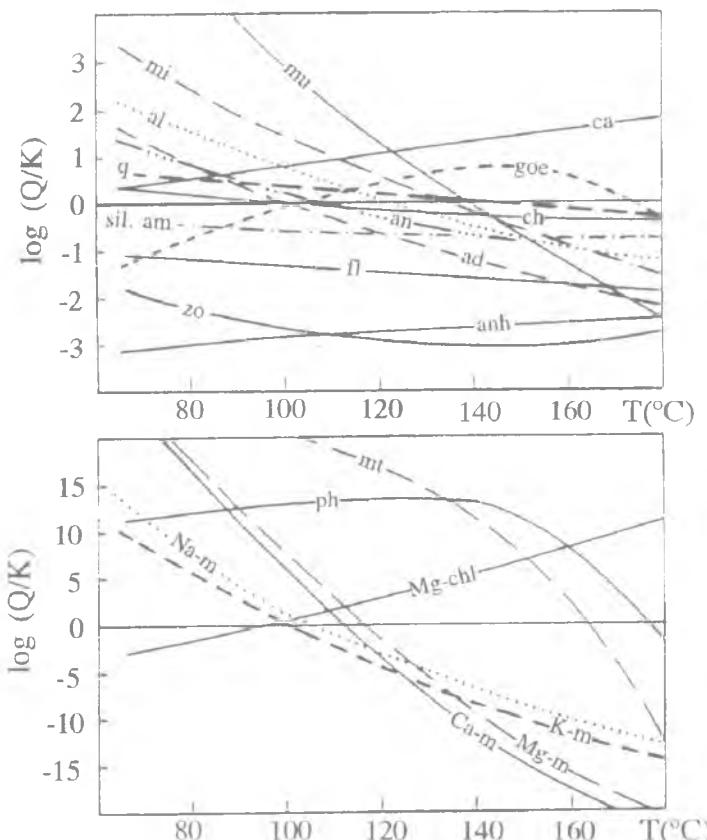
Table 1. Chemical composition of thermal waters in Kuršumlijska Banja.

Појава (извор или бунар) Occurrence (spring or well)	Датум (год.) Date (year)	T (°C) mg/kg	Мин. Min.										Садржај (Content) mg/kg				
			TDS mg/kg	Li	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	SO_4	HCO_3	SiO_2	H_2S	B		
S-1	1963	49	1938	-	740	52	29	-	42	44	2096	50	1.4	-			
S-8	1963	24	1230	-	465	24	29	-	22	43	1323	-	5.6	-			
S-10	1963	16	1020	-	184	68	22	-	16	21	679	20	0	-			
S-11	1963	53	2038	-	801	28	36	-	34	31	2254	72	1.1	-			
Извор №-1 (Spring №-1)	1974	-	1824	-	683	30	49	-	28	14	2074	-	-	-			
	1982	39.7	2041	2.75	713.4	46	30	33	3.7	35	20	2135	80	0.07	12.2		
Извор №-2 (Spring №-2)	1975	51	1869	1.96	741	30	33	40	35	22	2050	90	0.30	-			
	1982	51.4	2153	2.86	753	44	26	35	3.6	43	18	2226	100	0.05	14.3		
B-1/74	1975	61	1917	1.22	749	24	49	4.5	35	10	2135	100	0.2	-			
B-2/74	1974	62	2665	2.13	713	34	26	33	2.0	28	14	2135	120	0.87	15.0		
	1981	62.2	2279	3.0	814	44	20	37	3.2	36	5	2403	100	0.75	17.1		
	1987	62.2	1876	2.3	614	40	30	37	4.1	25	10	1891	87	-	14.0		
B-3/74	1975	48	2087	2.5	804	30	30	4.0	35	5	2196	100	0.2	-			
B-4/74	1975	53	1861	2.0	745	26	30	4.0	35	5	2074	100	0.3	-			
BKB-2/85	1985	66	2140	3.0	859	22	35	3.9	39	26	2357	120	0.75	14.4			
BKB-2/87	1988	-	1810	-	683	40	37	-	39	3	2011	-	0.9	-			
	1987	50.7	2605	2.02	588	15.4	28	40.2	2.8	17.7	30	1800	72.5	-	8.5		
IEBKB-1	1994	66	1725	-	621	35	35	36.5	2.0	25	5	1805	110	2.12	12.0		
Хладни извор (Cold Spring)	1987	11	500	0.04	15.2	1.2	74	24.4	0.22	14.2	28	329	12.3	-	0.7		

Израчунате температуре изданских вода преко геотермометара су: а) SiO_2 (калцедон 116°C , Arnorsson (1975); Кварц 142°C , Fournier (1977), б) Na–K (133°C , Truesdell (1976); 162°C , Tonani (1980); 143°C , Arnorsson (1983); 172°C , Fournier (1983); 160°C , Nieva and Nieva (1987); 190°C , Gigenbach (1988); K–Mg (26°C , Gigenbach (1988); K–Li 106°C , Kharaka and Mariner (1988); Na–Li 92°C , Fouillac and Michard (1981); Na–K–Ca 168°C , Fournier and Truesdell (1973).

Све срачунате геотермометарске температуре су веће од измерене температуре термалних вода у бунару ИЕБКБ-1 ($T>68^\circ\text{C}$). Пошто је интервал геотермометарских температура (86 – 190°C) широк, то смо за одређивање прогнозне минималне могуће температуре у резервоару користили криве равнотеже поједињих минерала за воду из бунара ИЕБКБ-1 (сл. 6). Може се закључити да је калцедонски геотермометар најреалији и да температура у резервоару по њему износи 116°C . Катјонски геотермометри: Na/K, Na–K–Ca и K/Li дају вероватно максималне могуће температуре у најдубљем делу резервоара, од 135 – 190°C . Највећу вредност даје Na/K геотермометар (Gigenbach, 1988). Најнижу Na/K температуру даје гео-

термометар Truesdell (1977) и она је слична геотермометарској температури кварца (142°C). Остали катјонски геотермометри дају душло мање вредности температуре, тако да су у овом случају нереални. Може се закључити да је температура термалних вода у резервоару највероватније од $116\text{--}142^{\circ}\text{C}$.



Сл. 6. Криве равнотеже минерала за воде из буџара ИЕБКБ-1.

ад- Адуларија; анх- Анхидрит; Mg-chl- Mg-Хлорит; Ca-m- Са-Монморионит; Na-m- Na-Монморионит; ph- Пиротит; ал- Албит; са- Калцит; фл- Флуорит; К-m- К-монтморионит; му- Мусковит; мр- Маркасит; сил. ам- Силиција аморфна; ч- Калцедон; Mg-m- Монтморионит; кв- Кварц; гое- Геитит; зо- Зоисит; ми- Микроклин; ан- Аналцим.

Fig. 6. Mineral equilibrium curves for water from well IEBKB-1.

ад- Adularia; anh- Anhydrite; Mg-chl- Mg-Chlorite; Ca-m- Ca-Montmor.; Na-m- Na-Montmor.; ph- Pyrrhotite; al- Albite; ca- Calcite; fl- Fluorite; K-m- K-montmor.; mu- Muscovite; mr- Marcasite; sil. am- Sil-amorph.; ch- Chalcedony; Mg-m- Montmor.; q- Quartz; goe- Goethite; zo- Zoisite; mi- Microcline; an- Analcime.

Концентрација силицијума је већа од очекиване за засићење силицијумским минералима (осим за аморфну силицију) на температури узорковања и сугерише равнотежу на вишим температурама, дубље у резервоару.

Израчунавања на основу модела мешања базирана на засићењу калцедона указују на средњу температуру од 185°C .

ЗАКЉУЧАК

Данашњим геотермалним истраживањима утврђено је да се кретање термалних вода врши кроз андезитски дајк. Овај дајк представља само гранзитну зону кретања термалних вода од непознатог резервоара до алувиона Бајске реке. Количина термалних вода, које се крећу кроз андезитски дајк износи од 20–25 kg/s. Температура термалних вода у резервоару према катјонским и SiO_2 -геотермометрима је највероватније од 110–140 °C. Резервоар највероватније представљају кварцити и силификовани мермери доњег комплекса Српско–Македонске масе у подручју калдере Лецког андезитског вулканогеног комплекса неогене старости.

Геол. ан. Балк. пол. Ann. Géol. Penins. Balk.	60	1	525-544	Београд, децембар 1996 Belgrade, Decembre 1996
--	----	---	---------	---

UDC 550.836(497.11-13)

Original scientific paper

THE HYDROGEOTHERMAL SYSTEM OF THE KURŠUMLIJSKA BANJA (SERBIA)

by

Mihajlo Simić*, Mihailo Milivojević*,
Mića Martinović* and Petar Papić*

The Hydrogeothermal system of the Kuršumlijska Banja is located at the southern part of Serbia on the edge of the greatest neogene paleovolcanic andesite complex in the Balkan peninsula. Four great paleovolcanic calderas are present in this complex. The diameter of the greatest caldera is approximately 30 km. Metamorphic rocks of the lower complex of the Serbian-Macedonian Massif are in the bedrock of the caldera. Thermal waters of the Kuršumlijska Banja are of the hydrocarbonate-sodium type, rich in SiO₂ and CO₂ gas. The geothermal investigations started in 1974. The present temperature of thermal water from the well is 68 °C. On basis of hydrogeothermometry the expected reservoir temperature is 110–140 °C. Thermal waters are utilized in balneological purposes and space heating by heat exchanger.

Key words: geothermal energy, hydrogeothermal system, thermomineral spring, hydrogeothermometer, utilization of geothermal energy.

INTRODUCTION

Kuršumlijska Banja is situated in the south of Serbia (Fig. 1a), some 8 km south of the town of Kuršumlija (Fig. 1b), on the eastern margin of the Kopaonik mountain. This mountain massif is the largest in Serbia, with length of 150 km and altitude 2100 m.

Natural thermal springs of Kuršumlijska Banja have long been known and are attractive for being near the Kopaonik National Park. Without any industry in its proximity, this is an area of unpolluted natural environment. The results of explorations for surface and underground thermal water manifestations in Kuršumlijska Banja are presented in this paper. The explorations began in 1957, but were discontinuous, with longer or shorter breaks. The best results were obtained in the last exploration interval, 1987–1989. Based on the discovered sources, a large, modern medical and resort centre, a hotel was built in Kuršumlijska Banja where thermal water is used for balneotherapeutic and recreational purposes, and for space heating.

REGIONAL GEOLOGIC SETTING

The hydrogeothermal system of Kuršumlijska Banja is developed in the transitional zone between the two largest geotectonic units of Balkan peninsula: the Dinarides and the Serbian–Macedonian Massif (SMM) (Fig. 1a). This tectonic zone is referred to in the national geologic literature as the Vardar zone. It is extending from Belgrade in the north to Skoplje and further southward. The Vardar zone is the subduction area of the Dinarides under the Serbian–Macedonian Massif which was active in the Upper Jurassic and the early Lower Cretaceous.

The oldest rocks in Kuršumlijska Banja environs (Fig. 1b) are Precambrian, the lower crystalline schist complex of the Serbian–Macedonian Massif. These were eugeo-synclinal psammitic and pelitic sediments with basic rock flows metamorphosed to the garnet–amphibolite facies: gneisses, leptynolites, micaceous schists, amphibolites, quartzites, migmatites and pegmatites.

The crystalline core of SMM is separated from the Vardar zone Mesozoik complex by the longitudinal Merdar dislocation (Figs. 1b and 1c). Upper Jurassic and Lower Cretaceous rocks west of the dislocation belong to the central Vardar trough (Fig. 1b). In the Upper Jurassic, during the subduction of the Dinarid oceanic crust plate under the continental SMM plate, a diabase–chert formation (DCF) formed from olistostrome melange in the Vardar trough. The melange groundmass consists of siltstones emplacing blocks of silicified limestones, graywackes, cherts, and diabases. DCF in the old trough is overlain with Lower Cretaceous sediments (Fig. 1b) which have the largest extent and are divided into five units: basal breccias, microconglomerate–arenite, silty limestones, arenaceous siltstone, and arenaceous limestones sets of strata, and a marginal unit with olistostrome and limestone–clastic facies ($K_{1,2}$). Upper Cretaceous (K_2^3) sediments are represented by flysch. Tertiary rocks are represented by Oligocene and Miocene sediments, and volcanic rocks. The latter are part of the Lece andesite complex, which is the remnant of a very large paleostratavolcano, in which three big calderas have formed. The volcanic activity lasted from the Upper Oligocene to the Quaternary, with ejection of andesite lava and large amounts of pyroclastics. A marked hydrothermal activity occurred in the latest phase of the volcanic activity in calderas, resulting specifically in “quartz–breccia” zones up to 12 km long, which contain quartz, chalcedony, siderite, hematite, PbS, ZnS, CuS and FeS.

EXPLORATION

Geothermal springs of Kuršumlijska Banja were known and used in the Middle Age. A modern development of the spa began in 1930, whereas the explorations started only in 1957.

Geothermal Surface Manifestations

Thermal water with CO₂ and H₂S gases was discharged in concentration springflows or diffused flows into the Banska Reka bed. Thermal springs were located on the right side of the alluvial plain (Fig. 1C). There were two springs, "1" and "2" (Fig. 2) of about 47 °C water temperature, total flow rate 0.5 kg/s, and free CO₂ content of 0.55 g/kg

(Nenadović, 1936). The flow rates of both springs decreased in 1974 when two boreholes were drilled, B-1 and B-2, and dried up in 1987 when well IEBKB-1 was completed.

Thermal water flow into Banjska Reka along a zone 100 m long and heated the river water to 33 °C in summer time. Thermal water temperature in the diffuse discharge zone above the river level was 30° to 62 °C. The thermal water temperature measured in the alluvial deposit of the Banjska Reka was 45–55 °C at the depth of 2–3 m (Nenadović, 1936).

Downstream of the thermal discharge zone, on the right side of the alluvial plain, two occurrences were noted of altered gneisses, or two paleo hydrogeothermal occurrences (paleosprings), Fig. 1c.

Thermal Anomaly

Initial geothermal exploration in Kuršumlijska Banja dates back to 1957, when temperature was measured 1.5 m deep in the Banjska Reka alluvial deposit and a temperature anomaly was detected (Mladenović, 1957). The shape of the anomaly indicated the thermal water flow from a fault zone into the alluvial deposit and through it upward to the surface and to the river bed (Fig. 4).

Exploratory Wells

Exploratory holes were first drilled in Kuršumlijska Banja in 1963. There were ten shallow holes from 3.5 m to 6.0 m deep in the alluvion and one 40 m deep in gneisses. These holes indicated the width of the diffuse discharge zone into the alluvial deposit about 100 m long. Water temperature in some of these flowing wells was between 16° and 53 °C.

The exploration was resumed in deeper boreholes eleven years later. Five test wells: B-1, B-2, B-3, B-4, B-5 (Fig. 2) were drilled in 1974. The shallowest well, B-2, was 75.7 m deep, and the deepest, B-3, was 219.6 m (Veselič, 1975). Drilling data proved that thermal water was flowing into the alluvial deposit from the underlying Cretaceous rocks and from the hydrothermally much altered medium acid volcanic rock (Figs. 3 and 4). The highest flow rates of a total of 12.7 kg/s were at B-1 and B-2, and respective water temperatures were 61° and 62 °C. Spring "1" on the right side of the alluvial plain (Fig. 2), with water temperature of 39.7 °C, dried up when B-2 was developed. Upon the completion of drilling, wells B-1 and B-2 were used until 1985 at a rate of 12 kg/s, and the wellhead water temperature was 62–64 °C. The dynamic wellhead pressure was 1.2 bars.

As the thermal water production from B-1 and B-2 was inadequate for the new balneological centre and the hotel, an exploratory production well, IEB-2 was drilled, 70 m deep, near B-2 in 1985 (Čubraković, 1986). The flowing well produced water at 8 kg/s. A well test indicated the prospective production of 18 kg/s of thermal water of 64 °C with a drawdown of 28 m. However, the yield decreased in the first year to 10 kg/s. The water temperature also decreased to 15–20 °C, inadequate for the space heating purpose.

A new exploratory scheme was put in operation in 1987 (Perić et al., 1987). Four exploratory holes were drilled: BKB-1, BKB-2, BKB-3 and BKB-4, and a production well IEBKB-1, 180 m deep, near hole BKB-2 (Fig. 2). The drilling data defined the local geology (Fig. 3) and indicated that thermal water flow to alluvial deposit through a

highly porous andesite vein (Fig. 4). While drilling through andesite, caverns were penetrated and mud loss registered. According to well logs, the average porosity of altered andesites was 15–20 %. Well IEBKB-1 has been pumped five years by a wellhead line shaft pump at a rate of 20 kg/s, the drawdown was 19 m and water temperature 68 °C.

Hydrothermal Alterations

Hydrothermally altered minerals were found in each borehole.

Pyrite accumulations in clay were 8.0 m and 7.2 m deep in boreholes S-3 and S-5, respectively. Marcasite and quartz veins were penetrated at depths from 3 m to 37.2 m, quartz veins in Cretaceous sediments from 60 m to 69.7 m and in gneisses from 90 m to 95.4 m, and chalcopyrite from 120 m to 123 m in hole B-1. Quartz veins were found in B-2 in Cretaceous sediment from 36.8 to 50 m, and pyritisation in alluvial deposits to a depth of 32 m. Quartz veins in B-3 were penetrated from 71 m to 88.8 m. Cretaceous sediments from 112 m to 172 m in BKB-2 were highly pyritised.

Besides these minerals, there were occurrences of baryte, calcite, marcasite, limonite, and opal. Typical were quartz and chalcedony veins for their porosity and cavernosity.

EFFECTS OF COLD-WATER RECHARGE ON PRODUCTION

A natural temperature field existed in Kuršumlijska Banja area until 1963, when shallow (3.5 to 6 m) holes were drilled. The total flow rate was 6 kg/s which reduced the amount of thermal water in the Banjska Reka alluvion. An evidence of this was the reduced thermal water temperature from 47.3 to 39.7 °C in springs "1" and "2" (Fig. 2) in the period from 1963 to 1974. The flows from springs "1" and "2" drastically reduced after the thermal water eruption from B-2, drilled in 1974. This means that the double higher yields of new holes (B-1 and B-2) than the older ones caused a lowering of thermal water level in the alluvial deposit and, consequently, a change in its temperature field. A reconstruction of the temperature crossection is given in Fig.3.

The completion of production well IEB-2 in 1985 doubled the thermal water production, as compared with the preceding period. The new well probably abstracted all of the thermal water flowing from the andesite vein into the alluvion. A new production and spreading of the drawdown cone indices bigger recharge of cold water in the alluvion, and stopped recharging of thermal springs "1" and "2". Two years later, water temperature in IEB-2 was between 15 and 20 °C.

The Banjska Reka alluvion is at present virtually devoid of thermal water, because well IEBKB-1 traversed its transit flow through the andesite vein at a greater depth, leaving only a small flow into the alluvion. The present state of temperature distribution in the field is shown in Fig. 5. Well IEBKB-1 almost continuously since 1987 produced thermal water of 68 °C temperature at a rate of 20 kg/s.

CHEMICAL COMPOSITION OF THERMAL WATER

The origin of the geothermal fluid is not known, because the lithology and the reservoir depth of Kuršumlijska Banja hydrogeothermal system are unknown. Some basic hy-

potheses are considered, based on chemical and isotopic data which should be complemented by new similar investigations.

Chemical Data

Chemical data for thermal and cold waters of Kuršumlijska Banja are given in Tab. 1. Each of the analysed thermal water occurrences has high contents of HCO_3 , Na, Mg, F, B, Li, SiO_2 and are highly mineralized. Unlike thermal water, cold water in the Banjska Reke alluvion (excluding the thermal water discharge zone) has 3 or 4 times lower mineralization, and other components normal for ground waters in alluvial aquifers. The given data show that water from some boreholes changes with the time as a result of thermal and cold water mixing in the Banjska Reka alluvion. The interpretation of chemical composition is given for water from IEBKB-1, because its yield has not changed and its water temperature increased during the six-years production.

Mineral Equilibria in Geothermal Waters

The paths that thermal water travels from the unknown recharge area through the unknown reservoir to the discharge area at Kuršumlijska Banja is certainly long. The travel time is also long, more than 20,000 years, and chemical reactions between water and various minerals are complex. Saturation rates can be used in the assessment of the states of equilibrium for each mineral at different temperatures. Respective typical diagrams $\log(Q/K)=f(T)$, where Q is calculated ionic activity and K equilibrium constant, can be used in determining the acceptable and the most likely hydrogeothermal temperatures at which individual minerals, used as geothermometers, equilibrate. For these computations, WATCH programme was applied (Arnorsson et al., 1982), which allowed computations of the equilibria for 31 minerals. For the clearness of diagrams, curves are given for 19 minerals (Fig. 6). Mineral equilibrium with water has been calculated at five temperatures: measured downwell temperature in IEBKB-1, calculated temperatures for chalcedony and quartz, and Na-K and Na-K-Ca temperatures.

Diagrams (Fig. 6) show that eight minerals attain $\text{SI}=\log(Q/K)=0$ within temperature range from 100° to 122 °C, where chalcedony is in equilibrium with thermal water (116 °C), and three minerals reach $\text{SI}=0$ at temperatures from 135° to 145 °C, where quartz is in equilibrium (142 °C), which indicates the likely chalcedony control of fluid-silica dioxide equilibrium in the reservoir. Precipitates from thermal water are pyrite, pyrrhotite, and marcasite. The computations after WATCH programme with measured temperatures indicate the supersaturation of the given minerals especially pyrite (Fig. 6) which is consistent with the measured water redox level and the high amount of dissolved sulphides ($\text{pH}=6.82$; $\text{Eh}=-200$ mV; $\text{H}_2\text{S}=2.12$ mg/kg).

Isotopic Composition

Cold spring water (Sept. 1987) from the Banjska Reka alluvial sediment at Kuršumlijska Banja is similar in isotopes to rainwater ($T=11$ °C; $d^2\text{H}=-74$ ‰ SMOW; $d^{18}\text{O}=-10.65$ ‰ SMOW). In September 1986, thermal water from borehole B-2 ($T=63$ °C; $d^2\text{H}=-78$ ‰

SMOW: $d^{18}\text{O} = -10.44 \text{ ‰}$ SMOW; $d^3\text{H}$ ="Dead Water") significantly differed in isotopic composition from local cold water in the Banjska Reka alluvion; it did not contain tritium (H). One year later (Sept. 1987), respective tritium content in thermal water was 4.5 T.U. and in cold water from the Banjska reka alluvion 23.1 T.U.

Thermal waters (Sept. 1986) have a low ^{14}C content, only 4.5 (% mod), which indicates their old age ($> 20.000 \text{ y.}$). Isotope ^{13}C content of -5.21 ‰ PDB in free CO_2 is indicative, according to Fournier (1981) and Blavoux et al. (1982), of its magmatic origin. The sulphur isotopic composition in sulphate from thermal water suggests its nonbiogenic origin ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 21.960$).

Geothermometers

Hydrochemical geothermometers are extensively used to estimates the reservoir temperature. We applied hydrochemical geothermometers to water from well IEBKB-1 (Tab. 1) because its temperature and chemical composition were stable. Calculation results by geothermometers are: a) SiO_2 (chalcedone $116 \text{ }^\circ\text{C}$, Arnorsson (1975); Quartz $142 \text{ }^\circ\text{C}$, Fournier (1977), b) Na-K ($133 \text{ }^\circ\text{C}$, Truesdell (1976); $162 \text{ }^\circ\text{C}$, Tonani (1980); $143 \text{ }^\circ\text{C}$, Arnorsson (1983); $172 \text{ }^\circ\text{C}$, Fournier (1983); $160 \text{ }^\circ\text{C}$, Nieva (1987); $190 \text{ }^\circ\text{C}$, Gigenbach (1988); K-Mg ($26 \text{ }^\circ\text{C}$, Gigenbach (1988); K-Li $106 \text{ }^\circ\text{C}$, Kharaka and Mariner (1988); Na-Li $92 \text{ }^\circ\text{C}$, Fouillac and Michard (1981); Na-K-Ca $168 \text{ }^\circ\text{C}$, Fournier and Truesdell (1973).

All calculated geothermometers are higher than the thermal water temperatures measured ($T > 68 \text{ }^\circ\text{C}$) in well IEBKB-1. The quartz temperature ($142 \text{ }^\circ\text{C}$) is close to the Na-K temperatures ($133-143 \text{ }^\circ\text{C}$) (Truesdall, 1976; Arnorsson, 1983). For predicting the minimum possible reservoir temperature we used some mineral equilibrium curves (Fig. 6).

The good convergence (Na-Li temperature $106 \text{ }^\circ\text{C}$), Kharaka and Mariner (1988) and temperature with eight minerals equilibrating in a temperature range of $100-122 \text{ }^\circ\text{C}$, obtained from the log (Q/K) diagram indicates that the thermal water is in equilibrium with chalcedony (Fig. 6). On the other hand, the fact that the IEBKB-1 water plots in the area of immature waters on the Na-K-Mg triangular diagram Gigenbach (1988), shows that most of the thermal waters derive from shallow cold water. So, the other cation geothermometers cannot be used for this water sample.

Other cation geothermometers: Na-K (Tonani, 1980; Fournier, 1983; Nieva, 1987) and Na-K-Ca (Fournier and Truesdell, 1977) probably give the maximum temperatures in the reservoir from 160° to $172 \text{ }^\circ\text{C}$. Correction of Na-K-Ca geothermometer was not possible, although Mg was high in the water ($R > 50$) (Fournier and Potter, 1979). This indicated an Mg-enrichment of thermal water before the discharge, caused by mixing with cold water from diabase-chert formation rich in magnesium.

Silica mixing calculations (Truesdell & Fournier, 1977) based on chalcedony saturation indicate an average temperature of $185-193 \text{ }^\circ\text{C}$. The estimate temperature of $185 \text{ }^\circ\text{C}$ is consistent with the Na-K temperatures after Gigenbach (1988) geothermometer.

However, the temperature of $116 \text{ }^\circ\text{C}$ possibly represents the minimum deep temperature in the hydrothermal system, because the Na-K and Na-K-Ca temperatures, which are less sensitive to mixing with cold water than silica temperatures, are higher than the silica temperatures.

CONCLUSION

The geothermal investigation to date indicates that thermal water flows through an andesite dyke, which is only a transitional zone of water movement from the unknown reservoir to the Banjska Reka alluvion. The thermal water flow rate through the andesite dyke is 20–25 kg/s. Water temperature in the reservoir, according to cation and SiO_2 geothermometers, is quite possible between 110° and 140 °C. Reservoir rocks seem to be quartzites and silicified marbles of the lower Serbian–Macedonian Massif complex in the caldera domain of Lece Neogene andesite volcanogenic complex.

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Arnórsson S., 1975: Application of the silica geothermometer in low temperature hydrogeothermal areas in Iceland.– *Am. J. Sci.*, 275, 763–784.
- Arnórsson S., Sigurðsson S. and Svavarsson H., 1982: The chemistry of geothermal waters in Iceland, I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370 °C.– *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1513–1532.
- Arnórsson S., 1983: Chemical equilibria in Iceland geothermal systems. Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 12, 119–129.
- Arnórsson S. and Bjarnason J., 1993: The computer programme WATCH. Reykjavík. Iceland.
- Blavoux B., Dazy J. and Sarrot J., 1982: Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran and southeast France. *Journ. of Hydrology*, 56, 23–58.
- Craig H., 1963: The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi E. (Ed.) Nuclear Geology in Geothermal Areas.– Gonsiglio Nazionale delle Richerche, Laboratorio di Geoogia Nucleare, Pisa.
- Dimitrijević M., 1974: Dinaridi: Jedan model na osnovama "Nove globalne tektonike".– Metalogenija i koncepcija geotektonskog razvoja Jugoslavije, Beograd.
- Čubraković V., 1986; Hidrogeološka istraživanja termalnih voda u Kuršumlijskoj Banji.– *Geol. zavod Beograd*, 38, Beograd.
- Fouillac C. and Michard G., 1981: Sodium/lithium ratios in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs.– *Geothermics*, 10, 55–70.
- Fournier R., 1977: Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems.– *Geothermics*, v. 5, 41–50.
- Fournier R., 1977a. Prediction of Aquifer Temperatures, Salinities and Undergraud Boiling and Mixing Processes in Geothermal Systemus.– Proc. 2nd Intern. Symp. on Water-rock Interaction, 1977 Strasbourg, France.
- Fournier R., 1981: Applications of Water Geochemistry to Geothermal Exploration and Reservoir Engineering. In: Ribach L and Mufflers L. (Eds.), *Geothermal Systems: Principles and Case Histories* – John Wiley & Sons, New York.
- Fournier R. and Truesdell A., 1973: An empirical Na–K–Ca geothermometers for natural waters. *Geochim. Cosmochim Acta*, 37, 1255–1275.
- Fournier R. and Potter R., 1979: Magnesium correction to the Na–K–Ca chemical geothermometers.– *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1543–1550.
- Gigenbach W., 1988. Geothermal solute equilibria Derivation of Na–K Mg–Ca geoindicators. *Ibid.*, 52, 2749–2765.
- Kharaka Y. and Mariner R., 1988: Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: Neaser N. and McCollon (Eds), *Thermal History of sedimentary Basins*.– Springer Verlag, 99–117, New York.
- Mladenović M., 1957: Surface geothermic exploration of the area Kuršumlijska Banja.– *Bulletin du Serv. Geolog. of Geoph. de La R. P. De Serbie*, 383–389, Belgrade.

- Nenadović L., 1936: Banjska i klimatska mesta u Jugoslaviji.- Beograd, p. 411.
- Nieva D. and Nieva R., 1987: Development in geothermal energy in Mexico, part 12-A: Cationic composition geothermometer for prospection of geothermal resources. Heat Recovery Systems and CHP, 7, 243–258.
- Perić J., Milivojević M. i Simić M., 1987: Geotermalna istraživanja i mogućnosti korišćenja termalnih voda za zagrevanje prostora u Kuršumlijskoj Banji – p. 36, Beograd.
- Tonani F., 1980: Some remarks on the application of geochemical techniques in geothermal exploration.- Proc. Adv. Eur. Geoth. Res., Second Symp., 428–443, Strasbourg.
- Truesdell A., 1976: Summary of section III, geochemical techniques in exploration.- Proc. 2nd U.N. Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, 831–837, San Francisko, 1975.
- Veselić, M., 1975. Hidrogeološka istraživanja u Kuršumlijskoj Banji – Geol. zavod Ljubljana, p. 45, Ljubljana.