

Kis Boglárka Mercedesz – Kármán Krisztina

ADATOK A SZÉKELYFÖLDI ÁSVÁNYVIZEK STABILIZOTÓP GEOKÉMIAI KUTATÁSÁHOZ

1. Bevezetés

A székelyföldi ásványvizek eredetének kérdése már a 17. századtól foglalkoztatta a természettudósokat. Ekkor keletkeztek az első földtani leírások, kémiai elemzések, amelyek alapján meg tudták állapítani a különböző ásványvíztípusokat, és magyarázatok születtek az eredetükkel kapcsolatosan is.

Az első monografikus írások Mátyus Istvántól, Lucas Wagnertől, Benjamin Barbeniustól, Nyulas Ferenctől származtak, majd kémiai szempontból jelentős információkat szolgáltatott Hankó Vilmos, Solymosi Lajos, Bolemann István, Bányai János és sokan mások.¹ Az ásványvíztípusok meghatározása és a vizek eredetének vizsgálata szempontjából kiemelendő személyiségek Bányai János² és Pricăjan Artemiu,³ akik a későbbi és mai napig zajló ásványvizes kutatások építőköveit rakták le.

Az idő során szép számban megjelent geológiai és kémiai szempontú irodalmat a múlt század második felétől stabilizotóp geokémiai kutatások egészítik ki, amelyek más szemszögből közelítik meg az ásványvizek eredetét, és jelentősen gazdagítják eddigi ismereteinket.

A stabilizotópok használata az ásványvízkutatásban meglehetősen újszerű módszer, kiegészítője a kémiai információknak. A stabilizotópok vizsgálata a vizek eredetének megállapítására, a kőzet-víz kölcsönhatások, valamint a fizikai és kémiai folyamatok azonosítására ad lehetőséget. Lényege a vízmolekulákat alkotó oxigén és hidrogén izotópok arányában ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, D/H) fellépő változások (frakcionáció) számszerűsítése.⁴

Dolgozatunk első felében a székelyföldi ásványvizek stabilizotóp geokémiai irodalmát foglaljuk össze a teljesség igénye nélkül, rávilágítunk az eddigi kutatott területekre és eredményekre; a második felében a saját részeredményeinket ismertetjük az Erdélyi-medence és a neogén vulkáni vonulat találkozásánál fellelhető ásványvizek stabilizotóp összetételéről.

2. Székelyföld ásványvizeinek stabilizotóp geokémiai kutatása

A 20. század második felétől a romániai hidrogeológiai kutatások egy része a termál- és ásványvizes lelőhelyek felderítésére, a vizek eredetének vizsgálatára, valamint a kitermelésre (ivóvíz, balneológiai, turisztikai célok) szánt területek kijelölésére helyezte a hangsúlyt.⁵

Ekkor foglalták össze egységes kötetbe⁶ az ország ásványvizeinek kémiai elemzéseit, amelyet hidrogeokémiai kutatásokra alapoztak. Az első stabilizotóp-geokémiai adatok a 70-es és 80-as évek hidrogeológiai kutatásaihoz kapcsolódnak.⁷ Az ország néhány balneológiai központjában – Călimănești, Oláh-szentgyörgy, Szamosfalva, Bázna – vizsgálták a vizek deutérium tartalmát, annak időbeli változását és a víz sűrűségével való összefüggését.

A székelyföldi ásványvizekkel kapcsolatosan 1989-ben⁸ végezték az első kutatásokat. A Kelemen-Hargita mofettaövezetben hét ásványvizet vizsgáltak az össz-oldottanyag, ^{18}O , valamint D izotópos összetétel szempontjából. A vizsgált ásványvizek a neogén vulkáni-üledékes komplexumból (Csíkszereda, Madaras), kristályos mészkőből (Borszék, Maroshévíz), valamint a belsőkárpáti flis zóna alsó-kréta egységéből (Tusnádfürdő) származnak. Az itt fellelhető ásvány- és termálvizek rendszerint Ca-HCO_3 valamint Na-HCO_3 típusú ásványvizek, alacsony vagy közepes oldottanyag- (900–6000 mg/l) és relatív magas CO_2 -tartalommal.

Az izotópos összetétel szempontjából a vizsgált ásványvizek a globális csapadékvonal alsó tartományában helyezkednek el, izotópos összetételük $\delta\text{D} < -70\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} - (12-10)\text{‰}$ SMOW között található. Ez azt feltételezi, hogy ezek az ásvány- és termálvizek meteorikus eredetűek. Beszivárgásuk a magas hegyiségekből történik, a vulkáni kőzetek repedései mentén, mely következtében CO_2 -vel és oldottanyaggal dúsulnak. Ezt korábban Bányai írta le általánosan a

¹ WANEK Ferenc 2000.

² BÁNYAI János 1934.

³ PRICĂJAN, Artemiu 1972.

⁴ MOOK, Willem G. 2001.

⁵ CRĂCIUN, Petre et alii 1989; CRĂCIUN Petre et alii 1993.

⁶ INSTITUTUL DE BALNEOLOGIE ȘI FIZIOTERAPIE 1961.

⁷ BLAGA, L. et alii 1984.

⁸ CRĂCIUN, Petre et alii 1989.

székelyföldi szénsavas ásványvizekről, kémiai és geológiai megfigyelések alapján. Állításait a stabilizotópos vizsgálatok visszaigazolták.⁹

A térség ásványvizeiről átfogó geokémiai képet Vaselli et alii, 2002¹⁰ kutatásai nyújtanak, amelyben 72 ásványvíz kémiai és ¹⁸O stabilizotóp összetételét vizsgálták. A sós ásványvizek kapcsán vizsgálták a ¹⁸O mellett a D tartalmat is. A kutatott ásványvizek az Erdélyi-medence miocén sós zónája, a Hargita vulkáni és vulkáni-üledékes összlet, a belső-kárpáti flis övezet, valamint a Focșani-medence területein helyezkednek el. Az össz-oldottanyag mennyiségének szempontjából három csoportot különítettek el: alacsony (TDS 150–2000 mg/l), magas (TDS >10 000 mg/l) és kiemelkedően magas (TDS > 200 000 mg/l) oldottanyag-tartalmak.

A magas sótartalmú Na-Cl típusú vizek kivételével az ásványvizekről megállapították, hogy meteorikus eredetűek, mivel a $\delta^{18}\text{O} - (8-12)\text{‰}$ SMOW között található, amely a magas (1000–2000 m feletti) hegységekben keletkező csapadék izotópos összetételének felel meg.

A magas sótartalmú ásványvizek eredete kapcsán felmerült a sótartalom és stabilizotóp-összetétel közötti arányosság. Mivel ezek a vizek a tengervíz sótartalmánál nagyobb értékekkel rendelkeznek, ez befolyással lehet a vizek stabilizotópos összetételére is. A vizek valószínűleg az evaporitok kicsapódásához kapcsolódnak, és nehézionotóp összetételük növekedése a párolgással magyarázható. A párolgást kizárja az a tény, hogy a D/H arány alacsonyabb a jelenlegi tengervízben mért aránynál. Egy másik lehetséges magyarázat szerint a sós előfordulások keveredés eredményei a régi tengervíz és meteorikus víz között. A megnövekedett nehézionotóp-összetételt az okozhatja, hogy a könnyű vízmolekulák az oldatban levő ionokhoz kötve maradnak a magas sótartalom miatt.

Később turisztikai és balneológiai szempontból kiemelkedő területeket (Kovácsna, Tusnádfürdő) kutattak¹¹ az ásványvizek eredetének kiderítésére. A kovászai ásványvizekről elmondható, hogy ¹⁸O és D tartalmuk alapján eredetük meteorikus ($\delta\text{D} < - (90-65)\text{‰}$ VSMOW, $\delta^{18}\text{O} - (12-6)\text{‰}$ VSMOW). A D-tartalom a helyi folyóvizekével megegyező, a ¹⁸O-tartalom kapcsán vettek észre enyhe dúsulást, amelyet mélységi vizekkel való keveredéssel magyaráztak.

Tusnádfürdő kapcsán a korábbi eredményeket alátámasztják friss adatok a források deutérium, valamint kémiai összetevőit illetően.¹² Céljuk a fel-

szín alatti vizek eredetének felderítése, a lehetséges keveredési folyamatok feltárása és a vizek dinamikájának leírása. Megállapításaik szerint az ásványvizek és termálvizek meteorikus eredetűek, $\delta\text{D} - (82.6\text{‰} - 72.6\text{‰})$, amely megegyezik a helyi felszíni vizekével $\delta\text{D} - (77.1\text{‰} - 73.6\text{‰})$. Igazolták az adott összetevők mennyiségének évszakos változását, amely ugyancsak meteorikus eredetű vizekre jellemző. A tusnádfürdői termál- és ásványvizekhez hasonló izotópos összetételt mutatnak az új-tusnádi ásványvizek is, amelyek esetében $\delta\text{D} < -100\text{‰}$ VSMOW, $\delta^{18}\text{O} - 12\text{‰}$ VSMOW értékeket jegyeztek le.¹³

Borszék és Bibarcfalva borvízforrásainak stabilizotóp-összetételét huzamosabb ideig is vizsgálták.¹⁴ A borvizek eredetéről megállapították, hogy csapadékvíz eredetűek, azonban az oxigén-összetételük lényegesen módosult. Ezt közet-víz kölcsönhatással, rétegvizek keveredésével magyarázzák, kevésbé összevetve a térség földtani viszonyaival.

A legfrissebb stabilizotóp geokémiai információk a Csíki-medence és környéke ásványvizeiről íródtak. A vizek eredetének felderítése mellett a magassági hatásokra világítanak rá, és a helyi csapadékvonalról kapunk információt a felszín alatti vizek, források és kutak izotópos összetétele alapján. 2011 előtt Borszék, Csíkmadaras, Hargitafürdő, Tusnád és Csíksomlyó, 2011 tavaszán hét forrást és tizenhárom fúrt kutat vizsgáltak Hargitafürdő, Csíkdánfalva, Csíkmadaras, Csíkrákos, Csíksomlyó, Csíkszereda, Hosszúaszó, Csíkszentkirály, Csatószeg, Csíkköz-más, Tusnád, Tusnádfürdő településekben. Az izotópos összetételek: $\delta\text{D} < - (77.2-85.4)\text{‰}$ VSMOW, $\delta^{18}\text{O} - (10.36-11.88)\text{‰}$ VSMOW, valamint $\delta\text{D} < - (72.1-87.3)\text{‰}$ VSMOW, $\delta^{18}\text{O} - (10.14-12.05)\text{‰}$ VSMOW. Enyhe eltérést tapasztaltak a globális csapadékvízvonalról, amelyet mediterrán hatással magyaráztak (lásd 1. ábra).¹⁵

3. Kutatási módszerek

2011 folyamán Székelyudvarhely, Homoród-, Szeltersz- és Királyfürdő ásványvizeit vizsgáltuk. A D- és ¹⁸O-összetételt az MTA Földtani és Geokémiai Kutatóintézetében LGR LWIA-24d típusú lézerspektroszkóppal végeztük és a BWS, BWS2 és BWS3 labor sztenderdeket használtuk. Az eredményeket δ értékben a VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) nemzetközi etalonhoz viszonyítva ezrelékben adjuk meg. A mérési eredmények bizonytalansága $\delta\text{D} \pm 0,6\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} \pm 0,2\text{‰}$. A mért

⁹ BÁNYAI János 1934; CRĂCIUN, Petre et alii 1989.

¹⁰ VASELLI, Orlando et alii 2002.

¹¹ BERDEA, Petre et alii 2005; CUNA, Stela et alii 2007; PAPP Delia Cristina – NIȚOI, Eugenia 2006.

¹² PAPP Delia Cristina – NIȚOI Eugenia 2006.

¹³ CUNA, Stela et alii 2007.

¹⁴ MAGDAS, Dana et alii 2009.

¹⁵ FÓRIZS István et alii 2011.

arányokat ($\delta^{18}\text{O}$, δD) a GMWL (Global Meteoric Water Line), azaz a Globális Csapadékvízvonalhoz viszonyítjuk.¹⁶

4. Eredmények

A 2011 tavaszán elindított kutatásunkban az Erdélyi-medence és a neogén vulkáni vonulat találkozásánál felszínre bukkanó ásványvíz-előfordulások típusainak, eredetének felderítését tűztük ki célul. Az eddigi kutatott területek Székelyudvarhely, Homoród-, Szeltersz- és Királyfürdő ásványvizei, amelyekben sikerült megállapítanunk a vizek D, valamint ^{18}O összetételét.

Az ásványvizeket az oldottanyag-tartalmuk alapján Ca-Mg-HCO₃ és Na-HCO₃ típusúak. Jelen dolgozatunkban csak a stabilizotóp eredmények ismertetésére térünk ki.

A 2. ábra alapján megállapítható, hogy a forrásokban mért arányok a globális csapadékvízvonal szomszédságában helyezkednek el és meteorikus eredetre utalnak. Eredményeinket összehasonlítottuk a Hargita keleti oldalán, a Csíki-medence ásványvizeiben meghatározott stabilizotóp-geokémiai adatokkal¹⁷ (1. ábra). A Hargita keleti oldalán található ásványvizekben az átlagos oxigén, illetve deutérium arányok $\delta^{18}\text{O}$ -11.16‰ és δD -78.80‰ . Méréseink átlaga az oxigénre $\delta^{18}\text{O}$ -10.67‰ , a deutériumra δD -76.09‰ , magasabb értékeket mutatnak, annak ellenére, hogy a mintavételezés egyazon évben történt.

Egyes esetekben megfigyelhető a ^{18}O dúsulása, amit azzal magyarázzuk, hogy a mintavételezés 2011. július folyamán történt, száraz időszakban és a hagyományos köpüs foglalatban levő természetes ásványvizek nagymértékben ki voltak téve a párolgásnak. Mivel a δD -ben nincs nagymértékű elválás, egy másik lehetséges magyarázat a kőzet-víz kölcsönhatás során fellépő izotópcserre vagy keveredés mélyebben közlekedő vizekkel. A Hargita nyugati peremén az ásványvizek kapcsolatban vannak a vulkáni üledékes összletek alatt elhelyezkedő miocén

medenceüledékekkel is. Az üledékes kőzeteket alkotó ásványokban a $\delta^{18}\text{O}$ lényegesen magasabb, mint a csapadékvízben,¹⁸ így jelentősen hozzájárulhatnak az ásványvizekben levő nehezebb oxigénizotópok dúsulásához (2. ábra).

5. Összefoglalás

Dolgozatunkban a székelyföldi ásványvizekről szóló stabilizotóp geokémiai irodalmat foglaltuk össze, rávilágítva az eddigi kutatott területekre és a kapott eredményekre. A korábbi kutatások a stabilizotópok által kapott információkat összevetik a vizek kémiai adataival, vizsgálják azok térbeli eloszlását, valamint a szezonális változásokra is felhívják a figyelmet. Kiemelten foglalkoznak olyan területekkel, ahol az ásványvizeket fürdőzésre vagy kitermelésre használják (Tusnádfürdő, Kovászna, Csíki-medence).

A 2011 tavaszától elindított kutatásunk az Erdélyi-medence és a neogén vulkáni vonulat szénsavas ásványvizeinek geokémiájával foglalkozik. Eredményeink alapján elmondható, hogy a vizek csapadékvíz eredetűek. Az ásványvizekben fellépő magasabb $\delta^{18}\text{O}$, valamint δD -értékekért a felszíni párolgás vagy a kőzet-víz kölcsönhatás lehet felelős.

Köszönetnyilvánítás

The present work was financially supported by POSDRU CUANTUMDOC “DOCTORAL STUDIES FOR EUROPEAN PERFORMANCES IN RESEARCH AND INOVATION” ID79407 project funded by the European Social Found and Romanian Government, the Sectoral Operational Programme for Human Resources Development 2007–2013, co-financed by the Romanian National Research Council, Project PN-II-ID-PCE-2011-3-0537.

A szerzők továbbá köszönetüket fejezik ki az MTA Földtani és Geokémiai Intézet munkatársainak, Kékedy-Nagy Lászlónak, valamint a Székelyföldi Ásványvíz Kataszter munkacsoport tagjainak a terepen, valamint a laboratóriumban nyújtott segítségért.

Kis Boglárka Mercedesz – Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Környezettudomány és Környezetmérnöki Kar, Fântânele út 30., 400294 Kolozsvár; kisboglarka85@gmail.com

Kármán Krisztina – Magyar Tudományos Akadémia, Földtani és Geokémiai Intézet, Budaörsi út 45., 1112 Budapest; karman@geochem.hu

¹⁶ CRAIG, Harmon 1961.

¹⁷ FÓRIZS István et alii 2011.

¹⁸ YOSHIDA, Naohiro eds. 2002.

Irodalom

- BÁNYAI János
1934 A székelyföldi ásványvizek, *Erdélyi Múzeum*, XXXIX, 7–12.
- BERDEA, Petre – CUNA, Stela – COZAR, O – MURESAN, Gabriela
2005 Application of stable isotopes (18O, D) to study the provenience of mineral waters from some locations of Romania, *Rom. Journ. Phys.*, 50, 7–8, 685–690.
- BLAGA, L. – BLAGA, L. – CIOBOTARU, T.
1984 Metodă izotopică de evaluare a zăcămintelor de ape subterane mineralizate, *Stud. Teh. Econ., Ser.E 14, Inst. de Geol. Geofiz.*, 116–124.
- CRĂCIUN, Petre – BANDRABUR, TODERIȚĂ
1993 Some hydrogeochemical features of the geothermal areas related to the Neogene volcanics in the Harghita Mountains Romania, *Bull. A.H.R.*, III/1, 11–19.
- CRĂCIUN, Petre – BARNES, Ivan – BANDRABUR, Toderiță
1989 Stable isotopes in hydrogeothermal structures in Romania, *Stud. Teh. Econ., Ser.E 15*, 17–39.
- CRAIG, Harmon
1961 Isotopic variations in meteoric water, *Science*, 133, 1702–1703.
- CUNA, Stela – BACIU, Călin – CUNA, Cornel – BERDEA, Petre – BALAS, Gabriela
2007 Isotopic approach to the mineral water dynamics in the Eastern Carpathians area, *Environment and Progress*, 9, 149–153.
- FŐRIZS István – MAKFALVI Zoltán – DEÁK József – KÁRMÁN Krisztina – VALLASEK István – SÜVEGÉS Miklós
2011 Izotópgéokémiai vizsgálatok a Csíki-medence ásványvizeiben, *A Miskolci Egyetem Közleménye, A sorozat, Bányászat*, 81, 59–67.
- INSTITUTUL DE BALNEOLOGIE ȘI FIZIOTERAPIE
1961 *Apele minerale și nămolurile terapeutice din RPR*, I, II, III, București.
- MAGDAS, Dana – CUNA, Stela – BERDEA, Petre – BALAS, Gabriela – CUNA, Cornel – DORDAI, Edina – FALUB, Mihaela
2009 Study of mineral water resources from the Eastern Carpathians using stable isotopes, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 2568–2572.
- MOOK, Willem G.
2001 *Environmental Isotopes in the hydrological cycle. Principles and Applications*, 4 IAEA, Amsterdam.
- PAPP DELIA CRISTINA – NIȚOI, EUGENIA
2006 Isotopic composition and origin of mineral and geothermal waters from Tușnad-Băi Spa, Harghita Mountains, Romania, *Journal of Geochemical Exploration*, 89, 314–317.
- PRICĂJAN, Artemiu
1972 *Apele minerale și termale din România*, Ed. Tech., București.
- VASELLI, Orlando – MINISSALE, A. – TASSI, F. – MAGRO, G. – SEGHEDI, Ioan – IOANE, D. – SZAKÁCS Alexandru
2002 A geochemical traverse across the Eastern Carpathians (Romania): constraints on the origin and evolution of the mineral waters and gas discharges, *Chemical Geology* 182, 637–654.
- WANEK FERENC
2000 Ásványvízkutatás és szénhidrogének a Keleti-Kárpátokban, 1908 előtt, *Kőolaj és Földgáz* 33, 13, 7–8, 74–80.
- YOSHIDA, Naohiro eds.
2002 *Hydrogen and oxygen isotopes in hydrology*, Nayoga.

Apele minerale din Ținutul Secuiesc: abordare prin metoda izotopilor stabili de oxigen și deuteriu

(Rezumat)

Tema lucrării este studiul apelor minerale din Ținutul Secuiesc prin metoda izotopilor stabili de oxigen și deuteriu. Raportul izotopic dintre $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ și D/H sunt componente importante în determinarea originii apelor subterane. Fraționarea izotopilor variază în funcție de fenomene fizice (evaporare, dizolvare) și geo-chimice (interacțiunea dintre rocă și apa subterană, interacțiune dintre apă și gaze dizolvate etc.). În literatura de specialitate apar o serie de studii legate de compoziția izotopică a apelor minerale din această regiune.

În această lucrare sintetizăm datele obținute din literatură și o completăm cu date noi, obținute în anul 2011.

Contributions to the stable isotope geochemical study of the mineral waters of Székelyföld

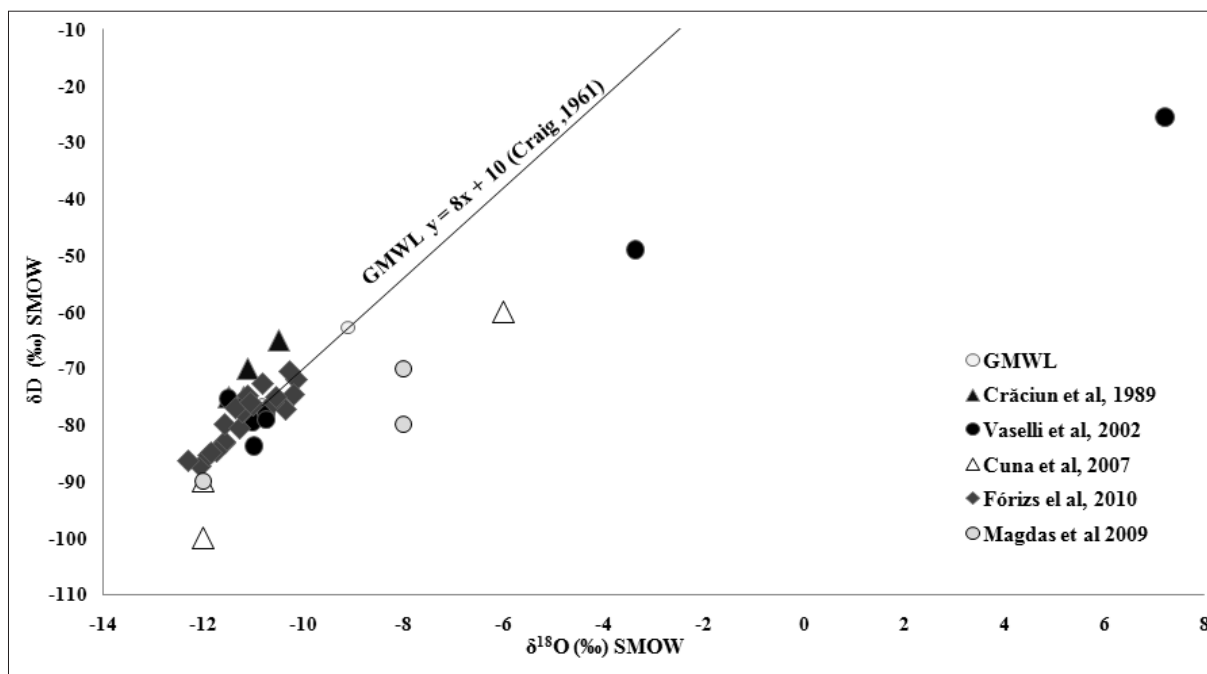
(Abstract)

The present study focuses on the stable isotopic geochemistry of the mineral waters from Székelyföld based on scientific literature and some preliminary results.

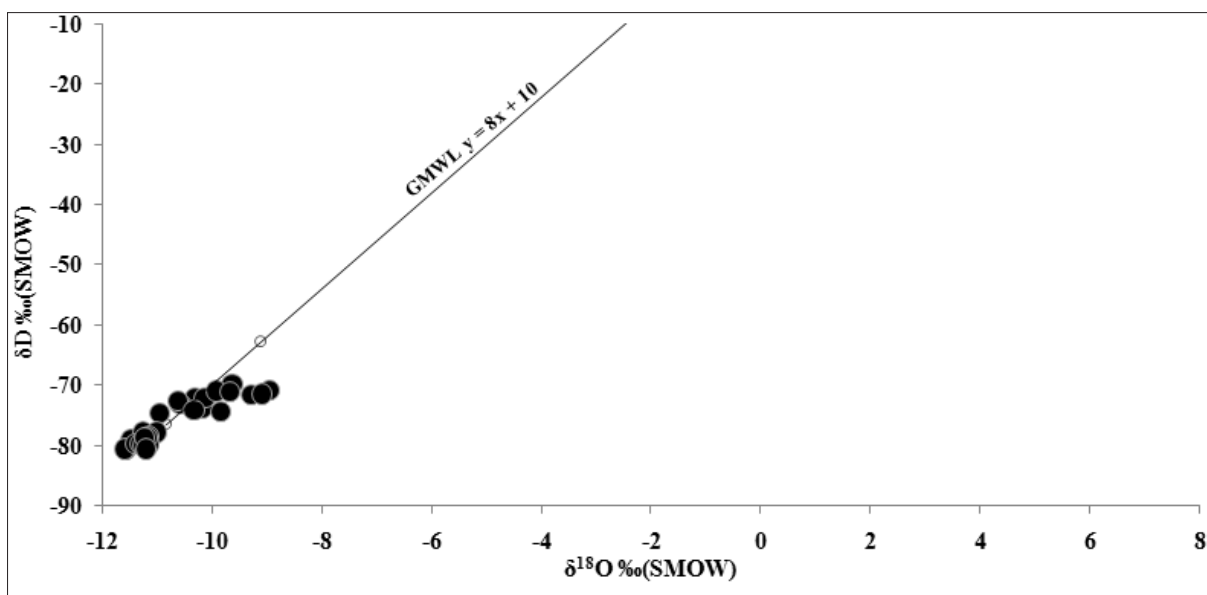
The first scientific information dates back to the second half of the 20th century, when besides geological and chemical studies also data concerning the stable isotopic composition of the mineral waters appears. These scientific achievements define the origin of the mineral waters in some important areas of Székelyföld where mineral waters are used for medical purpose or exploitation for drinking water. They also give some correlations between salinity and isotopic content, and emphasize the seasonal variation of these components.

We also present some preliminary results of a research on the mineral waters on the boundary between the Transylvanian Basin and the Neogene volcanic chain of the Eastern Carpathians, where Ca-Mg-HCO₃ and Na-HCO₃ types of mineral waters were studied from a stable isotopic point of view.

Mellékletek



1. ábra A székelyföldi ásványvizek stabilizotópos összetétele szakirodalmi adatok alapján



2. ábra A Ca-Mg-HCO₃ valamint Na-HCO₃ típusú ásványvizek stabilizotópos összetétele 2011-es mérések alapján