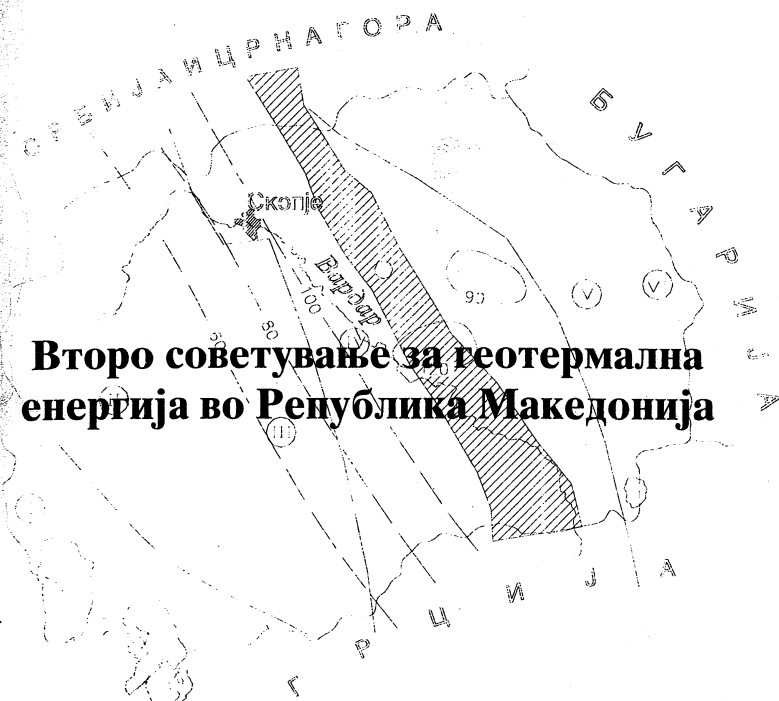


Универзитет "Св. Кирил и Методиј" Скопје  
Рударско-геолошки факултет ШТИИ



**Второ советување за геотермална  
енергија во Република Македонија**

**ЗБОРНИК НА ТРУДОВИ**

3 - 5 октомври, 2003  
хотел "Цар Самоил" Банско

# НОВИ ПОДАТОЦИ ЗА ХЕМИСКИОТ СОСТАВ НА ТЕРМОМИНЕРАЛНАТА ВОДА ОД ГЕОТЕРМАЛНИОТ СИСТЕМ “ЗДРАВЕВЦИ” – КРАТОВСКО

## NEW DATA ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE THERMOMINERAL WATER OF THE “ZDRAVEVCI” GEOTHERMAL SYSTEM - KRATOVO

*Сїасовски, О., Панева, В., Мирчовски, В., Сїефанова, В.,  
Рударско - геолошки факултет Штип*

### Абстракт

Во трудот ќе бидат прикажани некои наши нови податоци за хемискиот состав на термоминералната вода од дупнатините ЗД-3 и ЗД-7 издупчени во геотермалниот систем “Здравевци” Кратовско. Направен е обид да се следи хемискиот состав на термоминералната вода во месеците јули, август и септември а со цел да се утврди присуството и варирањето во содржините на поедините елементи.

Одредени се симултано содржините на следните елементи: (Ca, Mg, Na, K, како главни, Fe, Al, Mn, Li и Sr како споредни и As, Ag, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Mo, Ni, P, Pb, Se, Ti и Zn, др. како микроелементи) со методата на атомско-емисиона спектроскопија со индуктивно спрегната плазма (AES-ICP). Методата на AES-ICP би можеле да ја користиме како рутинска метода за проценка на квалитетот на подземните, површинските води и водите за пиење.

Добиените резултати од извршените испитувања укажуваат дека не постојат значајни отстапувања во содржината на анализираните елементи во термоминералната вода во наведениот временски период.

**КЛУЧНИ ЗБОРОВИ:** Здравевци, геотермален систем, AES-ICP, главни елементи, микроелементи, термоминерална вода.

### Abstract

The paper presents some data on the chemical composition of the thermomineral water of the drillholes ZD-3 and ZD-7 drilled in the Zdravevci geothermal system in the vicinity of Kratovo. An attempt has been made to study the chemical composition of thermomineral water in July, August and September in order to determine the presence and variations of the contents of individual elements.

The contents of the elements such as Ca, Mg, Na, K have been determined as major and Fe, Al, Mn as accessory as well as As, Ag, Ni, Cr, Co, Cu, Pb, Zn, Cd, Sr, Se, Ti etc. as microelements. The elements were determined with AES-ICP

method. The AES-CIP method could be used as a routine method for the assessment of the quality of underground waters, surface waters and potable waters.

The results obtained indicate that there are no significant deviations in the content of elements analysed.

**Key words:** Zdravevci, geothermal system, AES-ICP, major elements, microelements, thermomineral water.

## Вовед

Со анализите на подземните и површинските води, водите за пиење и отпадните води се добиваат информации за проценка на квалитетот на водите од повеќе аспекти ( меѓу кои и присуство на токсични елементи) потребни за изработка на различни студии и проекти од различни области како што се на пример:

- планирање на пречистување на подземните води,
- планирање на пречистување на површинските води,
- изработка на студии за еколошки мониторинг,
- студии за дејствието на елементите во траги на човековото здравје, водениот биоцикл и др.

Анализите за овие цели опфаќаат одредувања на содржините на главните елементи, како што се Ca, Mg, Na, K и други елементи присутни во концентрации од редот на mg/L и одредување на содржините на микроелементите присутни во концентрации од редот на µg/L.

Методите со кои би се изведувале анализи за оваа цел би требало пред се да се: едноставни, брзи и осетливи. Постојат повеќе методи кои се применуваат за изведување на овој тип на анализи (како на пример атомско апсорпциона спектроскопија, UV-VIS спектрофотометрија и др.), но ни една во целост не ги исполнува погоре спомнатите барања. Во поново време се повеќе како метода се применува атомско емисионата спектроскопија со индуктивно спрегната плазма, односно AES-ISP метода која ги исполнува поставените барања за анализи на водени примероци од различен вид.

AES-ISP се применува како метода за рутинско симултано мултиелементно одредување како на главните елементи така и на елементите во траги во примероци од подземните и површинските води, водите за пиење, отпадни води поради следните неколку карактеристики:

- добра осетливост ( ниски граници на детекција, кои се пониски од максимално дозволените концентрации, што впрочем може да се види и од направената компарција во табела 1 за некои елементи, а тоа

пак овозможува директни анализи без претходни концентрирани примероците);

- мултиелементно одредување (можат да се одредуваат повеќе елементи истовремено, како на пример, во нашите анализи се опфатени 16 елементи);

- времето потребно за една анализа е кратко (за илустрација, за една анализа која опфаќа одредување на содржините на 25 елементи потребно е приближно околу десет минути);

- голема линеарна динамичка област од концентрации и минимални матрични ефекти (можат да се одредуваат содржините на главните, споредните и елементите во траги истовремено со иста точност и прецизност како и кога би се одредувале во примероци каде се присутни само по еден елемент).

Осетливоста на методата е задоволителна за анализи на водите за пиење, подземните и површинските води за главните елементи, но за точно одредување на микроелементите потребно е примероците предходно да се концентрираат.

**Табела 1.** Споредба на максимално дозволените концентрации-МДК со граничните на детекција на AES-ISP

Елемент	МДК / mg · L <sup>-1</sup> за I и II класа	Аналит. линија λnm	Граници на детекција / mg · L <sup>-1</sup>
Ag	0,002	328,07	0,003
As	0,03	193,69	0,012
Al	1,5	396,15	0,004
Ba	1	455,40	0,00007
Ca	/	422,67	/
Cd	0,001	226,50	0,0025
Co	0,1	228,62	0,005
Cr	0,05	267,72	0,004
Cu	0,01	324,75	0,002
Fe	0,3	259,94	0,0015
K	/	766,49	0,010
Li	/	670,78	0,0006
Mg	/	279,55	0,0001
Mn	0,05	257,61	0,0003
Mo	0,5	313,26	0,006
Na	/	589,59	0,0015
Ni	0,05	231,60	0,006
P	/	213,62	0,0019
Pb	0,01	220,95	0,0014
Se	/	196,03	0,008
Sr	/	407,77	0,00002
Ti	0,1	334,94	0,0006
Zn	0,1	213,86	0,0009

## Применета методологија

### Земање на примероци

Во контекст на погоре спомнатото ние направивме обид да го проследиме квалитетот на термоминералната вода од геотермалниот систем “Здравеци” Кратовско.

За следењето на квалитетот на термоминералната вода од спомнатиот геотермален систем земени се примероци на вода од две дупнатини и тоа дупнатина ЗД-3 и дупнатина ЗД-7. Овие две дупнатини се наоѓаат во Туралевскиот кратер по течението на реката Повишница. Во дупнатината ЗД-3 која е издупчена недалеку од ЗД-1 (на околу 40 м.) на длабочина од 180.2 - 193.4 м., термалната вода има температура од 44.4° C, а на длабочина од 202.4-205.4 м. 50.8° C, додека крајната длабочина на дупнатината е 335 метри и температура на водата од 51° C. Дупнатината ЗД-7 е длабока 23 метри со температура на водата од 22° C.

Самото земање на примероците од водата е една од многу значајните операции, бидејќи во себе крие можност за голема грешка. Бидејќи аналитичките грешки подоцна можат да се откријат и да се исправат тоа не е случај со грешката направена при земањето на примерокот. Не треба да се изгуби од предвид дека термалната вода при излегувањето на површината навлегува во услови сосема различни одколку во оние кои предходно владееле-настанува издвојување на гасови (во прв ред CO<sub>2</sub>), оксидација на некои компоненти во растворот (на пример Fe<sup>++</sup> и Fe<sup>+++</sup>), промена на pH. Тие процеси доведуваат до оборување, во вид на талог, на многу компоненти што предизвикува промена на хемискиот состав на термалната вода. Отдаму при земањето на примероците мора да се настојува во земените примероци да се зачуваат во што поголема мерка примарните содржини на гасови и соли, како и при земањето на примероците да не дојде до некое онечистување со случајни примеси. За да се постигне сето ова, садовите во кои се земаат примероците мора да бидат сосема чисти и да е обезбедена потполна херметичност на нивното затворање.

### Инструмент

Содржините на испитуваните елементи ги одредивме со атомско емисионен спектрометар со индуктивно спрегната плазма, модел LIBERTY 110, кој е во кондициона состојба. Поважни информации за карактеристиките на моделот LIBERTY 110 се представени во табела 2.

Табела 2. Инструментални параметри за определување на Ag, As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Ti u Zn со AES-ISP

Воведување на примерок			
Распрскувач	V- groove		
Распрскувачка комора	Inert Sturman-Masters		
Перисталтичка пумпа	12 rollers, 1 turn/min increment		
Услови за програма			
Моќност на плазма	1,0 kW	Брзина на пумпа	25 rpm
Проток на Ag за плазма	15 L/min	Време за стабилизација	30 s
Проток на аксијален Ag	1,5 L/min	Време за промивање	30 s
Притисок на распрскувач	150 kPa	Време на задоцнување	30 s
Корекција на фон	Динамичка		

Услови за линија						
Ел.	Бранова должина/nm	Search window /nm	Време за интегр./s	Висина во плазма/ mm	Филтер	Ред на решетка
Ag	328,07	0,02	5	5	1	1
As	193,69	0,02	7	5	1	1
Al	396,15	0,02	5	5	7	1
Ba	455,40	0,02	3	15	7	1
Ca	422,67	0,02	3	15	7	1
Cd	226,50	0,007	5	5	1	3
Co	228,62	0,007	5	5	1	3
Cr	267,72	0,01	5	5	6	2
Cu	324,75	0,01	5	5	6	2
Fe	259,94	0,01	5	5	6	2
K	766,49	0,02	3	25	7	3
Li	670,78	0,02	5	15	7	1
Mg	279,55	0,01	3	15	7	1
Mn	257,61	0,01	5	5	6	2
Mo	313,26	0,01	5	5	6	2
Na	589,59	0,02	3	20	7	1
Ni	231,60	0,01	5	5	6	2
P	213,62	0,007	5	5	1	3
Pb	220,95	0,007	7	5	1	3
Se	196,03	0,02	7	5	1	1
Sr	407,77	0,02	3	5	7	1
Ti	334,94	0,02	5	5	6	1
Zn	213,86	0,007	5	5	1	3

### Калибрација

Хоризонтално дотерување на плазмата направивме со аспирирање на стандарден раствор на Cu со концентрација 5 mg/l на  $\lambda=324,754\text{nm}$ .

За калибрација користевме разредени мултиелементни калибрациони раствори во 2%  $\text{NH}_3$ . Калибрацијата ја изведуваме во две точки, на секој еден час. За приготвување на слепа проба како и за разредување на калибрационите раствори е користена истата киселина и редестилирана вода.

### Мерење

Во земените примероци ги одредивме симултано и без никакви претходни подготовки (концентрирања и одделувања) содржините на следните елементи: Ag, As, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Se, Sr, Ti и Zn. Работните услови за сите елементи се заеднички со исклучок на висината на набљудување во плазмата над идуктивната намотка. Инструментални параметри за определување на испитуваните аналити се претставени во табела 2.

### Резултати и дискусија

Познато е дека денес во светот при истражувањето на геотермалните води, широка примена имаат геохемиските испитувања. Овие испитувања се засновуваат на фактот дека топлиите води при нивната циркулација низ Земјината кора, раствараат некои карпи со кои доаѓаат во контакт. При тоа количините и пропорциите на растворените состојки директно се зависни од температурата на дадената средина. При движењето на таквата вода кон површината на теренот, нејзиниот хемиски состав битно не се менува, но може да се каже дека термалните води ја намалуваат својата температура во однос на температурата која владеела кога тие биле на големи далбочини.

**Табела 3. Содржина на главните и микроелементите во термалните води од геотермалниот систем Здравевци-Крайовско (во  $\text{mg/l}$ ), Ракиќ и др. (2002).**

Елементи	Содржина	Елементи	Содржина	Елементи	Содржина
Na	324.5	Fe	0.9	Hg	0.001
K	25.0	Al	0.04	Cr	0.01
Li	0.2	Cd	0.03	Se	0.002
Ca	320.0	As	0.001	Ba	0.002
Mg	25.0	Pb	0.005	U	0.2
Sr	6.6	Ni	0.005		

Термоминералните води од геотермалниот систем “Здравевци”, припаѓаат во категорија на натриум-калциум-хипокарбонатни.

сулфатно, сулфидни и ниско кисели јаглеродни хипертерми, што е видно и од процентуалното учество на поедините растворени компоненти во нив (изразени во  $\text{mg/l}$ ) табела 3.

Поради ваквиот состав, термоминералната вода од геотермалниот систем “Здравевци”, има баноолошки и лековити особини. И покрај тоа, таа денес со користи во ограничени количини, само како квалитетна вода за пиење (Добра Вода). Ваквиот вид на минерални води спаѓа во “вулкански води”, кои поради тоа се најбарани на Европскиот и Светскиот пазар на минерални води.

Геотермалните води од проучуваниот геотермален систем, содржат во себе, покрај останатото, околу 1/3 на зафатнината на чист  $\text{CO}_2$ . Неговата количина во истражната дупнатина ЗД-3, за изминатите десетина години на слободно истекување на геотермалната вода не е значајно изменета. Значајни количини на  $\text{CO}_2$  се забележани и во поплитките дупнатини со кои не се надупчени (отворени) хидротермалните флуиди. Настанувањето на големи количини на  $\text{CO}_2$  најверојатно е последица на есхалациите во завршните фази на терциерниот вулканизам.

Геотермалната вода од геотермалниот систем “Здравевци”, се одликува со зголемени содржини на сулфур и зголемени концентрации на поголем број на компоненти кои најверојатно се продукт на класичните хидротермални системи локализиран на поголеми длабочини.

Со нашите испитувања извршени во најново време, направен е обид да се следи хемискиот состав на термоминералната вода во месеците јули, август и септември со цел да се утврди присуството и варирањето во содржините на поедините елементи, како и да се направи споредба со резултатите добиени од предходните истражувања. Како што е предходно спомнато со нашите испитувања е опфатена само водата од дупнатините ЗД-3 и ЗД-7, добиените резултати се прикажани во табела 4.

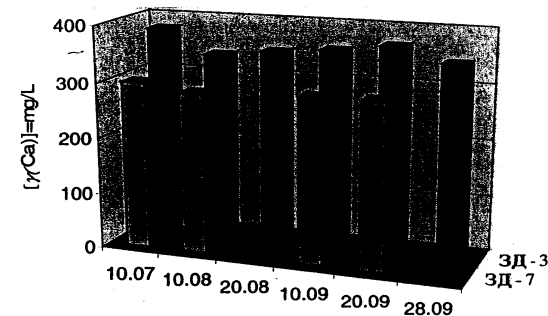
Од приложената табела 4 се гледа дека термоминералната вода од геотермалниот систем “Здравевци”, се одликува со зголемени концентрации на поголем број на компоненти кои најверојатно се продукт на класичните хидротермални системи, локализиран на поголеми длабочини.

Посебно внимание заслужуваат зголемените содржини на Li кои се движат во границите од  $0.3104\text{--}0.3458 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во водата од дупнатината ЗД-3 и  $0.2345\text{--}0.2419 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во водата од дупнатината ЗД-7. Исто така не е помало и значењето на зголемените содржини на Se кои се движат во границите до  $0.2141\text{--}0.2827 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во водата од дупнатината ЗД-3 и  $0.1433\text{--}0.2877 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во водата од дупнатината ЗД-7. За одбележување се и мошне високите содржини на Sr кои се движат во границите од  $4.799\text{--}$

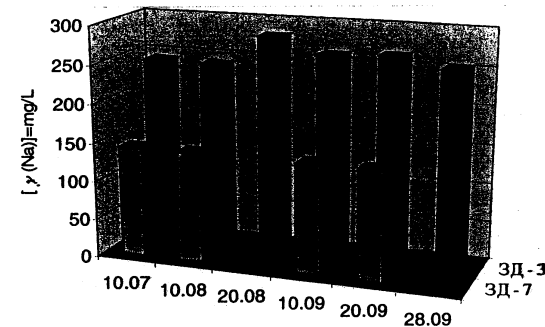
5.070  $mg \cdot L^{-1}$  во водата од ЗД-3 и од 3.898-4.194  $mg \cdot L^{-1}$  во водата од дупнатината ЗД-7.

Табела 4. Содржина на микроелементите во месеците јули, август и септември во термоминералната вода од дупнатините ЗД-3 и ЗД-7 (во  $mg \cdot L^{-1}$ )

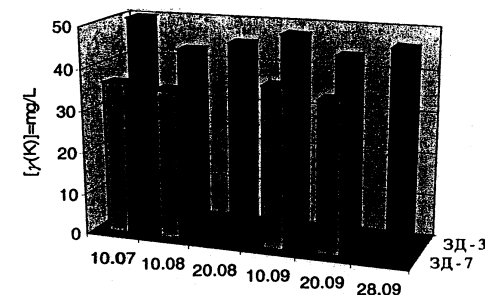
Елемент	Дата на земање на образец					
	10.07	10.08	20.08	10.09	20.09	28.09
Mo	ЗД-7	0,055		0,0494	0,0498	
	ЗД-3	0,0381	0,0462	0,0329	0,0200	0,0311
Al	ЗД-7	0,0202	0,0232	0,0353	0,0197	
	ЗД-3	0,026	0,023	0,0246	0,0232	0,0243
P	ЗД-7	0,0197	0,0169	0,0107	0,0128	
	ЗД-3	0,011	0,0078	0,0098	0,0065	0,0033
Zn	ЗД-7	0,0208	0,0143	0,0136	0,0144	
	ЗД-3	0,0105	0,0015	0,0046	0,0075	0,0075
Ba	ЗД-7	0,0139	0,0111	0,0113	0,0113	
	ЗД-3	0,0231	0,0204	0,0208	0,0206	0,0217
Ni	ЗД-7	0,0012	0,0018	0,0014	0,0011	
	ЗД-3	0,001	0,0032	0,0051	0,0086	0,002
Co	ЗД-7	0,003	0,001	0,001	0,0035	
	ЗД-3	0,0010	0,0015	0,0004	0,0015	0,0008
Cr	ЗД-7	0,003	0,0041	0,0023	0,0046	
	ЗД-3	0,004	0,0021	0,0041	0,0013	0,0033
Cu	ЗД-7	0,0121	0,0014	0,0099	0,0051	
	ЗД-3	0,0086	0,0033	0,005	0,0034	0,0077
Pb	ЗД-7	0,0121	0,0134	0,018	0,0295	
	ЗД-3	0,0087	0,0101	0,021	0,0122	0,0185
Ag	ЗД-7	0,0067	0,0061	0,0078	0,0054	
	ЗД-3	0,0082	0,0026	0,0031	0,0058	0,0042
Cd	ЗД-7	0,0003	0,0001	0,0002	0,0005	
	ЗД-3	0,001	0,0063	0,0027	0,001	0,0026
Ti	ЗД-7		0,0003	0,0006	0,0014	
	ЗД-3		0,0003	0,0003	0,0003	0,0013
	ЗД-7		<0,01	<0,01		<0,01



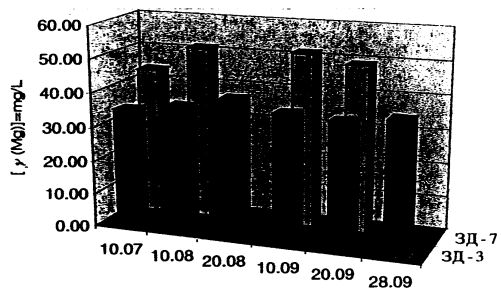
Сл. 1. Содржина на Ca во  $mg \cdot L^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот сием "Здравеци".



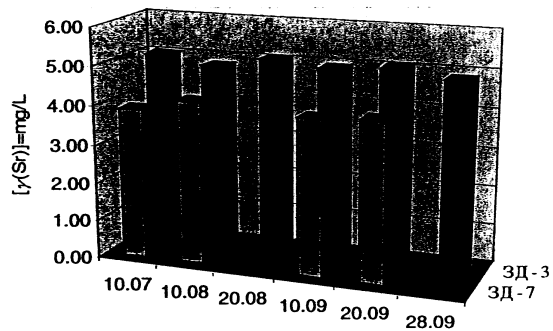
Сл. 2. Содржина на Na во  $mg \cdot L^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот сием "Здравеци".



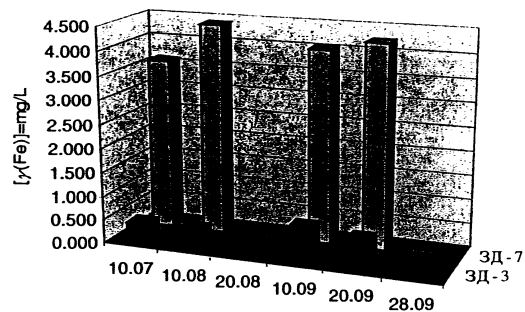
Сл. 3. Содржина на K во  $mg \cdot L^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот сием "Здравеци".



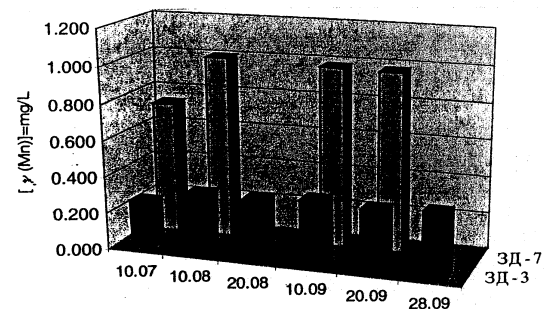
Сл. 4. Содржина на Mg во  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот ситиен "Здравец".



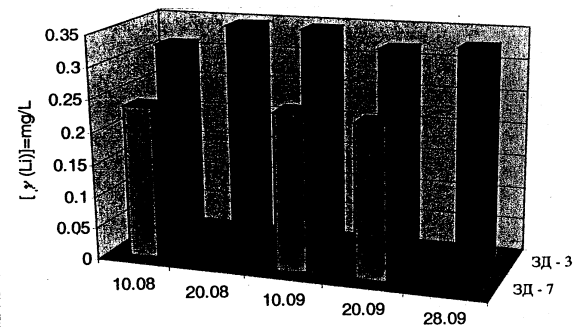
Сл. 5. Содржина на Sr во  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот ситиен "Здравец".



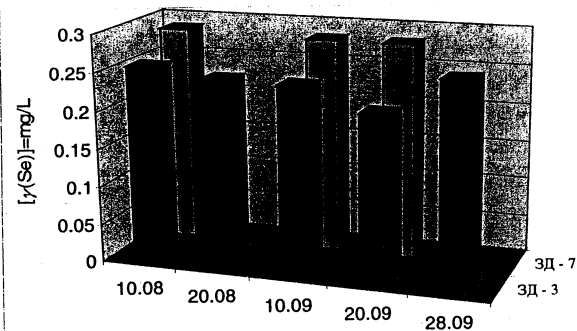
Сл. 6. Содржина на Fe во  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во термоминералната вода



Сл. 7. Содржина на Mn во  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот ситиен "Здравец".



Сл. 8. Содржина на Li во  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот ситиен "Здравец".



Сл. 9. Содржина на Se во  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  во термоминералната вода од геотермалниот ситиен "Здравец".

Добиените вредности за содржините на макроелементите, како и содржините на микроелементите, споредени во однос на содржините на истите елементи добиени со предходните истражувања можат да се забележат одредени мали отстапувања кои најверојатно се должат на методологијата на земањето на примероците како и методата со која се вршени испитувањата.

Содржините на елементите поголеми од  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  се дадени хистограмски (Сл. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 и 9), додека содржините на елементите помали од  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  се дадени во табела 4.

### Заклучок

Термоминералните води од геотермалниот систем "Здравевци", припаѓаат во категорија на натриум-калциум-хидрокарбонатни, сулфатно, сулфидни и ниско кисели јаглеродни хипертерми, што е видно и од процентуалното учество на поедините растворени компоненти во нив (изразени во  $\text{mg/l}$ ). Поради ваквиот состав, оваа термоминералната вода има банеолошки и лековити особини. Термоминералната вода од спомантиот геотермален систем, се одликува со зголемени концентрации на поголем број на компоненти кои најверојатно се продукт на класичните хидротермални системи, локализирани на поголеми длабочини. Посебно внимание заслужуваат зголемените содржини на Sr, Se и Li.

### Литература:

- Ракиќ, С., Ѓорѓевиќ, Н., Сиџолиќ, Н., 1995: Геотермална потенцијалност на Крајовско-Злетовската вулканска област. Геотермална енергија: состојба и перспективи во Република Македонија. МАНУ. Ед. К. Појовски.
- Ракиќ, С., Сиџолиќ, Н., 2002: Геотермален систем Здравевци-Крајовско. Можни шематизации во колекторот и зрејното шело и перспектива на истражување по длабина. Работилница со меѓународно учество.
- Stolic, N., 1997: Plutonites in the Kratovo-Zletovo Volcanic Area, Cause of Geophysical Anomalies. Magmatism, Metamorphism and Metallogeny of the Vardar zone end Serbo-Macedonian Massif. Dojran-Stip.
- Tran T., Nham, Analytical Methods, Varian, Publication No. 85100 938 00.
- Thompson M., Ramsey M. H., Pahlavanpour B., 1982, Analyst, 1300 – 1334.

### Мал број на влезни податоци - погрешна интерпретација? A small number of input data - wrong interpretation?

Јордан Живановиќ, Благица Панева  
Рударско-геолошки факултет, Штип  
zjordan@rgf.ukim.edu.mk, blagica@rgf.ukim.edu.mk

#### Апстракт

Во овој труд ќе биде презентираан еден од честите проблеми со кои се среќаваме при обработката на податоците. Мал број на податоци како и нерегуларна мрежа се само некои од појавите со кои се соочуваме при нивната обработка. За илустрација е земен еден дел од гравиметрискиот податок кои се однесуваат на пошироката околина на Струмичката котлина. Најравена е анализа на картите кои се на тој начин добиени со истоечкиот карти.

**Клучни зборови:** Струмичка котлина, обработка, филтри, аномалија, очи на биволат, гравиметрија

#### Abstract

This paper presents one of the common problems that occur during data processing. A small number of data and irregular grid are some of the phenomena. Part of the gravimetric data related to the wider vicinity of the Strumica valley are given as illustration. Analysis of maps obtained in this manner has been made.

**Key words:** Strumica valley, data proceeding, filter's, anomaly, eyes of buffalo, gravimetry

#### Вовед

Од податоците кои се однесуваат на гравиметриското поле за територијата на Македонија земено е едно подмножество од нив на следниот начин. Претпоставениот истражен терен е со правоаголен облик со димензии  $60 \times 40 \text{ km}$  и е ограничен преку координатите  $x$  и  $y$  со релациите:

$$7600 \leq x \leq 7660$$

$$4580 \leq y \leq 4620$$

Вредностите се дадени во WGS84 системот и се во километри (Сл.1). За овој терен постојат 105 вредности кои се распределени во квадратна мрежа од облик  $5 \times 5 \text{ km}$ . Точниот број на податоци треба да биде 117, но како теренот зафаќа и дел од соседната Грција за кој немаме податоци, тој се сведува на бројката од 105.

Податоците се процесирани на потполно ист начин како и за картата на Бугеови аномали за целата територија на Македонија (Сл. 2).

Најпрво е применет Ханнинггов филтер со 7 точки кој е најсоодветен за почетно филтрирање. Резултатот е претставен на сл 3. Паралелно со неа е приложена и карта на Бугеовите аномалии која е дел од картата од слика 2.