

STANKO MIHOLIĆ

RADIO AKTIVNE VODE IZ SEDIMENATA

S 1 topografskom kartom

Ispitivanja provedena posljednjih godina i kod nas i u inozemstvu pokazala su, da se jako radioaktivne vode ne javljaju samo u granitnim područjima, kako se to u početku mislilo, već da izviri i iz sedimenata. Pri tom se ukazuje zanimljiva pojava, da su naročito vode, koje izviri iz sedimenata nastalih u karbonu i kredi, prosječno jače radioaktivne od voda, koje prolaze kroz sedimente iz drugih geoloških perioda. U tom pogledu imademo jednu paralelu u nalazištima kamenog ugljena, koja su također najčešća u karbonu i kredi (Osborn 1930, str. 155; Bateman 1951, str. 172), pa u nalazištima petroleja, gdje su najveće poznate svjetske rezerve na Srednjem Istoku (71% svih zaliha) vjerojatno sadržane ili potječu iz krednih slojeva (Lees 1950 i Guzmán 1956). Ima pak indicija, koje govore za to, da bi radioaktivitet crnih škriljavaca mogao biti faktor u stvaranju petroleja. Bateman (1951, str. 175) veli: »Morska organska tvar, koja je možda izvor petroleju, te radioaktivni minerali urana, istaloženi su u istim slojevima«. Iste periode igraju znatnu ulogu i u evoluciji flore i faune i predstavljaju početak jednog novog razdoblja (Osborn 1930) možda također u vezi sa radioaktivitetom, koji je povećao broj mutacija i koji je u tim periodama u biosferi došao jače do izražaja.

Određivanje radioaktiviteta u mineralnim vodama u Jugoslaviji (Miholić 1952, 1958) pokazala su, da je prosječni radioaktivitet od 107 ispitanih voda bio: iz karbonskih slojeva $13,79 \text{ MJ} = 4,994 \text{ nC/l}$, trijasa $1,630 \text{ MJ} = 0,590 \text{ nC/l}$, jure $1,798 \text{ MJ} = 0,651 \text{ nC/l}$, krede $49,11 \text{ MJ} = 17,78 \text{ nC/l}$, eocena $1,232 \text{ MJ} = 0,4459 \text{ nC/l}$, oligocena $0,6397 \text{ MJ} = 0,2316 \text{ nC/l}$ i miocena $0,077 \text{ MJ} = 0,028 \text{ nC/l}$. Najjače radioaktivno poznato vrelo u *Istarskim toplicama* sa $600,2 \text{ MJ} = 218,5 \text{ nC/l}$ izvire iz krede (Miholić 1959). U Francuskoj našla je Muchemblé (1943, 1952), da sve radioaktivne vode u sjevernoj Francuskoj (srednja vrijednost od 12 vrela: $12,45 \text{ MJ} = 4,506 \text{ nC/l}$) izviri iz karbonskih sedimenata, dok najjače poznata francuska radioaktivna voda (*La Bourboule* u srednjoj Francuskoj sa $436 \text{ MJ} = 159 \text{ nC/l}$) izvire iz karbonskog granita (Abrard 1948, str. 141). Guigüe (1950, 1952) odre-

dila je radioaktivitet većeg broja (112) alžirskih mineralnih voda. Prema starosti slojeva, iz kojih te vode izvire, dobivamo ovaj prosjek: vode iz trijasa $1.74 \text{ MJ} = 0.634 \text{ nC/l}$, iz jure $0.578 \text{ MJ} = 0.209 \text{ nC/l}$, iz krede $22.8 \text{ MJ} = 8.26 \text{ nC/l}$, i iz miocena $3.53 \text{ MJ} = 1.28 \text{ nC/l}$. Najjače radioaktivne vode i ovdje izvire iz krede: *Hammam Bou-Hanifa* $133.4 \text{ MJ} = 48.54 \text{ nC/l}$, *Hammam Guergour* $61.81 \text{ MJ} = 22.50 \text{ nC/l}$, *Hammam Bou-Hadjar* $66.59 \text{ MJ} = 24.24 \text{ nC/l}$ i *Hammam Meskoutine* $41.62 \text{ MJ} = 11.15 \text{ nC/l}$.

Osim toga pokazalo se, da u jednom te istom području neka vrela mogu pokazivati znatno veći radioaktivitet od ostalih. To se može tumačiti sekundarnom akumulacijom radioaktivnih tvari (u prvom redu urana i radija) u sedimentima, koji se talože iz mineralnih voda (Miholić 1958). Voda, koja protiče kroz takve sedimente (vapnena sedra, oker ili crni mulj) uz radon, koji je donijela iz dubine, otapa i radon, koji se stalno oslobađa iz tih sedimenta.

Bušenja izvršena u proljeću 1958. na prijedlog i pod vodstvom Prof. J. Baća u području mineralnih voda u Fojnici, te izvora ugljikovog dioksida u Klokotima, unijela su novo svijetlo u ove odnose i potvrdila predašnja opažanja.

U Fojnici (Miholić 1956) izvire termalna voda iz rasjeda u smjeru NNE-SSW. Jedan dio vode protiče debele (15–30 m) naslage vapnene sedre, koja se kroz stoljeća istaložila iz vode. Prolazom kroz sedru obogaćuje se voda radonom, pa je prošavši naslage sedre dala najjače radioaktivnu vodu u Bosni ($48.96 \text{ MJ} = 17.82 \text{ nC/l}$). Kako se međutim na terasi od sedre nalazi staro naselje (selo Banja) dolazilo je kroz poroznu sedru do zagađivanja termalne vode. Da se spriječi to zagađivanje, a ujedno da se dobije više i toplije vode, izbušene su dvije bušotine (I A i III). Prva je, prošav kroz sloj gline od 5.50–24.00 m, prolazila kroz rastrošeni škrljavac, da onda uđe u vapnenac, koji možda pripada permu, ali nije isključeno, da je trijadički (Katzner 1924, 1925), u kojem je i završila na 93.50 metru. Bušenje pokazalo je nešto drugačije odnose u dubini, nego je to Katzner (1925, str. 315) prikazao na svom profilu. Kristalinitet vapnenca prema dubini raste, pa se na koncu javlja kao bijeli mramor. Jedan razlog, zašto je Katzner kristalinične vapnenice i dolomite bosanskog rudogorja smatrao mladopaleozojskim leži možda u okolnosti, što je pretpostavljao postojanje uglavnom samo jednog magmatskog ciklusa i to vjerojatno u gornjem permu. Pokazalo se međutim, da ima i mlađih znatnih eruptivnih pojava (Polić 1951, Barić 1953, Marić 1954, Majer & Jurković 1957). Radi toga bi vapnenci i dolomiti, koji pokazuju dosta znatan kristalinitet, a koje nalazimo oko Fojnice, lako mogli biti trijadički (Pülgner 1941). Ovdje bi dakle karbonski škrljavci lokalno ležali na trijadičkim vapnencima. Tome bi odgovarao i radioaktivitet voda, koje iz tih vapnenaca izvire.

Dok je prije bušenja termalna voda izvirala iz karbonskog škrljavca i bila radioaktivna ($9.900 \text{ MJ} = 3.604 \text{ nC/l}$), voda iz bušotine, koja je zacijevljena do vapnenca pokazuje vrlo mali radioaktivitet ($0.3341 \text{ MJ} = 3.604 \text{ nC/l}$). Naprotiv je količina vode znatno porasla

(na 22 l/sek.), a nešto se digla i temperatura (sa 29.3° na 30.8° C). Bušotina III prošla je najprije sloj sedre (do 15.20 m), zatim škrljavac (15.20–53.10 m) i stala je vapnencu. Zacijevljena je do 53.15 m. Daje vodu iz vapnenca, koja je slabo radioaktivna (0.3751 MJ = 0.1365 nC/l). Ona danas služi za opskrbu vodom sela Banje.

Bušotina I A nije međutim ipak zahvatila svu vodu, koja izlazi iz rasjeda. Nešto termalne vode još uvijek ističe mimo nje. Kako se pak radon, koji se stalno oslobada iz sedre, sada otapa u manjoj količini termalne vode, porastao je znatno radioaktivitet starih vrela, koja izviru iz sedre (tabela I). Položaj vrela i bušotina prikazuje Sl. 1.

Tabela I.
Radioaktivitet vode u Fojnici

	Radioaktivitet			
	1954		1958	
	MJ	nC/l	MJ	nC/l
Vrelo starog kupališta . .	9.900	3.604	—	—
Bušotina IA	—	—	0.3341	0.1216
Bušotina III	—	—	0.3751	0.1365
Vrelo u spilji	16.79	6.11	25.46	9.269
Kaptaža u selu Banja . . .	28.88	10.69	97.59	35.52
Kaptaža na obali Banjskog potoka	48.96	17.82	101.7	37.00

Sasvim drugu sliku dobivamo u *Klokotima*. Tamo je u jednoj močvarnoj nizini na nekoliko mjesta izbijao ugljikov dioksid i prolazio u velikim mjehurima i sa bukom (odatle mjestu i ime) kroz površinsku vodu, koja se sakupljala u lokvama. Te su se lokve i mulj, koji se u njima nalazio, upotrebljavale za primitivne kupelji i služile u svrhe liječenja. Dne 20. kolovoza 1954. određen je radioaktivitet plina i nađeno 10.26 MJ = 3.74 nC/l. Da bi se omogućila ekonomska eksploatacija ugljikovog dioksida, koji izlazi u velikim količinama, izbušeno je u proljeću g. 1958. nekoliko bušotina, od kojih su istražene dvije. Bušotina br. 2 prošla je do dubine od 74 m kroz nanos potoka Klokoti, glinu i treset, da onda uđe u karbonski škrljavac, u kome je stala na 201.9 metru. Bušotina br. 2/22, duboka samo 17 m, sva je u potočnom nanosu. Obje bušotine daju uz ugljikov dioksid i vodu. Radioaktivitet vode i plina određen 4. i 5. lipnja 1958. prikazuje tabela II.

Tabela II.
Radioaktivitet plina i vode u Klokotima

	Plin		Voda	
	MJ	nC/l	MJ	nC/l
Bušotina 2	23.42	8.526	22.18	8.073
Bušotina 2/22	6.664	2.426	6.601	2.403

Prije bušenja radioaktivitet plina iznosio je samo $10.26 \text{ MJ} = 3.74 \text{ nC/l}$, jer se, kako danas znamo, plin morao probijati kroz 74 metara aluvijalnog potočnog nanosa i diluvijalne gline i treseta. Za to je trebalo izvjesno vrijeme tokom kojega se količina radona zbog radioaktivnog raspadanja smanjila. Sada bušotina br. 2, koja je od 74. metra sva u karbonskim škriljancima, omogućuje daleko brže i obilnije izlaženje plina, smanjuje time gubitak na radonu i daje stoga radioaktivniji plin. Plitka bušotina br. 2/22, koja je na 17. metru stala u potočnom nanosu, ne pruža međutim nikakve prednosti prema starijim površinskim izlazima, pa je zbog svojeg ekscentričnog položaja u pogledu radioaktiviteta čak i nešto nepovoljnija.

Da bi se u odnose radioaktiviteta, sedimenata i voda, koje kroz njih prolaze unijelo više svjetla, određen je uran u škriljavcu, vapnencu i vapnenoj sedri. U škriljavcu i vapnencu nalazi se uran u radioaktivnom ravnovjesju s produktima svoga raspadanja. Kod recentnih naslaga vapnene sedre međutim to ravnovjesje još nije uspostavljeno. Pod prilikama, u kojima se vapnena sedra istaložila ($E_h = +0.05$ do 0 V ; $\text{pH} = 7.5$ do 9) dolazi do djelomičnog obaranja urana adsorbiranog na koloidalnom feri-hidroksidu, koji se u sedri taloži zajedno sa kalcijevim karbonatom, ali i do kvantitativnog obaranja radija zajedno sa barijem u formi sulfata. Tako će recentne vapnene sedre sadržavati više radija, nego to odgovara radioaktivnom ravnovjesju (M i h o l i ć 1958).

Radi toga u uzorcima nije određen sam uran (U), već ukupna količina radona, koji je produkt radioaktivnog raspadanja i urana i radija, pa je tad iz količine radona izračunana količina urana, koja bi mu odgovarala, kad bi se uran nalazio u radioaktivnom ravnovjesju sa produktima svog raspadanja (ekvivalentni uran eU).

L o v e r i n g & B e r o n i (1959) našli su u radioaktivnim limonitima Colorada, Utaha i Wyominga, koji pripadaju raznim periodama od prekambrija do paleocena, da je vrijednost za U praktički jednaka vrijednosti za eU, da dakle postoji radioaktivno ravnovjesje. Jedina su iznimka bili uzorci, koji pripadaju paleocenu, gdje je eU bio redovno dva puta veći od U. Autori misle, da se tu radi o taloženju urana iz površinskih voda u nedavnoj prošlosti.

Znatno veće vrijednosti za eU od onih za U nalazimo redovno kod recentnih vapnenih sedra. Tako Walker, Lovering & Stephens (1956) spominju, da vapnena sedra termalnog vrela u području Stokes (California) sadrži 0.66% eU i 0.001% U, a sedra hladnog vrela u području Allen (California) 0.75% eU i 0.008% U, dok Lovering (1956) navodi za sedru termalnog vrela (70°C) Jemez (New Mexico) 0.006% eU i 0.002% U, a Burbank i Pierson (1953) za vapnenu sedru termalnog vrela u Ouray-u (Colorado) 0.11% eU i 0.001% U. U istoj sedri našli su Lovering & Beroni (1959) u pet uzoraka za eU vrijednosti 20–1300 mg/kg, a U u svim uzorcima manje od 20 mg/kg. Svagdje je glavni radioaktivni sastojak bio radij.

Radon u škrljavcu, vapnencu i vapnenoj sedri određen je istom radiometrijskom metodom pomoću jonizacijske komore, kojom sam se služio i za određivanje radona u mineralnim vodama.

Za određivanje uzeto je svaki put po 5 g uzorka. Kod vapnenca, koji je neobično čist i koji se u kiselinama topi bez ostatka, uzorak je otopljen u razrijeđenoj solnoj kiselini, a otopina zatim nadolita do 50 ccm. Vapnenu sedru, koja sadržaje dosta silicijevog dioksida, te škrljavac trebalo je rastvarati sa fluorovodičnom i sumpornom kiselinom, ostatak otopiti u vodi i dopuniti do 50 ccm. Uzorci ostavljeni su u staklenim tikvicama od 100 ccm mjesec dana, da se uspostavi radioaktivno ravno-vjesje radona sa radijem, njegovim prethodnikom u uranovom radioaktivnom nizu. Dalji tok rada opisan je već prije (Miholić 1953). Ovaj put je međutim upotrebljena korekcija za Duaneov efekat (D u a n e & L a b o r d e 1910), koji kod dimenzija upotrebljene jonizacijske komore iznosi 1.52, pa su tim faktorom pomnožene dobivene vrijednosti.

Rezultati prikazani su u tabeli III.

Tabela III.

	cU u mg/kg
<i>Fojnica:</i>	
Bušotina I A. Škrljavac	11.08
Bušotina I A. Vapnenac sa dubine od 48 metara	4.65
Bušotina III. Sedra sa dubine od 14 metara	27.44
<i>Klokoti:</i>	
Bušotina 2. Škrljavac	9.71

Ako se usporede podaci tabele III s onima tabela I i II, vidi se očit paralelizam između sadržaja na radioaktivnim elementima (uranu i radiju) u sedimentima, te radioaktivitetu voda, koje kroz njih protječu. Ovo nam daje ujedno i putokaz kod traženja radioaktivnih voda pomoću dubinskog bušenja. Tu možemo da razlikujemo dva slučaja: U prvom su slučaju dublji slojevi jače radioaktivni od površinskih. Voda dolazi iz dubine radioaktivna, uglavnom zbog svog sadržaja na radonu, i probija se kroz površinske slojeve, koji su slabo radioaktivni. Za to je potrebno izvjesno vrijeme, a kako je radon tvar kratka vijeka (poluvrijeme radioaktivnog raspadanja iznosi samo 3.825 dana), to na površinu izlazi voda slabije radioaktivna. Poveća li se brzina proticanja zbog veće količine vode koja pridolazi, porasti će i radioaktivitet. Zbog toga su mnoga vrela poslije duljeg kišnog perioda jače radioaktivna, nego za vrijeme suše. U ovom će slučaju dubinsko bušenje uspostaviti izravnu i bržu vezu s površinom i radioaktivitet će vode porasti. Taj slučaj imamo u Klokotima. U drugom slučaju dublji su slojevi slabije radioaktivni od površinskih. Voda iz dubine dolazi slabo radioaktivna i obogaćuje se radonom u površinskim slojevima. Radioaktivitet tih vrela

obično je veći poslije sušnih perioda, kad je vode manje, pa se radon iz površinskih slojeva otapa u manjoj količini vode i zbog toga mu je koncentracija veća. Dubinsko će bušenje sad dati vodu, koja je slabije radioaktivna, kako to pokazuje bušenje u Fojnici. Iz toga slijedi potreba, da se kod bušenja na radioaktivnu vodu stalno određuje radioaktivitet slojeva, kroz koje voda prolazi. U tu svrhu dostaje Geigerov brojač.

Primljeno 27. VI. 1959.

LITERATURA

- Abrard D. (1948): Géologie de la France. Paris.
- Barić Lj. (1953): Kako da dođemo do potrebnih metalnih sirovina? I. Savjetovanje geologa FNRJ u Zagrebu. Zagreb, str. 185-193.
- Bateman A. M. (1951): The Formation of Mineral Deposits. New York.
- Burbank W. S. & Pierson C. T. (1953): Preliminary results of radiometric reconnaissance of parts of the northwestern San Juan Mountains, Colorado. U. S. Geol. Survey Circular 236.
- Duane A. & Laborde A. (1910): Sur les mesures quantitatives de l'émanation du radium. Comptes rendus Acad. Sc. Paris, 150, 1421-1423.
- Guigue S. (1950): Radioactivité des principales sources thermominérales de l'Algérie. Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie, 21, 137-164.
- Guigue S. (1952): Radioactivité des sources thermales de l'Algérie. Ibid., 23, 93-113.
- Guzmán E. J., editor (1956): Symposium sobre yacimientos de petróleo y gas. XX Congreso geológico internacional. Tomo II. México.
- Katzer F. (1924): Tektonik und Oberflächenbeschaffenheit des Mittelbosnischen Schiefergebirges. Zbornik radova posvećen Jovanu Cvijiću. Beograd, str. 141-150.
- Katzer F. (1925): Geologie Bosniens und der Hercegovina. Sarajevo, str. 129-322.
- Lees G. M. (1950): Some structural and stratigraphical aspects of the oilfields of the Middle East. International Geological Congress. Report on the Eighteenth Session. Great Britain 1948. London. str. 26-33.
- Lovering T. G. (1956): Radioactive deposits in New Mexico, U. S. Geol. Survey Bulletin 1009-L, 315-390.
- Lovering T. G. & Beroni E. P. (1959): Preliminary study of radioactive limonite in Colorado, Utah and Wyoming. U. S. Geol. Survey Bulletin, 1046-N, 339-384.
- Majer V. & Jurković I. (1957): Diorit Bijele Gromile južno od Travnika u srednjobosanskom rudogorju. Geol. vjesnik, 11, 129-142.
- Marić L. (1954): Magmatismus und Alkalimetasomatose im jugoslavischen Raum. Neues Jb. Mineral. Abh., 87, 1-32.
- Miholić S. (1952): Radioactivity of waters issuing from sedimentary rocks. Economic Geology, 47, 543-547.
- Miholić S. (1953): Određivanje geološke starosti kamenja radioaktivnim metodom. Rad Jugosl. akad., 292, 33-55.
- Miholić S. (1956): Kemijska analiza termalnog vrela u Fojnici. Geol. vjesnik, 8/9, 225-236.
- Miholić S. (1958): Radioactive waters from sediments. Geochim. et Cosmochim. Acta, 14, 223-233.
- Miholić S. (1959): The radioactive springs of Istarske Toplice. Croatica Chemica Acta. 31, No 1, 35-40.
- Muchemblé G. (1943): Sur la radioactivité élevée des roches marines du terrain houiller du Nord de la France. Comptes rendus Acad. Sc. Paris, 216, 270-271.
- Muchemblé G. (1952): Observations sur les eaux souterraines radioactives du Nord de la France et la radioactivité des roches encaissantes. Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie, 23, 29-64.

- Osborn H. F. (1930): *The origin and Evolution of Life*. New York.
- Pilger A. (1941): Paläogeographische und Tektonik Jugoslawiens zwischen der Una und dem Zlatibor-Gebirge. *Neues Jb. Mineral. Beil.-Bd. 85. Abt. B.* 383-462.
- Polić A. (1951): O ispitivanju rudnih pojava srednjebosanskih škriljastih planina. *Geol. vesnik (Beograd)*, 9, 343-348.
- Walker G. W., Lovering T. G. & Stephens H. G. (1956): *Radioactive deposits in California*. Calif. Dep. Nat. Resources Div. Mines Spec. Rept., 49, 3-38.

STANKO MIHOLIĆ

RADIOACTIVE WATERS FROM SEDIMENTS

Investigations conducted in the last years both in Yugoslavia and elsewhere have shown that strong radioactive waters do not issue only in regions where the subsoil is mainly granite, but also from certain sedimentary rocks, particularly those deposited during the Carboniferous and Cretaceous, which often show a distinctly higher radioactivity. This, however, seems to be a phenomenon of a much deeper significance. The greatest deposits of coal also belong to those geologic periods, and the important oil reserves of the Middle East forming about two-thirds of the known total oil reserves of the world are all contained or were formed in Cretaceous deposits. As radioactivity seems to be a factor in the formation of petroleum, this would not be surprising. Moreover, in the evolution of organisms the Carboniferous and the Cretaceous represent the dawn of a new era, which might be the consequence of an increased radioactivity in the biosphere and subsequent increased number of mutations.

Drilling operations executed in the Spring of 1958 in Fojnica and Klokoti in Bosnia furnished an opportunity to study the problem of the genesis of radioactive waters in more detail.

In Fojnica, the thermal water issues from a fault running NNE-SSW in Carboniferous schist underlain in the depth by a pure white limestone, probably of Triassic age. The water is radioactive (3.604 nC/l). Part of it, however, passes through thick deposits of calcareous tufa. As the tufa contains secondary deposited radioactive elements (uranium and radium), the water becomes enriched in radon, yielding some of the strongest radioactive waters in Bosnia. In the Spring of 1958 drilling operations were undertaken to obtain more and warmer water and free from contamination. The bore-hole I A gives now plenty of water from the limestone, a little (1.5° C) warmer, but practically non-radioactive (0.3341 nC/l). Part of the thermal water, however, still escapes from the fault and passes the tufa deposits. As now the radon formed in the tufa is dissolved in less water, the radioactivity of the old springs in the tufa has increased considerably (Table I in the Croatian text).

In Klokoti there were several mofettes yielding quantities of carbon dioxide, which passed with a noise through several mud pools that were used by the population therapeutically for mud baths in a very primitive way. The gas passing Carboniferous schists in the depths was radioactive (3.74 nC/l). In view of an economic exploitation of the rich occurrence of carbon dioxide several holes were drilled. One passed 74 metres of Alluvial and Diluvial deposits before penetrating into Carboniferous schist. It gives now a much stronger radioactive gas (8.526 nC/l), as the gas now reaches the surface quicker and therefore loses less radon through radioactive disintegration. The mofettes have practically disappeared.

In order to compare the radioactivity of water and gas with the radioactivity of the sediments they pass on their way to the surface, the equivalent uranium (eU) was determined in schist, limestone and tufa. The results given in Table III in the Croatian text show a distinct parallelism of those two phenomena.

Received June 27th, 1959.

Prof. dr. S. Miholić,
Zagreb, Svibovac 10.

Sl. 1. Banja Fojnica. Prema topografskom snimku H. Bećirovića i A. Dilberovića. Izohipse na pet metara.

1. Vrelo starog kupališta, 2. Vrelo u spilji, 3. Kaptaza u selu Banja, 4. Kaptaza na obali Banjskog potoka, 5. Memino vrelo. Bušotine I A i III. Strelica pokazuje smjer podzemnog toka termalne vode u sedri.

Fig. 1. Spa Fojnica. According the topographic survey by H. Bećirović and A. Dilberović. Contour lines at 5 metres.

1. Source of the Old Bath, 2. Source in the Cave, 3. Well in the village Banja, 4. Well in the creek Banjski Potok, 5. Mema's Source. Drill-hole No. I A, Drill-hole No. III. The arrow shows the direction of the underground flow of water through the calcareous tufa.

