

A magyarországi termálvizek geokémiájának vázlata

VETŐ István, HORVÁTH István és TÓTH György*

Magyar Állami Földtani Intézet, Stefánia út 14, 1143 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A termálvizet, vagyis a 30°C-nál melegebb felszínalatti vizet Magyarországon gyógy és rekreációs fürdőket tápláló vízként és fűtési célra egyaránt nagy mennyiségben használják. Nem nehéz belátni, hogy termelése, felhasználása és használat utáni elhelyezése, visszasajtolása során fellépő környezeti, ill. technológiai problémák (pl. gyógyhatású komponensek koncentrációjának csökkenése, a visszasajtoló víz és a tárolóközet közötti kölcsönhatás) megelőzése ill. mérséklése megköveteli a kémiai tulajdonságokat megszabó folyamatoknak, vagyis a termálvíz geokémiájának az ismeretét/megértését.

A felszínalatti vizet törmeléken és repedezett-karsztos kőzetek tárolják. E két közettípus eltérő ásványi összetétele és gyakran nagymértékben eltérő szervesanyag tartalma miatt a bennük tárolt víz kémizmusa és annak fejlődése jelentősen különbözhet.

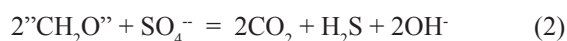
A következőkben először áttekintjük azt, hogy az egyes oldott komponensek milyen módokon/mikor kerülhetnek a vízbe, ill. válhatnak ki belőle, majd áttekintjük a hazai termálvizek geokémiáját.

2. A vízben oldott anyagok eredete

2.1. Törmeléken tároló kőzetek

A víztartó kőzetek jó része laza homokként/iszapként folyók, tavak vagy tengerek fenekén rakódik le. Ezek a felszíni vizek nagymértékben eltérő mennyiségű és minőségű oldott anyagot tartalmaznak és ezek a különbségek nagyban kihatnak a megfelelő üledékekbe bezárt víz kémizmusára. Betemetődésük során az üledékek — úgy a víztartó mint a vízzáró kőzetek — tömörödnek és a pórusukat kitöltő víz egy része fokozatosan kiszorul. Ezzel egyidőben a visszamaradó víz kémiai jellege jelentősen megváltozik. A változást elsősorban a kőzet szervesanyag tartalmának bakteriális lebontása ill. a betemetődésnek megfelelő hőmérséklet emelkedés (ez Magyarországon általában 4-5°C 100 méterenként) által kiváltott nem-bakteriális átalakulása (érése) okozza¹.

A pórusvízben élő aerob baktériumok a labilis szervesanyagot az oldott oxigénnel oxidálják, majd ez utóbbi elfogyása után anaerob baktériumok fermentálják a labilis szervesanyagot és többek között H₂-t, ammóniát és acetátot termelnek.^{2,3} A fermentációval párhuzamosan más anaerob baktériumok a szilárd fázisú Fe-oxidhidroxid, majd az oldott szulfát redukciójával nyert oxigénnel az alábbi egyenletek



szerint oxidálják a labilis szervesanyagot, elsősorban az acetátot.^{2,3}

A szulfát tartalom 0.1 mmol/L alá csökkenése után³ részben az acetát fermentációjával, részben a CO₂ bakteriális redukciójával az alábbi egyenletek szerint metán keletkezik.



Mindkét reakció jelentős C-izotóp frakcionációval jár⁴, pl. a CO₂ redukciója során a keletkező metán δ¹³C értéke akár 50-60 ‰-kel negatívabb lehet a kiindulási CO₂ δ¹³C értékénél. Mindennek eredményeképpen az acetáton, H₂-n, ammónián és metánon kívül szerves eredetű bikarbonát és CO₂ ill. igen kevés szervesanyag, H₂S ill. Mn²⁺ és Fe²⁺ kerül a vízbe. A bakteriális metán egy része diffúzióval, intenzív keletkezés esetén esetleg buborékok formájában is felfelé mozog és az anaerob, majd az aerob baktériumok egyéb labilis szerves vegyületekhez hasonlóan oxidálják.

A vízkémiai változások nagymértékben függenek a rendelkezésre álló oxigén forrásoktól; míg az anaerob oxidáció kezdetén a tengeri üledékek pórusvize jelentős mennyiségű szulfátot (kb. 28 mmol/L) tartalmaz, az édesvízi üledékek pórusvizében a szulfát mennyisége általában 1 mmol/L-nél kisebb.

A szervesanyag érése a vízbe kerülő termékei közül itt a CO₂-t, az ammóniát és a metánt, (továbbiakban termikus metán) emeljük ki. A termikus metán keletkezésének kezdete kb. 60 °C hőmérsékletre tehető, a CO₂-é és az ammóniáé valószínűleg már kisebb hőmérsékleten megindul. A termikus és a bakteriális metán δ¹³C-vel kifejezett C-izotóp aránya általában -55 ‰-nél kisebb ill. -50 ‰-nél nagyobb; ez a különbség elvben módot kínál a kétféle metán megkülönböztetésére.⁵

A víz CO₂ tartalmának a szervesanyag bakteriális lebomlása és az érés miatt bekövetkező megnövekedése a tároló kőzetben lévő szilikátok, elsősorban a plagioklász — az albit (NaAlSi₃O₈) és az anortit (CaAl₂Si₂O₈) elegye — hidrolíziséhez és így az oldott Na mennyiségének megnövekedéséhez ill. CaCO₃ kiválásához vezet.⁶

Mivel az említett reakciók egyike sem jár klorid lekötésével és a lebomló ill. hidrolizáló anyagok gyakorlatilag klorid mentesek, a pórusvíz klorid tartalmát ezek a reakciók nem változtatják meg.

Az előzőekben tárgyalt folyamatok nem csupán a Fe, de más nyomelemek koncentrációját is megváltoztathatják.

* Tel: 1-251-0999 / 176, fax: 1-251-0703, e-mail: vetoi@mafi.hu

Példa erre a jód és a lítium. A zömmel a szervesanyagban megkötött jód annak bakteriális lebontásakor ill. az érés folyamán felszabadul⁷ és jodidként belekerül a vízbe. Li a plagioklász hidrolízisével kerülhet a vízbe.

Eddig nem számoltunk azzal a lehetőséggel, hogy az üledékek, elsősorban a víztartó rétegek pórusterét kitöltő vizet részben vagy egészben külső forrásból származó víz szoríthatja ki. Két fő külső vízforrást — a víztartó kőzettel szomszédos és szintén tömörödő vízzáró kőzetről kiszoruló vizet ill. a beszivárgó csapadékot — kell figyelembe venni. Míg a vízzáró kőzetről kiszoruló víz hozzákeveredése kezdetben alapvetően nem változtatja meg a víztartót kitöltő víz kémiai jellegét, a csapadék eredetű víz hozzákeveredése a kémiai jelleg jelentős megváltozását, elsősorban a legtöbb oldott komponens koncentrációjának csökkenését eredményezi.

2.2. Repedezett, karsztos tároló kőzetek

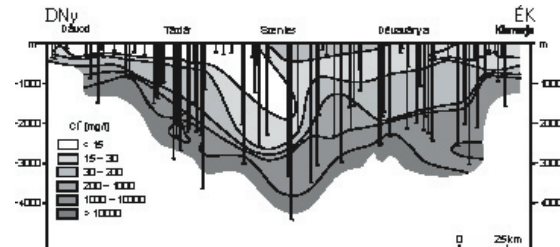
A repedéses porozitást kitöltő víz az esetek túlnyomó részében jóval a póruster kialakulása után kerül a tároló kőzetbe. Részben a rövid tartózkodási idő miatt, részben mivel ezek a tárolók többnyire a törmelékeny tárolóknál lényegesen kevesebb és/vagy kevésbé labilis szervesanyagot tartalmaznak, ez utóbbi bakteriális lebontása ill. érése csekély hatást gyakorol az oldott komponensek mennyiségére.

3. A hazai termálvizek eredete

A feltárt termálvíz készlet nagyobb részét a miocén időszak közepén az ország területének jórészt elborító tengerből, az azt felváltó csökkent sótartalmú (majd édesvízű?) Pannon tóból ill. a beléjük ömlött, vagy a feltöltődésük után a pliocén és a negyedidőszak során kialakult folyókból lerakódott homok, homokkő rétegek tárolják. E víztartó rétegek egy részének pórusterét ma is a lerakó víz tölti ki, noha teljes oldott anyag tartalmának mennyisége és minősége a lerakódás óta eltelt hosszú idő alatt jelentősen megváltozhatott. A víz az esetek túlnyomó részében nátrium hidrogén-karbonátos jellegű.^{6,8}

Igen gyakran azonban a víztartó réteget kitöltő vizet külső forrásból származó víz szorította ki. Az alföldi termálvíz készlet egy jelentős részét a jégkorszak legvégén (65 és 10 ezer év BP között) a kiemelt területeken (pl. Duna-Tisza közti dombság, Nyírség) beszivárgott csapadékvíz alkotja. Erre az igen fiatal vízre a kis klorid tartalom mellett az igen negatív $\delta^{18}\text{O}$ jellemző.^{9,10} Az 1. ábrán az Alföldet harántoló metszeten a kis klorid-tartalmú vizek beszivárgása és keveredése jól tükröződik. Szentes környékén a tároló kőzeteket még 1500 m-el a tengerszint alatt is 15 mg/l-nél kevesebb kloridot tartalmazó jégkorszak végi víz tölti ki, ami a Duna-Tisza közti dombságon (pl. az 1. ábrán a Dávod és Tázlár közötti szelvényrész) szivárgott be és délkeleti irányba áramolva onnan jutott le akár 1500 m mélységre. A klorid tartalomnak az 1. ábra szinte teljes metszetén megfigyelhető felszín felé történő csökkenése a csapadékvíz beszivárgása mellett a Pannon tó több millió éves története során bekövetkezett kiédesedést is tükrözi. A Szentes és Dévaványa között a felső néhány száz méteren mutatkozó klorid tartalom növekedés az akár a szikesedésig is fokozódó bepárlódás eredménye. A miocén tengerből,

ill. a Pannon tóból lerakódott üledékek alatt települő idős repedezett tárolókban (pl. Bükfürdő) lévő termálvíz főként Na-Ca hidrogén-karbonátos, Budapest környékén Ca-Mg-Na-hidrogén-karbonát-szulfátos jellegű. Az idős, repedezett víztartó rétegben lévő termálvíz általában a repedéseket „eredetileg” kitöltő víz (pl. karsztvíz) és a rátelepülő tengeri, tavi rétegekből beáramlott víz különböző arányú keveréke.

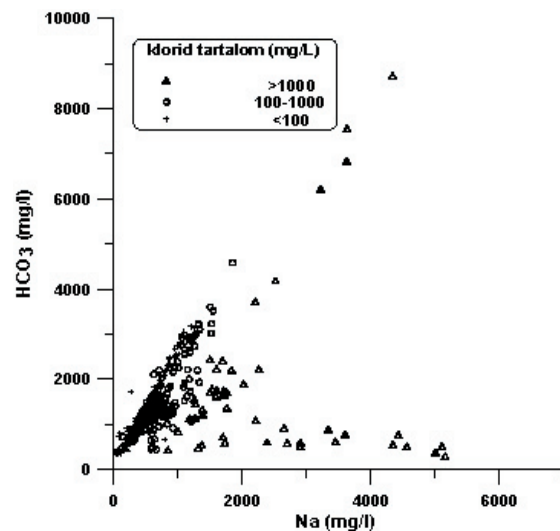


1. Ábra. A klorid eloszlása egy alföldi szelvény mentén

4. A bakteriális lebontás és az érés tükröződése a termálvizek néhány oldott komponense mélység szerinti eloszlásában

4.1. Hidrogén-karbonát

A 2. ábrán az alföldi termálvizek HCO_3^- és a Na^+ tartalma közötti összefüggést mutatjuk be. Az 100 mg/L-nél kevesebb kloridot tartalmazó termálvizekben a két komponens rendkívül szoros pozitív korrelációban áll, a legjobban illeszkedő egyenes iránytangense nagyon közeli a HCO_3^- és a Na^+ ionsúlyainak

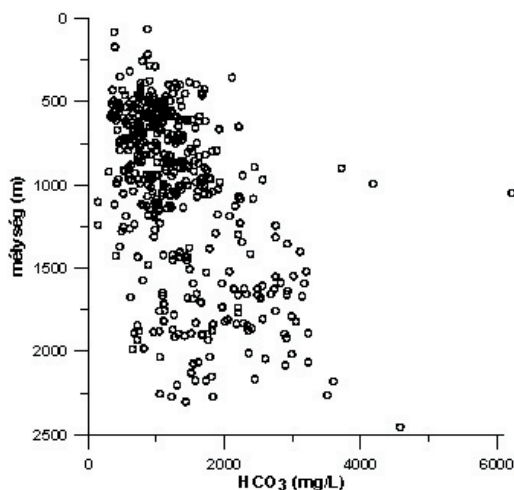


2. Ábra. A nátrium és a hidrogén-karbonát tartalom kapcsolata

hányadosához. 100 és 1000 mg/L közötti klorid tartalom esetében a korreláció már kevésbé erős, míg 1000 mg/L felett csupán a minták egyrésze mutatja. Mindez jól magyarázható az üledékekben nem elhanyagolható mennyiségben jelenlévő plagioklász szemcsék CO_2 általi hidrolízisével és Na-tartalmuk oldatba kerülésével⁶. Az ehhez szükséges jelentős mennyiségű CO_2 -t elsősorban az érés, ill. kisebb mértékben a szervesanyag bakteriális lebontása biztosíthatja/biztosítja. Helyenként a kéreg alsó részén valószínűleg ma is aktív termikus karbonát disszociációval keletkező és felfelé áramló CO_2 ¹¹ is hozzájárulhat a plagioklász hidrolíziséhez. A

kloridban dúsabb víz Na-tartalma nagyobb, mint az azonos mennyiségű hidrogén-karbonátot tartalmazó, kloridban szegény vízé; a különbség nyilván a kloridhoz „kötődő” Na. A kloridban dúsabb víz a miocén tengerből vagy a csökkent sótartalmú Pannon tóból záródott be az üledékbe.

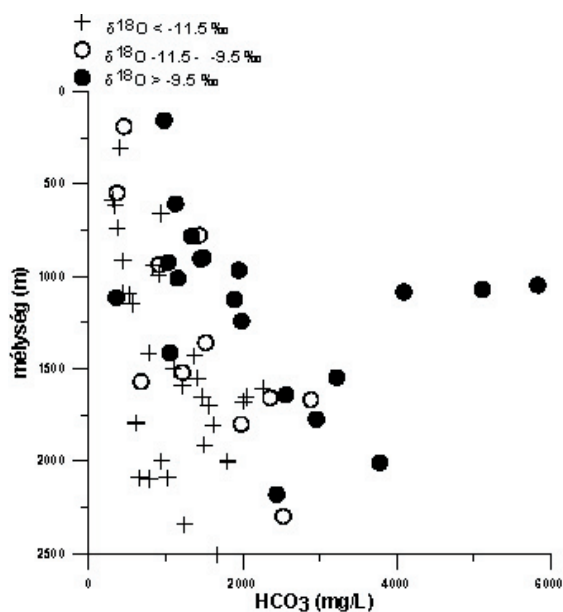
A növekvő mélységgel — legalábbis a felső 2 – 2.5 km-es mélység intervallumban — a hidrogén-karbonát tartalom nő (3. ábra). Ez nem meglepő, hiszen a növekvő betemetődéssel ill. az azzal együtt járó hőmérséklet növekedéssel az érés előrehalad és egyre újabb és újabb CO₂ mennyiség szabadul fel a kőzetben lévő szervesanyagból. A nagy szórás azonban magyarázatra szorul. Legalább három tényezőt kell itt figyelembe vennünk. (i) A geotermikus gradiens területi változékonysága miatt ugyanahhoz a mélységhez eléggé eltérő hőmérsékletek tartozhatnak. (ii) Az azonos mélységben lévő víztartó rétegek (és a szomszédos vízzáró rétegek) szerves anyag tartalmi között akár nagyságrendnyi különbség is lehet. (iii) A mélyre lejutó csapadékvíz felhígítja az eredeti pórúsvizet. Ha a csapadékvíz hozzákeveredése óta kevés idő telt el, akkor a további érésel keletkező CO₂ nem tudja ellensúlyozni a hígulást.



3. Ábra. A hidrogén-karbonát tartalom változása a mélységgel

A 4. ábrán a hidrogén-karbonát tartalom mélységgel való változását mutatjuk az ismert O-izotóp arányú vizek példáján. Látható, hogy az O-izotóp arányok alapján elkülönített három termásvíz csoport mindegyikében nő a mélységgel a HCO₃ tartalom. A főként vagy teljes mértékben az utolsó eljegesedés során, legfeljebb 65 ezer évvel ezelőtt beszivárgott csapadékból álló, O-izotóposan könnyű vizek mezője eléggé élesen elkülönül a tengerből ill. a csökkent sótartalmú Pannon tóból származó több millió éves, O-izotóposan nehéz vizek mezőjétől; hasonló mélység esetén az idős vizek HCO₃ tartalma szinte mindig nagyobb a fiatal vizekéénél. Ez a két termásvíz csoport közötti különbség bizonyítja, hogy a csapadékvíz okozta hígulásnak nagy szerepe van a termásvizek kémiai jellege szempontjából.

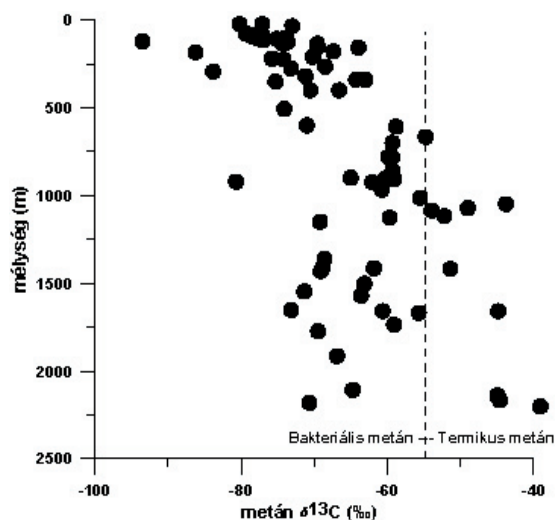
Az O-izotóp arány alapján a fiatal és az idős termásvíz csoport között átmenetet alkotó harmadik termásvíz csoport mezője eléggé jól egyezik az idős vizek mezőjével, valószínűsítve, hogy ezek az izotóposan átmeneti jellegű vizek is idősök, feltehetőleg a Pannon tó kiédesedett fázisát képviselik.



4. Ábra. A hidrogén-karbonát tartalom változása a mélységgel a különböző O-izotóp arányú termásvizekben

4.2. Metán

A felszín alatti víz metántartalma <1 és 1000 l/m³ között változik és a mélységgel nem mutat határozott növekedést.¹²⁻¹⁴ Az 5. ábra a vízben oldott metán C-izotóp arányának mélységgel szerinti változását mutatja. 1 km-nél kisebb mélységben a metán $\delta^{13}C$ értéke mindig negatívabb -55 ‰-nél, mutatva a bakteriális metán túlsúlyát.¹⁴⁻¹⁶ A C-izotóp arány alapján egyes 1 és 2,2 km közötti mélység intervallumból termelt vizeknél már kimutatható termikus metán hozzájárulás, de a tárolók többségében még mindig a bakteriális metán uralkodik. Ugyanakkor az alföldi gáz- és olajtelepek nagy többségének metánja ugyancsak a C-izotóp arány alapján termikus



5. Ábra. A vízben lévő metán C-izotóp arányának változása a mélységgel

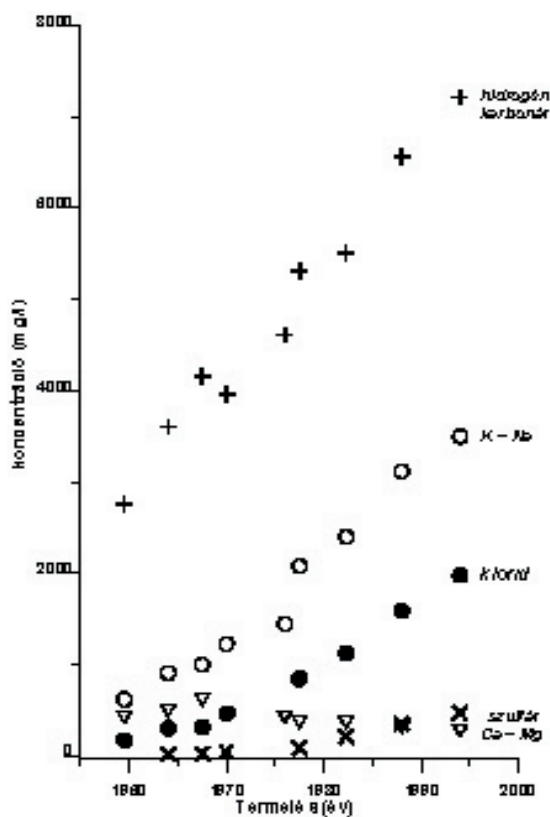
eredetű^{11,17}. Ezek a tények azt sugallják, hogy az alföldi szénhidrogén telepek viszonylag jól „szigeteltek”, metán tartalmuk elszökése nem intenzív.

5. Víz minőség változás a termelés során

A kitermelt termálvíz helyére a szomszédos tároló kőzetek pórusterét kitöltő víz áramlik be. Ha ez utóbbi oldott anyag tartalma jelentősen különbözik a kitermeltétől, akkor intenzív és folyamatos termelés során a víz minősége jelentősen megváltozik.

Jó példát adnak erre a bükkföldi termálvíz termelése során gyűjtött tapasztalatok. Bükkföldön a termálvizet a törmeléken üledékekből felépült kisalföldi medence aljzatához tartozó, kiemelt helyzetben lévő paleozoós dolomit tartalmazza. 37 éves (1959-96) intenzív termelés során az eredetileg Na - Ca - Mg hidrogénkarbonátos típusú, szulfátban szegény vizet Na - hidrogénkarbonátos - kloridos típusú, szulfátban gazdag víz váltotta fel, miközben az igen magas, valószínűleg zömmel alsó kéreg eredetű CO₂ tartalom jelentősen - 1.1ről 0.73 l/l-re - csökkent.

A 6. ábra a bükkföldi termálvíz oldott anyag tartalmában a termelés során bekövetkezett változást szemlélteti Klopp - Horváth¹⁸ nyomán. A fokozatos, de drasztikus változások jól tükrözik az eredeti — karsztvíz és a betemetődés során átalakult tengervíz/tóvíz keveredésével kialakult — termálvíznek a kiemelt helyzetben lévő dolomitot körülvevő miocén és pannon tároló rétegeket kitöltő átalakult és valószínűleg evaporitokkal érintkező tengervíz/tóvízzel való fokozatos keveredését, helyettesítését.



6. Ábra. A bükkföldi termálvíz fő oldott komponensei koncentrációjának változása a termelés során

6. Konklúziók

A törmeléken tárolókból termelt hazai termálvizek nagy többsége a Pannon tó csekély sótartalmának és a gyakran jelentős csapadék víz hozzájárulásnak megfelelően kevés kloridot tartalmaz és Na-hidrogén-karbonát típusú.

A Na zöme a plagioklásznak a szervesanyag bakteriális degradációjával és érésével keletkezett CO₂ általi hidrolíziséből származik. A Na-hidrogén-karbonát tartalom a mélységgel — bár nagy szórással — nő.

A jórészt -55‰-nél negatívabb δ¹³C tanúsága szerint a vizsgált termálvizekben oldott metán zömében bakteriális eredetű. Egyes hazai termálvizek CO₂ tartalmának jelentős része, vagy akár a zöme a kéreg alsó részén, karbonátok hóbomlásával keletkezett.

Intenzív, több évtizedes termelés a termálvíz oldott só és gáztartalmának drasztikus megváltozásához vezethet.

Köszönet nyilváníítás

Marton Lajos és Varsányi Irén lektorok megjegyzéseikkel és segítőkéz bírálatukkal lényegesen javították a dolgozatot.

Hivatkozások

1. Kharaka, Y.K.; Hull, R.W.; Carothers, W.W. *SEPM Short Course*. **1985**, 17, 79-176.
2. Froelich, P.N.; Klinkhammer, M.I.; Bender, M.L.; Luedtke, N.A.; Heath, G.R.; Cullen, D.; Dauphin, P.; Hammond, D.; Hartman, B.; Maynard, V. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1979**, 43, 1075-1090.
3. Jörgensen, B.B. *In Marine Geochemistry*; Schulz, H.D.; Zabel, M., Eds.; Springer: Berlin, **2000**; pp 173-207.
4. Carothers, W.W.; Kharaka, Y.K. *AAPG Bulletin*. **1978**, 62, 2441-2453.
5. Schoell, M. *AAPG Bulletin*. **1983**, 67, 2225-2238.
6. Varsányi, I.; Matray, J-M.; Ó.Kovács, L. *Chem. Geol.* **1997**, 140, 89-106.
7. Vető, I.; Klopp, Á.; Horváth, I.; Kárpáti, Z.; Tóth, Gy. *Hidrol. Közl.* **1998**, 78, 240-246.
8. Vető, I.; Klopp, G.; Horváth, I.; Kárpáti, Z. *In Geofluids II '97 Contributions to the Second International Conference on Fluid Evolution, Migration and Interaction in Sedimentary Basins and Orogenic Belts*, Hendry, J.P.; Carey, P.F.; Parnell, J.; Ruffell, A.H.; Worden, R.H. Eds.; The Queen's University of Belfast: Belfast, **1997**; pp 311-313.
9. Stute, M.; Deák, J. *Radiocarbon*. **1989**, 31, 902-918.
10. Marton, L.; Mikó, L. *Hidrol. Közl.* **1989**, 69, 50-57.
11. Clayton, J.L.; Spencer, C.W.; Koncz, I.; Szalay, Á. *Org. Geochem.* **1990**, 15, 233-247.
12. Hutter, E.; Karácsonyi, S. *Hidrol. Közl.* **1982**, 62, 104-116.
13. Varsányi, I.; Matray, J-M.; Kárpáti, Z.; Ó.Kovács, L. *Chem. Geol.* **2002**, 189, 165-182.

14. Vető, I.; Futó, I.; Horváth, I.; Szántó, Zs. *Org. Geochem.* **2004**, *35*, 613-623.
15. Karácsonyi, S. *Hidrol. Közl.* **1986**, *66*, 338-342.
16. Kárpáti, Z.; Sajgó, Cs.; Vető, I.; Klopp, G.; Horváth, I. *Org. Geochem.* **1999**, *30*, 701-712.
17. Koncz, I.; Etlér, O. *Org. Geochem.* **1994**, *21*, 1069-1080.
18. Klopp, G.; Horváth, I. **1996**. In *Kárpát-medence vízkészlete és vízi környezetvédelme*: Magyar Hidrológiai Társaság Vol. II, pp 844-858.

Outlines of the geochemistry of the Hungarian thermal waters

In the first part of the paper bacterial degradation and maturation of the sedimentary organic matter (OM) are shortly discussed from point of view of amount and composition of dissolved salt. Clastic aquifers of the mostly lacustrine, hot Neogene-Quaternary Pannonian Basin contain the major part of the thermal water reserve of Hungary, but fractured aquifers of the basement are also of certain importance. Waters filling clastic and basement aquifers are mostly of Na-HCO₃ and Na-Ca-HCO₃ types, respectively. Intense flushing of clastic aquifers by isotopically very light meteoric water infiltrated during the last glacial period characterises non-negligible portions of the basin up to 2 km depth.

Chemical evolution of the subsurface water is driven by the quasi continuous production of CO₂ due to bacterial and thermal degradation of OM taking place in the aquifers and the surrounding aquitards. In some areas CO₂ generated by thermal decomposition of carbonates in the lower crust plays also an important role. CO₂ dissolving in the water results in hydrolysis of plagioclase and

dissolution of the liberated sodium. These processes are reflected by increases of alkalinity and sodium content with increasing depth.

Amount of methane, the other important gaseous product of degradation of OM ranges between less than 1 to 1000 l/m³ and does not show a definite depth trend. Carbon isotope ratio shows that the methane in the aquifers of the upper 1 km is of almost „pure” bacterial origin and thermal methane plays only a minor role even in the aquifers of the 1-2 km depth interval.

Flushing of the aquifers by glacial age meteoric water results in decreases of amounts of dissolved solids and gases. The numerous oil and gas fields of the area do not affect significantly the gas content of the thermal water reserves.

Intense, long-term production of thermal waters can result in drastic changes of amount and composition of dissolved solids and gases.