Iron in thermal waters in Bulgaria – state and problems

Mila Trayanova¹, Radostina Atanassova¹, Vladimir Hristov¹, Aleksey Benderev¹

¹Geological Institute, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria;
e-mail: milatr@abv.bg, radi@geology.bas.bg, vhh_gi@abv.bg, alekseybenderev@yahoo.com

Желязо в термалните води в България - състояние и проблеми

Мила Траянова, Радостина Атанасова, Владимир Христов, Алексей Бендерев

Trayanova, M., R. Atanassova, V. Hristov, A. Benderev. 2019. Iron in thermal waters in Bulgaria-state and problems. *Engineering Geology and Hydrogeology*, 33, 41–50.

Abstract. The chemical composition of thermal waters has an important role in their use as a shallow geothermal source. One of the chemical components that may have a negative impact is iron. Its presence in the water can lead to both chemical and biocorrosion, as well as filling of the wells and facilities associated with the use of thermal waters. The aim of the study is to characterize the iron content and its present forms in thermal waters in Bulgaria. More than 250 samples of water sources revealing thermal waters are summarized and analyzed. In most cases iron concentrations are between 0.01 and 0.05 mg/l and in only 10% – it is above 0.1 mg/l. The forms of iron found in the water, the mineral phases, which can be formed, as well as their changes that occur with decreasing of temperature and increasing of the oxidation-reduction potential of the waters, are determined. It makes possible to predict the occurrence of undesirable processes (scaling and/or corrosion) for their exploitation after reaching the surface.

Keywords: thermal waters, hydrochemistry, iron, saturation index.

Резюме. Химичният състав на термалните води има важна роля при използването им като геотермален източник. Един от химичните компоненти, който може да има отрицателно въздействие, е желязото. Присъствието му във водата може да доведе както до химическа и биокорозия, така и до запълване на кладенците и съоръженията, свързани с използването на термални води. Целта на изследването е да се характеризира съдържанието на желязо и присъствието му в термалните води в България. Обобщени и анализирани са над 250 проби от водоизточници, разкриващи термални води. В повечето случаи концентрациите на желязо са между 0,01 и 0,05 mg/l, а само в 10% – над 0,1 mg/l. Определени са формите на желязо, намиращи се във водата, минералните фази, които могат да се образуват, както и промените, които настъпват при понижаване на температурата и увеличаване на окислително-редукционния потенциал на водите. Това дава възможност да се предвиди появата на нежелани процеси (отлагане на вещество и/или корозия) при тяхната експлоатация след достигане на повърхността.

Ключови думи: термални води, хидрохимия, желязо, индекс на насищане.

Разпространение, характеристика и използване на термалните води в България

Термалните води имат широко разпространение на територията на България и се използват от дълбока древност. Тяхното разпространение, хидрогеоложките им особености, химичен състав, топлинни характеристики и използване са били обект на многобройни изследвания, като по-важни от тях, в регионален аспект, са публикувани от Azmanov (1940), Kusitaseva, Melamed (1958), Shterev (1964, 1970), Petrov et al., (1970), Marinov et al., (1971), Velinov, Bojadgieva (1981), Vladeva, Kostadnov (1996), Pentcheva et al. (1997), Bojadgieva, Gasharov (2001), Bojadgieva et al. (2015), Benderev et al. (2016) и други. На територията на България се отделят две основни зони с коренно различни условия за формиране на термални води. Северната зона, която съвпада изцяло с разпространението на Мизийската платформа в страната, представлява голям артезиански басейн, наречен Северобългарски (Yovchev, Rijova, 1962). Термалните води имат широко площно разпространение и са формирани в няколко етажно разположени водоносни хоризонти, като с тяхното затъване в дълбочина съществено се увеличава температурата на водата и минерализацията ѝ. В тази част на страната те се разкриват и експлоатират чрез сравнително дълбоки сондажи. В Южна България са разпространени термални води, привързани към пукнатинни хидротермални системи. Преобладаващ тип води са акратотермите, които се характеризират с локални проявления, привързани към разломни нарушения. Термалните води се дренират чрез естествени извори или се разкриват със сондажи.

В България тези води не се използват пълноценно. Само около 30% от наличните ресурси се използват за различни цели.

Исходни данни и методика на изследване

Основният обект на изследване са термалните води, формирани в хидротермалните пукнатинни системи в Южна България. Използвани са две бази данни за химичния състав на водоизточници. Първата от тях включва данни от проведени теренни и лабораторни изследвания на голям брой физико-химични и химични показатели на 143 водоизточника (Pentcheva et al., 1997). На мястото на появата на термалните води на повърхността са определени температурата, рН, електропроводността, окислително-редукционният потенциал, съдържанието на кислород. В лабораторни условия са анализирани около 70 показателя, характеризиращи химичния състав на водите. Втората база данни съдържа непубликувани резултати от анализи, обобщени от Научен център по физикално лечение и рехабилитация (Scientific Center for Physical Treatment and Rehabilitation, SCFTR), в чиито задължения е влизало изследване и контрол на химичния състав на термални и минерални води в България. В базата данни има информация за 166 водоизточника, с определени 35 параметъра. Недостатък на тази база данни е, че в нея отсъства информация за окислително-редукционен потенциал. Общо, информация за съдържание на желязо има за 237 водоизточника с термални и минерални води, привързани към пукнатинни хидротермални системи, като данни за 52 от тях присъстват и в двете бази данни.

След преглед на наличната информацията се направи анализ на съдържанията на желязо в термалните води, потърсена е връзка между различни фактори, влияещи върху присъствието на желязо, като водовместващи скали и термодинамични условия. Използвана е Eh-pH диаграма, съставена на основата на база данни „thermo.dat“ на Lawrence Livermore National Laboratory, използвана за софтуера Geochemist's Workbench written by C.M. Bethke, Illinois University. (Atlas of Eh-pH diagrams, 2005).

С помощта на VISUAL MINTEQ, който е безплатен софтуер за хидрохимично моделиране, поддържан от Jon Petter Gustafsson at KTH, Sweden (<http://hem.bredband.net/b108693/>), са определени формите, в които се намира желязото в разтворите. За установяване на различните минерални фази, съдържащи желязо, които е възможно да бъдат отлагани, се приложи определянето на „Saturation index“ (SI), който най-добре е дефиниран от Garrels, Christ (1965). Направени са прогнозни моделни изследвания за ролята на геохимични бариери (в смисъла на Перельман (Perelman, 1989)). Geochemistry, които се формират в зоните на поява на термалната вода на повърхността или при постъпване при ползвателя, където рязко намаляват температурата и окислително-възстановителният потенциал, като са възможни и промени на pH.

Съдържание на желязо в термалните води

След преглед на концентрациите на желязо в термалните води, въведени в двете бази данни, се установи, че те се изменят в границите 0,002 до 4,85 mg/l (фиг. 1). Преобладаващи са сравнително ниските съдържания на желязо – под 0,05mg/l за водите от 189 водоизточника (73% от общия брой), в границите от 0,05 до 0,1 mg/l са 36 водоизточника (14%), а над 0,1 mg/l са 22 водоизточника (9%) (табл. 1).

Основните причини за присъствие на желязо в термалните води са условията, при които те се формират – в обсега на разломни нарушения, пресичащи различни по генезис, химичен и минерален състав скали, сравнително дълбоко залягащи под земната повърхност, при висока температура и отсъствие на кислород. При преглед на водоизточниците с най-високи съдържания на желязо не се установяват закономерности, свързани със спецификата на водовместващите скали (табл. 1). Водещи фактори остават съчетанието на термодинамичните условия – главно pH, окислително-редукционен потенциал и температура.

Фиг. 1. Съдържание на желязо във водоизточници от находища в пукнатинни хидротермални системи: 1 – над 0,1 mg/l; 2 – от 0,05 до 0,1 mg/l; 3 – под 0,05 mg/l

Fig. 1. Iron content in thermal water sources in fractured hydrothermal systems: 1 – above 0.1 mg/l; 2 – from 0.05 to 0.1 mg/l; 3 – below 0.05 mg/l

Таблица 1. Геоложки и хидрохимични особености на водоизточници със съдържание на желязо над 0,1 mg/l (номерата съвпадат с тези на фиг. 1)

Table 1. Geological and hydrochemical characteristics of water sources with iron content exceeding 0.1 mg/l

No	Locality	Hostrock	Temp., °C	pH	Eh, mV	TDS, mg/l	Fe, mg/l
1	Ravno Pole	sand	51,0	7,69	-0,029	673	0,12
2	Nevestino	diorite	17,0	9,70	0,229	690	0,15
3	Dupnitsa	diorite	14,5	9,65		216	0,13
4	Sapareva banya	gneissgranite	98	9,3		650	0,11
5	Stob	sands	24,5	8,23	0,028	555	0,26
6	Simitli	gneiss	47	8,98		595	0,18
7	Rupite	gneiss	71	6,81		1837	0,18
8	Marikos-tinovo	gneiss	63	7,6		1005	0,44
9	Hotovo	sand	40	9,2		460	0,12
10	Dobrinishte	granite	40,0	9,19		292	0,13
11	Dobrinishte	granite	33,0	9,17		307	0,11
12	Yakoruda	granite	34,0	8,29		626	0,15
13	Dolna Bania	gneiss	62,5	9,10		604	0,16
14	Kostenetz	granite	46,0	8,85		298	0,37
15	Malko Belovo	marble	23,5	7,6		470	0,44
16	Draginovo	gneiss,	91,0	7,99	-0,196	680	0,2
17	Beden	gneiss	73,0	6,76	0,059	1747	0,46
18	Naretchen	gneiss	30,0	7,60		1546	0,18
19	Erma Reka	marble	63,5	8,05		794	0,82
20	Haskovski Bani	rhyolite	54,0	7,50		1522	0,72
21	Merichleri	latite	42,0	7,10		4799	0,46
22	Slivenski Bani	limeston	40,5	6,70		1923	4,85

С най-високо съдържание на желязо е водата от Сливенски минерални бани – 4,85 mg/l, превишаваща с повече от 10 пъти всички останали водоизточници. Установява се, че това е водата с най-ниската стойност на pH – 6,7 от всички останали водоизточници, които се характеризират със слабо алкален до алкален характер.

При нанасяне на водоизточници, за които има необходимата информация (Pentcheva et al., 1997), върху Eh-pH диаграма (фиг. 2), съставена на основата на база данни на LLNL, (Atlas of Eh-pH diagrams, 2005), се установява, че ниските стойности на желязо в термалните води се дължи на това, че в зоната на формирането им преобладава желязо в твърда фаза – като хематит. Термалните води с по-високи съдържания на желязо са около разделителната линия между хематит и желязо от втора валентност (което е в разтворено състояние). Така всяка промяна в термодинамичните условия води до промени на валентността на желязото и съответно неговото преминаване в разтвор или утаяване.

Фиг. 2. Eh-pH диаграма по база данни на LLNL (Atlas of Eh-pH diagrams, 2005), с нанесени водоизточници на термални води: 1 – зони на преобладаване на Fe^{2+} ; 2 – присъствие както на Fe^{2+} , така и на Fe^{3+} ; 3 – зони с преобладаване на Fe^{3+} ; 4 – водоизточници с $\text{Fe} < 0,05 \text{ mg/l}$; 5 – водоизточници с $\text{Fe} 0,05 \div 0,1$; 6 – водоизточници с $\text{Fe} > 0,1 \text{ mg/l}$

Fig. 2. Eh-pH diagram based on the LLNL database (Atlas of Eh-pH diagrams, 2005), with applied thermal water sources: 1 – Fe^{2+} dominance zones; 2 – presence of both Fe^{2+} and Fe^{3+} ; 3 – Fe^{3+} dominance zones; 4 – water sources with $\text{Fe} < 0.05 \text{ mg/l}$; 5 – water sources with $\text{Fe} 0.05 \div 0.1$; 6 – water sources with $\text{Fe} > 0.1 \text{ mg/l}$

Дискусия

Експлоатацията, както и естественото изтичане на повърхността на термалните води, е свързана със съществена промяна на условията, влияещи върху техния състав. На първо място тяхната температура значително намалява. Контактът с кислород от въздуха на повърхността води до промяна на окислително-редукционния потенциал, а преминаването на въглеродния диоксид от тях към атмосферата или обратно – до промени в pH. По отношение на желязото това съществено влияе на валентността, в която то се намира във водата и съответно на неговите миграционни форми, и възможности на разтваряне и отлагане на различни минерални фази. Анализът на данните за водоизточниците, които са с относително по-високи съдържания на желязо, показва, че при тях преминаването на желязо от Fe^{2+} във Fe^{3+} или обратно е много вероятен процес. Поради това, че в наличните бази данни е определяно общото съдържание на желязо, използвайки софтуера VISUAL MINTEQ, са дефинирани формите както, ако във водата присъства само Fe^{2+} , така и Fe^{3+} (фиг. 3).

Получените резултати за формите, в които присъства само Fe^{2+} , показват, че в повечето от разглежданите водоизточници желязото е като самостоятелен йон, с изключение на най-горещата вода – Драгиново (№ 16), където най-много е FeOH^+ . Основните форми при Fe^{3+} са Fe(OH)_2^+ и Fe(OH)_4^- , като съотношението между тях се изменя в широки граници за различните водоизточници.

Фиг. 3. Форми на съдържание на желязо в избрани водоизточници с термални води (номерата съответстват на табл. 1): а) форми на желязо Fe^{2+} ; б) форми на желязо Fe^{3+}
 Fig. 3. Forms of iron content in selected thermal water sources (numbers correspond to Table 1): a) forms of Fe^{2+} ; b) forms of Fe^{3+}

За оценка вероятността за отлагане или разтваряне на желязосъдържащи минерални фази е определен индексът на насищане за представителна извадка от термалните водоизточници. В нея са включени както води с по-високи, така и с по-ниски съдържания на желязо, с различни стойности на температура, рН, окислително-редукционен потенциал. Независимо от това, получените резултати показват, че за всички разглеждани водоизточници има вероятност за отлагане или разтваряне на едни и същи минерални фази (фиг. 4). Единствено за $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ водите в отделните източници варират от ненаситени до наситени. Най-високи са индексите на насищане за хематит и магнезиферит, но има вероятности за отлагане и на други минерални фази.

Фиг.4. Диапазон на изменение на индекса на насищане (SI) за желязо-съдържащи минерални фази в избрани водоизточници на термални води
 Fig. 4. Range of variation of the saturation index (SI) for iron-containing mineral phases in selected thermal water sources

За да се определи как различни фактори влияят върху индекса на насищане, са направени симулации на изменение на температура, окислително-редукционен потенциал и рН за избрани водоизточници. Като интересен пример е посочено термалното находище „Рупите“ (No 7 на фиг. 1 и табл. 1). То е разположено в Югозападна България. Водите са формирани във вулканогенната хидротермална

система и се характеризират като въглекисели, със слабо кисела реакция (pH при определянията на място 6,7–6,8; при лабораторните измервания е 7,0–7,6, вследствие отделяне на CO_2) хидрокарбонатни, натриеви, флуорни и силициеви с минерализация от 1,9–2 до 2,5 g/l (Petrov, 1960; Petrov et al., 1970; Pentcheva et al., 1997). Изследваният водоизточник е с дълбочина 500 m, като водата излиза на самоизлив. При изтичането ѝ на повърхността се осъществяват интензивни процеси на отлагане на вещество, главно на карбонатни минерали и желязни хидроокиси (фиг. 5).

Фиг. 5. Отложения в зоната на изливане на повърхността на термалната вода от находище „Рупите“
Fig. 5. Mineral phases in the area of outflow of water from the Rupite thermal field

При направените симулации се установи, че влияние оказва понижението на температурата. За някои от минералните фази това се отразява на нарастване на стойността на индекса на насищане, а за други – на намаляване, но като цяло за повечето от минералните фази тези промени са несъществени в сравнение със стойностите на индексите на насищане и водите остават съответно наситени или ненаситени (фиг. 6a). Намаляването на температурата оказва по-съществено влияние върху минералните фази, за които индексът на насищане е по-близък до равновесните стойности (фиг. 6b). Така например за $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, след спад на температурата под 15°C , водният разтвор преминава от наситен в ненаситен (фиг. 6). За сидерита, при намаляване на температурата под 50°C водите от ненаситени се приближават до равновесно състояние.

При промяната на pH само за няколко от минералните фази се установява преминаването от наситено в ненаситено състояние или обратно (фиг. 7). В случая с находище Рупите, вследствие отделяне на CO_2 от водата, pH нараства, което увеличава стойностите на индекса на насищане за сидерита и на $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ и водата преминава от ненаситена в равновесна до слабонаситена, т.е. увеличава се вероятността от отлагане. Обратно, при стренгита ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), с увеличаване на pH водите стават ненаситени.

При задаване на различни стойности на Eh промените на индексите на насищане за различните минерални фази са несъществени. По-важният ефект е, че вследствие на контакт на водата, при изтичането ѝ на повърхността, става

промяна на валентността на желязото и се променят формите, в които то се намира във водата. Това се отразява и на различните минерални фази, свързани с Fe^{2+} и Fe^{3+} . Установява се, че независимо в каква валентност е желязото, винаги присъстват минерални фази, които са в пренаситено състояние.

Фиг. 6. Промяна на стойностите на индекса на насищане при понижаване на температурата: а) минерални фази с незначителна промяна; б) минерални фази, при които температурата оказва по-съществено влияние
Fig. 6. Changes of saturation index values with decreasing of temperature: a) mineral phases with insignificant change; b) mineral phases with more significant effect of temperature changes

Фиг.7. Промяна на стойностите на индекса на насищане при изменение на pH
Fig. 7. Changes of saturation index values with variations of pH

Изводи

Анализът на данните за химичния състав на водите в пукнатинните хидротермални системи в България показва, че те съдържат желязо със сравнително ниски концентрации. Това се дължи на факта, че тези води се отнасят главно към акратотермите, които се характеризират с по-ниско съдържание на разтворени вещества. Не се установява никаква съществена връзка между вмествашите скали и желязото във водите. При нанасяне на водоизточници върху Eh-pH диаграма се установява, че термалните води с по-високо съдържание на желязо попадат около разделителната линия между формите на желязо от втора и трета валентност. Водоизточниците, в които присъства Fe^{2+} , то преобладава като самостоятелен йон. Основните форми при Fe^{3+} са $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, като съотношението между тях се изменя в широки граници за различните водоизточници.

Определени са индексите на насищане за представителна извадка от термалните водоизточници. Получените резултати показват, че за всички водоизточници има вероятност за отлагане или разтваряне на едни и същи минерални фази. Единствено по отношение на $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ водите в отделните водоизточници варират от ненаситени до наситени. Затова, за да се установи

как влияе промяната на условията при изтичане на водите на повърхността или при експлоатация е направена симулация на промени на температура, рН и Eh на водите на един водоизточник – артезиански сондаж от находище „Рупите“. Установява се, че намаляването на температурата, рН и окислително редукиционния потенциал не водят до значителни промени в посока на протичане на вероятни процеси на отлагане и разтваряне на повечето от минералните фази, с изключение на малка част от тях – главно $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$ сидерит и други. По-важно значение има промяната на валентността на желязото, което води до съществена промяна на различни форми и минерални фази, характерни съответно за Fe^+ и Fe^{3+} . Това пряко влияе върху вероятността за отлагане на желязо-съдържащи минерали, както и корозия на железни тръби и съоръжения.

Благодарности

Проведените изследвания са извършени по дог. 01/13 от 5 октомври 2017 г. на ФНИ по двустранно сътрудничество България – Австрия за изпълнение на проект „Отлагане на минерали и корозия в хидрогеотермални станции и сондажи в Австрия и България – сравнение“.

Литература

References

- Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic database.* 2005. Geological Survey of Japan, Open File Report No 419, 285 p.
- Azmanov, A. 1940. *Bulgarian mineral springs*. State printing, MTPT, Natural resources department, 260 p. (in Bulgarian).
- Benderev, A., V. Hristov, K. Bojadgieva, B. Mihailova. 2016. Thermal waters in Bulgaria. In: *Mineral and thermal waters of south eastern Europe* (ed. P. Papic). Springer, series Environmental Earth Sciences, 47–64.
- Bojadgieva, K., S. Gasharov. 2001. *Geothermal Catalogue of Bulgaria*. Gorex Press, Sofia, 168 p. (in Bulgarian, with English Abstract).
- Bojadgieva, K., H. Hristov, A. Berova-Andonova, A. Benderev, V. Hristov. 2015. Geothermal Update for Bulgaria (2010-2014). In: *Proceeding, WGC 2015*, Melbourne, 19-25 April, Australia, 10 p. <https://pangea.stanford.edu/ERE/db/WGC/papers/WGC/2015/01018.pdf>
- Garrels, R., L. Christ. 1965. *Solution, minerals and equilibria*. Harper and Row, 450 p.
- Kaya, T., P. Hoshan. 2005. Corrosion and Material Selection for Geothermal Systems. In: *Proceedings World Geothermal Congress 2005*, Antalya, Turkey, 24-29 April 2005, 5 p. <https://www.geothermal-energy.org/pdf/IGAstandard/WGC/2005/2039.pdf>
- Kusitaseva, V., Y. Melamed. 1958. *Composition of Bulgarian mineral waters*. J. Medicine and Sports, 280 p. (in Bulgarian).
- Lund, J.W., G. Culver, P.J. Lienau. 1990. *Groundwater Characteristics and Corrosion Problems Associated with use of Geothermal Water in Klamath Falls, Oregon*, Geo-Heat Utilization enter, Oregon Institute of Technology Notes, 16 p.
- Marinov, V, K. Shterev, V. Malinovska, D. Karakolev, Ch. Milanov, T. Karageorgiev, I. Angelov. 1971. *Atlas, Recreation regioning of P R Bulgaria*, GUGK, 134 p.
- Mundhenka, N., P. Huttenlocher, B. Sanjuanc, T. Kohla, H. Stegera, R. Zornb. 2013. Corrosion and scaling as interrelated phenomena in an operating geothermal power plant. *Corrosion Science*, 70, 17–28.
- Pentcheva, E., L. Van'tdack, E. Veldeman, V. Hristov, R. Gijbels. 1997. *Hydrogeochemical characteristics of geothermal systems in South Bulgaria*.

- Universiteit Antwerpen (UIA), Belgium, 121 p.
- Perelman, A. 1989. *Geochemistry*. Vishaya shkola, Moskow, 528 p.(in Russian).
- Petrov, P., S. Martinov, K. Limonadov, Y. Straka. 1970. *Hydrogeological investigations of mineral waters in Bulgaria*, PH Technika, 196 p. (in Bulgarian).
- Petrov, P. 1960. Geological and hydrogeological observations around the extinct Kozhuh volcano in southwestern Bulgaria. – *Bull. Geol. Inst., Ser. Stratigr. and Tect.*, 1; 295–318 (in Bulgarian).
- Shterev, K. 1964. *Mineral waters in Bulgaria*. Nauka i izkustvo, Sofia, 172 p. (in Bulgarian).
- Trayanova, M., R. Atanassova, E. Haslinger, O. Plank, S. Wihlidal, A. Benderev. 2017. Probability of solid phase formation from the thermal water in the region of Velingrad. *Geologica Balcanica*, 46, 2, 135–141.
- Trayanova, M., V. Hristov, R. Atanassova, E. Haslinger, O. Plank, S. Wihlidal, A. Benderev. 2018. Potential of corrosion and/or deposition of solid phases in the thermal waters in the region of Sofia Valley, Bulgaria, depending on their chemical composition. *Bulgarian Chemical Communications*, 50, Special Issue G, 28–33.
- Velinov, T., K. Bojadgieva. 1981. *Geothermal investigations in Bulgaria*. Technika, 154 p. (in Bulgarian).
- Vladeva, L., D. Kostadinov (eds.). 1996. *Bulgarian potable mineral waters – composition, characteristics, assessment and health – prophylactic options*. “Kontrast”, Part I. M-8-M, 175 p. (in Bulgarian).
- Vladeva, L., D. Krasteva, Y. Yordanov, D. Kostadinov. 2000. *Reference book for Bulgarian mineral waters*. Nauka i tehnika, 225 p. (in Bulgarian).
- Yovchev, R., V. Rijova. 1962. *Groudwaters in Northern Bulgaria*. 222 p. (in Russian).

Постъпила: 15.07.2019

Приема: 13.09.2019

Received: 15 July 2019

Accepted: 13 September 2019