

# A magyarországi termálvizek geokémiájának vázlatja

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 tárolókőzet közötti kölcsönhatás) megelőzése ill. mérséklése megköveteli a kémiai tulajdonságokat megszabó folyamatoknak, vagyis a termálvíz geokémiájának az ismeretét/megértését.

A felszínalatti vizet törmelékes 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.

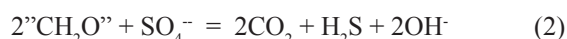
A következőkben először áttekintjük azt, hogy az egyes oldott komponensek milyen módokon/mikor kerülhetnek a vízbe, ill. válhatnak ki belőle, majd áttekintjük a hazai termálvizek geokémiáját.

## 2. A vízben oldott anyagok eredete

### 2.1. Törmelékes tároló kőzetek

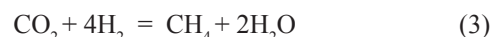
A víztartó kőzetek jó része laza homokként/iszapként folyók, tavak vagy tengerek fenekén rakódik le. Ezek a felszíni vizek nagymértékben eltérő mennyiségű és minőségű oldott anyagot tartalmaznak és ezek a különbségek nagyban kihatnak a megfelelő üledékekbe bezárt víz kémizmusára. Betemetődésük során 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) okozza<sup>1</sup>.

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 H<sub>2</sub>-t, ammóniát és acetátot termelnek.<sup>2,3</sup> 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.<sup>2,3</sup>

A szulfát tartalom 0.1 mmol/L alá csökkenése után<sup>3</sup> részben az acetát fermentációjával, részben a CO<sub>2</sub> bakteriális redukciójával az alábbi egyenletek szerint metán keletkezik.



Mindkét reakció jelentős C-izotóp frakcionációval jár<sup>4</sup>, pl. a CO<sub>2</sub> redukciója során a keletkező metán δ<sup>13</sup>C értéke akár 50-60 ‰-kel negatívabb lehet a kiindulási CO<sub>2</sub> δ<sup>13</sup>C értékénél. Mindennek eredményeképpen az acetáton, H<sub>2</sub>-n, ammónián és metánon kívül szerves eredetű bikarbonát és CO<sub>2</sub> ill. igen kevés szervesanyag, H<sub>2</sub>S ill. Mn<sup>2+</sup> és Fe<sup>2+</sup> 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 érésének a vízbe kerülő termékei közül itt a CO<sub>2</sub>-t, az ammóniát és a metánt, (továbbiakban termikus metán) emeljük ki. A termikus metán keletkezésének kezdete kb. 60 °C hőmérsékletre tehető, a CO<sub>2</sub>-é és az ammóniáé valószínűleg már kisebb hőmérsékleten megindul. A termikus és a bakteriális metán δ<sup>13</sup>C-vel kifejezett C-izotóp aránya általában -55 ‰-nél kisebb ill. -50 ‰-nél nagyobb; ez a különbség elvben módot kínál a kétféle metán megkülönböztetésére.<sup>5</sup>

A víz CO<sub>2</sub> tartalmának a szervesanyag bakteriális lebomlása és az érés miatt bekövetkező megnövekedése a tároló kőzetben lévő szilikátok, elsősorban a plagioklász — az albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) és az anortit (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) elegye — hidrolíziséhez és így az oldott Na mennyiségének megnövekedéséhez ill. CaCO<sub>3</sub> kiválásához vezet.<sup>6</sup>

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 felszabadul<sup>7</sup> 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

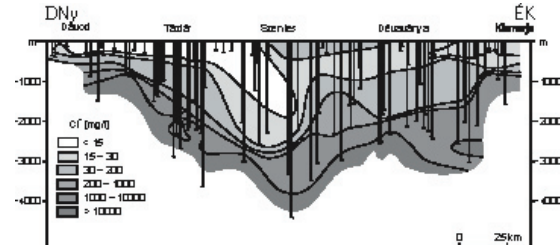
A repedéses porozitást kitöltő víz az esetek túlnyomó részében jóval a póruster kialakulása után kerül a tároló kőzetbe. Részben a rövid tartózkodási idő miatt, részben mivel ezek a tárolók többnyire a törmelékeny tárolóknál lényegesen kevesebb és/vagy kevésbé labilis szervesanyagot tartalmaznak, ez 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.<sup>6,8</sup>

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.<sup>9,10</sup> 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 mutatózó 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.

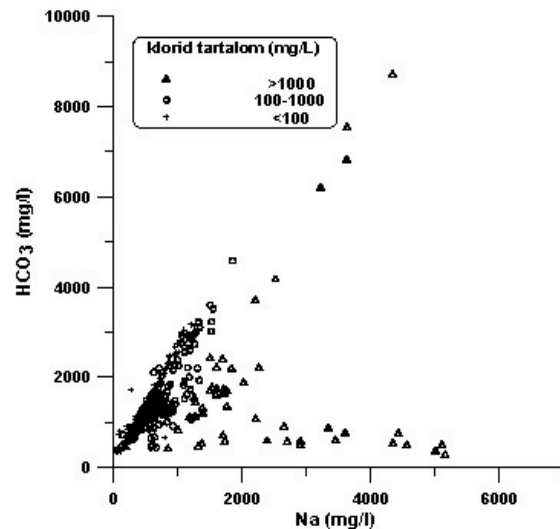


1. Ábra. A klorid eloszlása egy alföldi szelvény mentén

## 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  $\text{HCO}_3^-$  és a  $\text{Na}^+$  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  $\text{HCO}_3^-$  és a  $\text{Na}^+$  ionsúlyainak

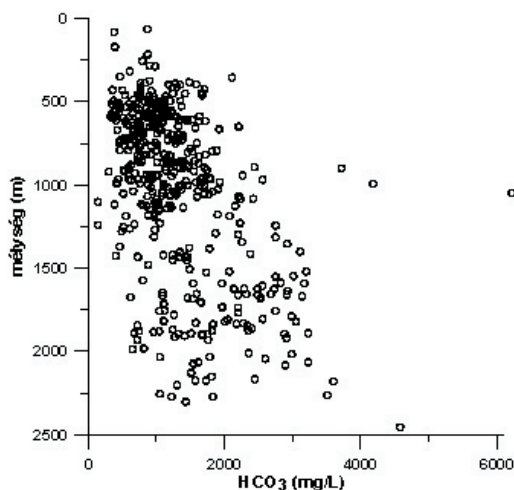


2. Ábra. A nátrium és a hidrogén-karbonát tartalom kapcsolata

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  $\text{CO}_2$  általi hidrolízisével és Na-tartalmuk oldatba kerülésével<sup>6</sup>. Az ehhez szükséges jelentős mennyiségű  $\text{CO}_2$ -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  $\text{CO}_2$ <sup>11</sup> 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.

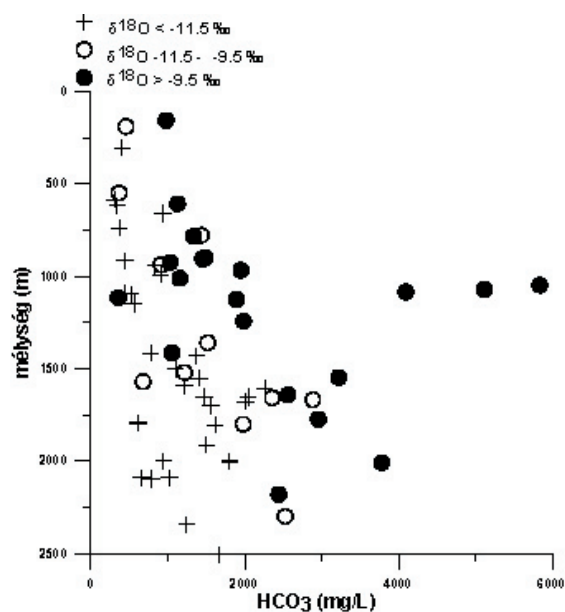
A növekvő mélységgel — legalábbis a felső 2 – 2.5 km-es mélység intervallumban — a hidrogén-karbonát tartalom nő (3. ábra). Ez nem meglepő, hiszen a növekvő betemetődéssel ill. az azzal együtt járó hőmérséklet növekedéssel az érés előrehalad és egyre újabb és újabb CO<sub>2</sub> mennyiség szabadul fel 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 CO<sub>2</sub> 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 termálvíz csoport mindegyikében nő a mélységgel a HCO<sub>3</sub> 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 HCO<sub>3</sub> tartalma szinte mindig nagyobb a fiatal vizekéénél. Ez a két termálvíz csoport közötti különbség bizonyítja, hogy a csapadékvíz okozta hígulásnak nagy szerepe van a termálvizek kémiai jellege szempontjából.

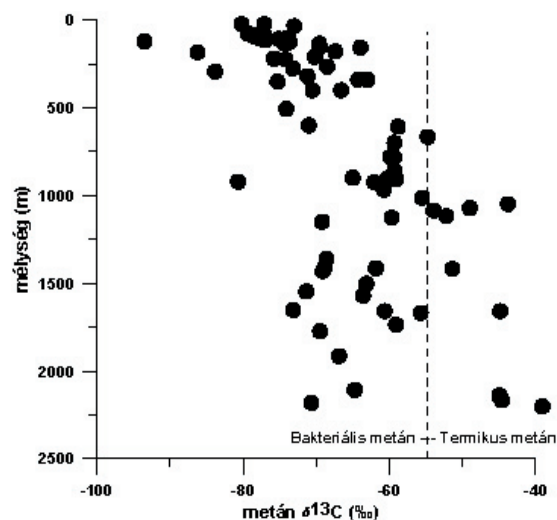
Az O-izotóp arány alapján a fiatal és az idős termálvíz csoport között átmenetet alkotó harmadik termálvíz csoport mezője eléggé jól egyezik az idős vizek mezőjével, valószínűsítve, hogy ezek az izotóposan átmeneti jellegű vizek is idősök, feltehetőleg a Pannon tó kiédesedett fázisát képviselik.



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

#### 4.2. Metán

A felszín alatti víz metántartalma <1 és 1000 l/m<sup>3</sup> között változik és a mélységgel nem mutat határozott növekedést.<sup>12-14</sup> Az 5. ábra a vízben oldott metán C-izotóp arányának mélységgel szerinti változását mutatja. 1 km-nél kisebb mélységben a metán  $\delta^{13}\text{C}$  értéke mindig negatívabb -55 ‰-nél, mutatva a bakteriális metán túlsúlyát.<sup>14-16</sup> 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

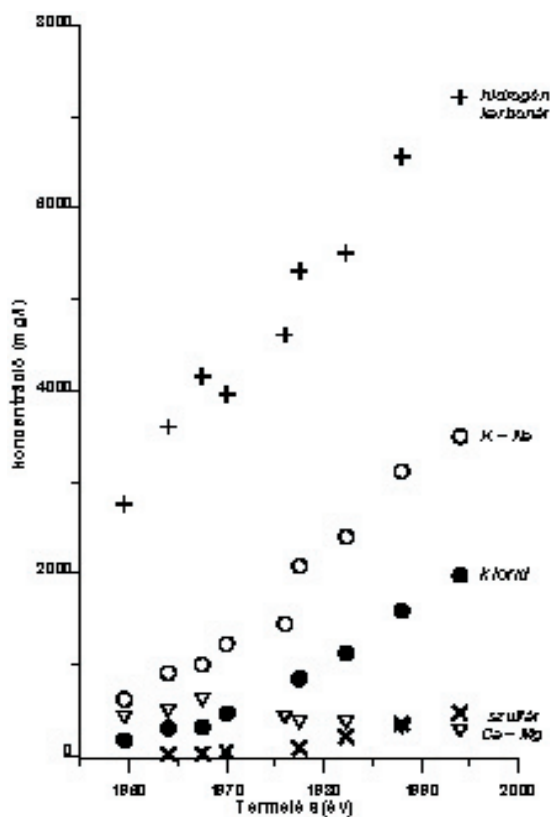
eredetű<sup>11,17</sup>. Ezek a tények azt sugallják, hogy az alföldi szénhidrogén telepek viszonylag jól „szigeteltek”, metán tartalmuk elszökése nem intenzív.

## 5. Víz minőség változás a termelés során

A kitermelt termásvíz 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 termásvíz termelése során gyűjtött tapasztalatok. Bükkföldön a termásvizet a törmelékes 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 CO<sub>2</sub> tartalom jelentősen - 1.1ről 0.73 l/l-re - csökkent.

A 6. ábra a bükkföldi termásvíz oldott anyag tartalmában a termelés során bekövetkezett változást szemlélteti Klopp - Horváth<sup>18</sup> nyomán. A fokozatos, de drasztikus változások jól tükrözik az eredeti — karsztvíz és a betemetődés során átalakult tengervíz/tóvíz keveredésével kialakult — termásvíznek 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 termásvíz fő oldott komponensei koncentrációjának változása a termelés során

## 6. Konklúziók

A törmelékes tárolókból termelt hazai termásvizek 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 CO<sub>2</sub> általi hidrolíziséből származik. A Na-hidrogén-karbonát tartalom a mélységgel — bár nagy szórással — nő.

A jórészt -55‰-nél negatívabb δ<sup>13</sup>C tanúsága szerint a vizsgált termásvizekben oldott metán zömében bakteriális eredetű. Egyes hazai termásvizek CO<sub>2</sub> tartalmának jelentős része, vagy akár a zöme a kéreg alsó részén, karbonátok hóbomlásával keletkezett.

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

### Köszönet nyilváníatás

Marton Lajos és Varsányi Irén lektorok megjegyzéseikkel és segítőkéssz 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-HCO<sub>3</sub> and Na-Ca-HCO<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub> due to bacterial and thermal degradation of OM taking place in the aquifers and the surrounding aquitards. In some areas CO<sub>2</sub> generated by thermal decomposition of carbonates in the lower crust plays also an important role. CO<sub>2</sub> 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/m<sup>3</sup> 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.