

Hidrohemijske karakteristike termomineralnih voda Mataruške Banje

Snežana Kretić, Jana Štrbački



Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду

[ДР РГФ]

Hidrohemijske karakteristike termomineralnih voda Mataruške Banje | Snežana Kretić, Jana Štrbački | XVI Srpski simpozijum o hidrogeologiji sa međunarodnim učešćem, 28.09–02.10.2022, Zlatibor, Srbija | 2022 | |

<http://dr.rgf.bg.ac.rs/s/repo/item/0006889>

Дигитални репозиторијум Рударско-геолошког факултета Универзитета у Београду омогућава приступ издањима Факултета и радовима запослених доступним у слободном приступу. - Претрага репозиторијума доступна је на www.dr.rgf.bg.ac.rs

The Digital repository of The University of Belgrade Faculty of Mining and Geology archives faculty publications available in open access, as well as the employees' publications. - The Repository is available at: www.dr.rgf.bg.ac.rs

HIDROHEMIJSKE KARAKTERISTIKE TERMOMINERALNIH VODA MATARUŠKE BANJE HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THERMOMINERAL WATERS OF MATARUŠKA SPA

Snežana Kretić¹, Jana Štrbački²

1 Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd. E-mail: g620-21@rgf.bg.ac.rs

2 Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd. E-mail: jana.stojkovic@rgf.bg.ac.rs

APSTRAKT: Mataruška Banja je naseljeno mesto u Centralnoj Srbiji, koje teritorijalno pripada opštini Kraljevo. Banja je poznata po prirodnim lekovitim vodama visokih temperatura. Formiranje termomineralnih voda vezuje se za rasprostranjenje magmatskih stena. Cilj rada je definisanje hidrohemijaskog sastava ovih voda i razmatran je kroz rezultate osam kompletnih hemijskih analiza i jedne skraćene hemijske analize, uzete sa bunara MB-2/81. Hidrogeološka istraživanja, uzorkovanje i izrada kompletnih hemijskih analiza izvršeni su u periodu od 1981. do 2004. godine, dok je uzorkovanje i izrada skraćene hemijske analize izvršena 2021. godine. Na osnovu dobijenih rezultata termomineralna voda se svrstavaju u grupu natrijumsko- magnezijumsko- hidrokarbonatnih, fluoridnih, silicijumskih hipertermi. Terapijski aktivne komponente u termomineralnim vodama su visoka temperatura, povišene koncentracije vodonik-sulfida i metasilicijumske kiseline.

Ključne reči: Mataruška Banja, termomineralne vode, kvalitet podzemnih voda, vodonik-sulfid, metasilicijumska kiselina.

ABSTRACT: Mataruška Banja is a populated place in Central Serbia, which territorially belongs to the municipality of Kraljevo. The spa is known for its natural healing waters of high temperatures. The formation of thermo mineral waters is related to the distribution of igneous rocks. The aim of this paper is to determine the hydrochemical composition of these waters. This was accomplished by studying the results of eight total chemical analyses and one basic chemical analysis, taken from the MB-2/81 well. Hydrogeological research, sampling, and preparation of total chemical analysis were performed in the period from 1981 to 2004, while sampling and preparation of basic chemical analysis were performed in 2021. Based on the obtained results, thermo mineral water is classified into sodium, magnesium, hydrocarbonate, fluor, silicon group of hypothermes. Therapeutically active components in thermo mineral waters are high temperatures, elevated concentrations of hydrogen sulfide, and metasilicic acid.

Keywords: Mataruška Banja, thermo mineral waters, groundwater quality, hydrogen sulfide, metasilicic acid.

UVOD

Mineralne vode su posebna grupa podzemnih voda koje se od malomineralizovanih razlikuju prema temperaturi većoj od 20 °C, mineralizaciji preko 1 g/l, koje u sebi u povišenom sadržaju mogu imati neku hemijsku komponentu, povišenu radioaktivnost, biološki aktivne komponente, rastvorene i slobodne gasove (Krunić, 2012). S obzirom na složenost njihovog hidrohemijaskog sastava i mogućnosti višenamenskog korišćenja, ovakav tip podzemnih voda od davnina privlači pažnju brojnih istraživača. Danas se termomineralne vode koriste u balneoterapiji, u sportsko-rekreativne i tehničke svrhe, ali i kao energetska resurs.

Osnovni cilj rada je sagledavanje hidrohemijaskog sastava termomineralnih voda Mataruške Banje. Glavni faktori koji utiču na formiranje hemijaskog sastava ovih voda su, pre svega, geološka građa i tektonika istražnog područja. Geološku građu istražnog područja karakterišu starijepaleozojski serpentiniti i peridotiti ibarskog kompleksa, gabrovi, dijabazi i njihovi prelazni tipovi tercijarne starosti, neogene i kvartarne tvorevine. Važno je napomenuti da serpentinite i serpentinisane peridotite prati velika ispucalost sa dobro povezanim sistemima pukotina. Mineralni sastav serpentinita čine mrežasti antigorit, ređe hrizolit i kriptokristalasti serpofit. Takođe, prisutni su i peridotitski varijeteti u kojima se zapažaju pirokseniti. Piroksen može biti delimično talkisan i po obodu transformisani u sekundarni amfibol. U serpentinitima se dešavaju izmene pod dejstvom procesa silifikacije, karbonizacije, limonitizacije, a zapaža se i proces pirizacije. Hidrotermalno izmenjeni serpentiniti predstavljaju i najvažnije tvorevine na ovom području jer se vezuju za nastanak ovih voda (Marković et al., 1968). Takođe, formiranje ovih voda vezuje se i za eruptivnu zonu na području Kottenika.

Realnu sliku sastava termomineralnih voda moguće je sagledati uzorkovanjem i ispitivanjem uzoraka vode sa bunara MB-1/79, MB-2/81 i MB-3/83, kojima se direktno zahvataju istraživane vode. U radu su prikazane hemijske analize vode sa bunara MB-2/81. Takođe, korišćeni su rezultati proračuna jonskih odnosa, kako bi bila data pretpostavka u kakvim hidrogeološkim uslovima i sredinama nastaju ispitivane termomineralne vode.

METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Za analizu hidrohemijskih karakteristika podzemnih voda značajan je odabir vrste analiza i parametara koji se prate u podzemnim vodama. Termomineralne vode su po svom sastavu veoma specifične, pa se pored ispitivanja osnovnog hemijskog sastava, pažnja usmerava i na sadržaje specifičnih komponenti. Za definisanje hidrohemijskih karakteristika ovih voda odabrano je osam kompletnih hemijskih analiza i jedna skraćena hemijska analiza vode iz objekta kojim se direktno zahvataju termomineralne vode. Izrada kompletnih hemijskih analiza vršena je: 08.06.1981, 10.05.1984, 15.04.1988, 03.07.1992, 22.05.1995, 23.08.1998, 20.06.2001 i 19.10.2004. godine. Skraćena hemijska analiza je novijeg datuma i urađena je 09.09.2021. godine, za potrebe izrade diplomskog rada. Ovakav pristup omogućava definisanje hidrohemijskog tipa podzemnih voda i praćenje promena parametara tokom vremena. Da bi sastav termomineralnih voda u potpunosti bio jasan, uzorci vode uzeti su sa bunara MB-2/81, koji se i danas nalazi u eksploataciji, pa daje realnu sliku o uticaju eksploatacije na promene kvaliteta ovih voda.

REZULTATI I DISKUSIJA

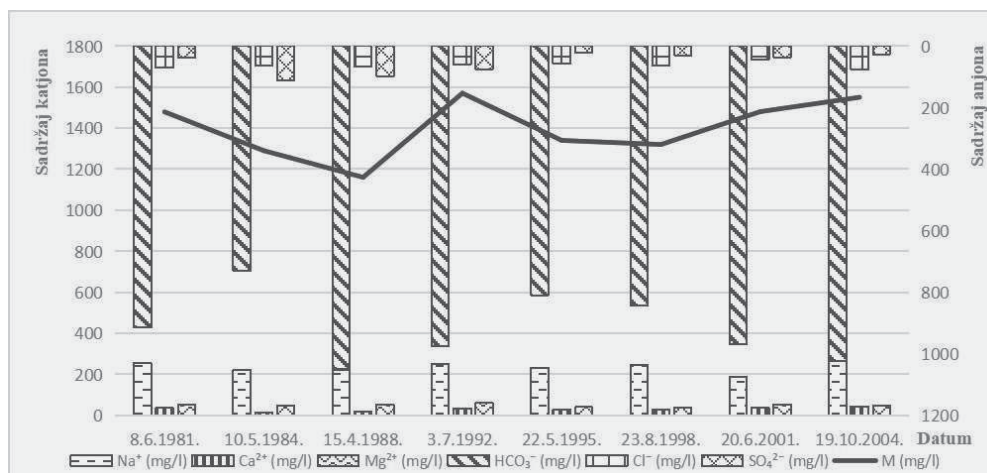
Prema fizičkim svojstvima ove vode karakterišu se kao vode bez boje (1 prema Pt-Co skali), sa karakterističnim mirisom na sumpor, mutnoće od 2 NTU jedinice. To su vode koje su neutralne do blago alkalne (pH 6,7-7,8) i temperature od 42,2-49 °C.

Dominantni katjoni u vodi su joni natrijuma sa 65 %ekv (266 mg/l) i magnezijuma sa 22 %ekv (49 mg/l), a značajno učešće u katjonskom sastavu ima i jon litijuma (1,3 mg/l). Anjonski sastav karakterišu hidrokarbonati sa 86 %ekv (1024 mg/l), a značajno učešće imaju i floridni joni čija koncentracija je 4,4 mg/l (Institut za rehabilitaciju, 2004).

Formula Kurlova za termomineralne vode sa objekta MB-2/81 glasi (Institut za rehabilitaciju, 2004):

$$F_{0,0044}H_2S_{0,013}M_{1,55}\frac{HCO_{86}^3}{Na_{65}Mg_{22}}T_{47,1}$$

Tokom perioda od 1981-2004. godine promene anjonskog i katjonskog sastava bile su neznatne (Slika 1). Najveće promene u ovom periodu beleže se u koncentraciji jona SO_4^{2-} , koje su varirale 21-111,5 mg/l. Mineralizacija ovih voda u datom periodu kretala se u opsegu 1160-1570 mg/l (Milenić et al., 2010).



Slika 1. Dijagrami promene anjonskog i katjonskog sastava tokom perioda 1981-2004. godine (Milenić et al., 2010; Institut za rehabilitaciju, 2004; modifikovano).

Figure 1. Diagrams of changes in anionic and cationic composition during the period 1981-2004. year (Milenić et al., 2010; Institute for Rehabilitation, 2004; modified).

Od specifičnih komponenti u termomineralnim vodama u značajnijim koncentracijama prisutni su: H_2S , F, Cs, Sr, Li, Rb, Mn, SiO_2 , dok su preovlađujući gasovi u vodi N_2 , CO_2 i H_2S , a O_2 se javlja u malim koncentracijama. Ovo su ujedno i balneološki aktivne komponente ispitivanih voda. Termomineralne vode su često obogaćene Cs i Rb. Ovi elementi najčešće potiču iz liskuna i feldspata u kojima zamenjuju jone kalijuma (Petrović, 2012). Prisustvo SiO_2 u vodi vezuje se za hidrolizu silikatnih minerala pre svega iz preovlađujućeg minerala antigorita. Prisustvo visokih koncentracija SiO_2 ukazuje na povišene temperature podzemnih voda. Li se u vodama javlja u koncentracijama od 1,3 do 1,55 mg/l. Značajne količine litijuma ugrađuju se u kristalne rešetke

piroksena i amfibola, zapaženih u peridotitskim varijetetima (Stojković, 2013). Joni Li^+ u vodu mogu dospjevati procesom razlaganja ovih silikatnih minerala. Takođe, dominantan je i proces rastvaranja pirit (reakcija 1) u okolnim stenama i u samoj izdani, jer pod uticajem toplih voda na stensku masu dolazi do oslobađanja gasova H_2S i CO_2 (Krunić, 1995). Koncentracije H_2S mogu dostizati vrednosti do 19 mg/l.



Da bi hidrohemijiski sastav bio potpuno definisan razmatrani su i rezultati proračuna jonskih odnosa, na osnovu kojih je data pretpostavka o sredini iz koje potiču termomineralne vode (Tabela 1). Na osnovu prikazanih rezultata možemo pretpostaviti da joni Ca^{2+} potiču od hidrolize silikata (npr. amfibola i piroksena). Izvor preovlađujućeg jona Na^+ može biti proces jonske izmene ili proces hidrolize albita, a Cl^- joni mogu biti posledica površinskog raspadanja. Povišene koncentracije jona Mg^{2+} i HCO_3^- najverovatnije nastaju hidrolizom magnezijumski hidratiranih minerala, npr. antigorita. Ovakve koncentracije Mg^{2+} i HCO_3^- jona odgovaraju prisustvu serpentinitnih stena u ovom području.

Hidroliza antigorita u prisustvu ugljene kiseline može biti prikazana sledećom reakcijom (2):



Može se zaključiti da se termomineralne vode nalaze u rasednim zonama formiranim u serpentinitima, a povišena temperatura ukazuju i na moguće prisustvo pokrivenog magmatskog tela.

Tabela 1. Rezultati jonskih odnosa iz uzorka termomineralnih voda sa bunara MB-2/81 uzetog 2004. godine (Institut za rehabilitaciju, 2004; modifikovano).

Table 1. Results of ionic relations from the sample of thermo mineral waters from the MB-2/81 well taken in 2004 (Institute for Rehabilitation, 2004; modified).

Parametar	Dobijena vrednost	Rezultat
$(\text{Na}+\text{K}-\text{Cl})/(\text{Na}+\text{K}-\text{Cl}+\text{Ca})$, (meq/l)	0,8	Moguće raspadanje plagioklasa
$\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca})$, (meq/l)	0,84	Halit nije izvor Na, mogući izvor albit ili jonska izmena
$\text{Mg}/(\text{Ca}+\text{Mg})$, (meq/l)	0,65	Rastvaranje dolomita, obaranje kalcita ili morska voda
$\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{SO}_4)$, (meq/l)	0,89	Izvor Ca nije gips, mogući izvor karbonati ili silikati
$\text{Cl}/\text{suma anjona}$, (meq/l)	0,11	Površinsko raspadanje
$\text{HCO}_3^-/\text{suma anjona}$, (meq/l)	0,87	Silikatno ili karbonatno raspadanje

Najnovije analize ovih voda urađene su 09.09.2021. godine (uzorak vode uzet je sa objekta MB-2/81). Prema rezultatima skraćene hemijske analize voda pripada hidrokarbonatno-natrijumskom tipu, ukupne mineralizacije 1282,27 mg/l. Koncentracije jona magnezijuma (33,66 mg/l) i hlorida (14,18 mg/l) su niže u odnosu na prethodne analize, razlog ove pojave može biti neadekvatna eksploatacija ovih voda. Koncentracije ukupnog gvožđa (0,1 mg/l) i nitrata (<4 mg/l) su ispod maksimalno dozvoljenih (Tabela 2). Prema klasifikaciji Kluta ove vode spadaju u umereno tvrde (Kretić, 2021).

Tabela 2. Rezultati ispitivanja hemijskog sastava podzemnih voda iz bunara MB-2/81, na lokaciji Mataruška Banja (Laboratorija za Hidrohemiju, 2021).

Table 2. Testing results of the groundwater chemical composition from the MB-2/81 well, at the location Mataruška Banja (Laboratory for Hydrochemistry, 2021).

Parametar	Jedinica	Rezultat	MDK
Ukupna tvrdoća	°dH	11,67	
Kalcijum (Ca^{2+})	mg/l	28,06	
Magnezijum (Mg^{2+})	mg/l	33,66	
Natrijum (Na^+)	mg/l	268,48	
Kalijum (K^+)	mg/l	6,90	
Hloridi (Cl^-)	mg/l	14,18	
Hidrokarbonati (HCO_3^-)	mg/l	847,91	
Sulfati (SO_4^{2-})	mg/l	83,00	
Nitrati (NO_3^-)	mg/l	<4,00	50,00
Gvožđe ukupno (Fe_{uk})	mg/l	0,10	
Mineralizacija	mg/l	1282,27	

Na osnovu dobijenih rezultata svih hemijskih analiza potvrđuje se da termomineralne vode zadovoljavaju kriterijume propisane Pravilnikom o kvalitetu i drugim zahtevima za prirodnu mineralnu vodu, prirodnu izvorsku vodu i stonu vodu ("Sl. Glasnik RS", br. 43/2013). Termomineralne vode se prema kvalitetu mogu koristiti u balneološke svrhe, pri čemu su značajne terapijski aktivne komponente H_2S i metasilicijumska kiselina.

ZAKLJUČAK

Kvalitativne karakteristike termomineralnih voda Mataruške Banje posledica su mnogobrojnih faktora poput fizičko-geografskog, geološkog, hidrogeološkog, fizičkog i hemijskog. Nakon analize prikupljenih podataka i dobijenih rezultata laboratorijskih istraživanja, može se zaključiti da termomineralne vode ove banje pripadaju grupi natrijumsko-magnezijumsko-hidrokarbonatnih voda. Značajne koncentracije vodonik-sulfida, metasilicijumske kiseline, fluorida, litijuma i visoke temperature svrstavaju ove vode u lekovite i omogućavaju njihovo korišćenje u balneologiji.

Na osnovu visoke mineralizacije, povišene temperature podzemnih voda i povišenog sadržaja fluora u vodi, može se zaključiti da termomineralne vode potiču sa velikih dubina, pri čemu je proces vodozamene usporen. Takođe, prisustvo H_2S ukazuje da vode potiču sa većih dubina jer ovog gasa u vazduhu skoro da i nema. Nastanak ovih voda se još uvek ne može sa sigurnošću definisati, rezultati proračuna jonskih odnosa delimično objašnjavaju karakteristike sredine u okviru kojih su ove vode nastale. Moguća pretpostavka je da se ove vode formiraju u okviru dubokih rasednih struktura nastalih u hidrotermalno izmenjenim serpentinitima.

LITERATURA

1. INSTITUT ZA REHABILITACIJU, 2004: Kompletna fizičko-hemijska analiza oligomineralnih voda iz Mataruške i Bogutovačke Banje, Beograd: Institut za rehabilitaciju.
2. KRETIĆ, S., 2021: Hidrohemijska karakteristike termomineralnih voda Mataruške Banje. (Završni rad u rukopisu), Beograd: Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
3. KRUNIĆ, O., 2012: Mineralne vode. Beograd: Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
4. KRUNIĆ, O., 1995: Termomineralne vode severnog oboda Kopaoničkog masiva. (Magistarski rad u rukopisu), Beograd: Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
5. MARKOVIĆ, B. i dr., 1968: Tumač za OGK- list Kraljevo. Beograd: Savezni geološki zavod.
6. MILENIĆ, D., SAVIĆ, N., DOROSLOVAC, N., 2010: Faktori formiranja hemijskog sastava termomineralnih voda Mataruške Banje. U: N. Banjac (Ur.), Zbornik radova 15. Kongresa geologa Srbije sa međunarodnim učešćem (pp 591-595), Beograd: Srpsko geološko društvo.
7. PETROVIĆ, T., MANDIĆ ZLOKOLICA, M., VELJKOVIĆ, N., PAPIĆ, P., POZNAKOVIĆ, M., STOJKOVIĆ, J., MAGAZINOVIĆ, S., 2012: Makro- i mikroelementi u flaširanim vodama i vodama iz javnih vodovoda u Srbiji. Hemijska industrija, 66 (1): 107-122, doi:10.2298/HEMIND110729062P.
8. STOJKOVIĆ, J., 2013: Hidrogeohemijska valorizacija esencijalnih mikroelemenata mineralnih voda Srbije. (Doktorska disertacija), Beograd: Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.