

Bevezetés

A kolozsvári Babeş-Bolyai Tudományegyetem Földrajz Kara és a Cholnoky Jenő Szakkollégium keretén belül működő kutatócsoportunk 2006 tavaszán elindította a Székelyföldi Ásványvíz Kataszter projektet, amelyben többváltozós lekérdezést lehetővé tevő adatbázist szándékszük készíteni Székelyföld ásványvíz-előfordulásairól. A projekt számos módszert foglal magába: szakirodalmi dokumentáció, terepi kiszállások, adatfeldolgozás.

A projekt keretén belül mára már több régiót vizsgálunk nagyobb rendszerességgel, amely során összefüggéseket próbálunk keresni az ásványvizek és környezetük között. A változatos földtani adottságokkal rendelkező, ásványvizekben gazdag erdővidéki régió kitűnő lehetőségeket nyújt különböző tudományos vizsgálódásokra.

Az ásványvizek oldott anyagai egyrészt közvetlenül a víz által átjárt kőzetből oldódnak ki (kősó, mészkő, gipsz, andezit, homokkő), a kőzetekben végbemenő kémiai folyamatok eredményeként keletkeznek, másrészt vulkáni utóhatások juttatják az oldott anyagot a vízbe. (JUHÁSZ, 2002) A különböző kőzettípusokon áthaladó víz különböző fiziko-kémiai tulajdonságokra tesz szert, és a kioldott anyag mennyisége valamint minősége alapján ásványvízzé válhat. A fiziko-kémiai paraméterek vizsgálata során következtetni lehet a vizek földtani eredetére, ami a kettő szoros kapcsolatára utal.

Jelen tanulmányunkban a földtani eredet és a különböző fiziko-kémiai tulajdonságok kapcsolatát vizsgáltuk az erdővidéki Barót- és Kormos-patak vízgyűjtőjében fellelhető ásványvíz-előfordulások tükrében. Kutatásunk alapját PRICĀJAN 1972-es földtani eredet szempontú felosztása képezi, amely négy kategóriába sorolja az erdővidéki ásványvizeket: kréta-összlet, vulkáni-összlet, vulkanogén üledékes képződmények valamint negyedkori üledékekből származó előfordulások. Az említett szerző szerint a kréta-összletből feltörő vizek igen magas ásványanyag- és szén-dioxid-tartalommal rendelkeznek, a vulkáni eredetű képződményekből feltörő vizek azonban alacsony ásványanyag-tartalommal viszont szintén magas szén-dioxid-tartalommal rendelkeznek egy ÉÉNy-DDK irányú törésvonalnak köszönhetően. Ez a törésvonal a kréta-összletből feltörő vizekre is hatással van Pricăjan szerint. Dolgozatunkban ezen összefüggések helytállóságát próbáltuk bizonyítani saját méréseink által.

A kutatott terület földtani ismertetője

Vizsgált területünk a Baróti-medence, amely Kovászna megye ÉNy-i részén található, a Barót-patak és a Kormos-patak völgyében. Határait K-en a Baróti-hegység, É-on a Dél-Hargita, Ny-on a Persány-hegység képezi, tengerszint feletti magassága 475–650 m között változik. A medence fiatal keletkezésű, kora körülbelül 2,5–3 millió év. (RĂDULESCU, SAMSON, 1985) A medence aljzata túlnyomórészt a felsőkárpáti flisövezet Csalhó-takarójának antiklinális–szinklinális redőkbe gyűrt, erodált és tagolt felszínű, kréta-kori egysége. A Csalhó-takaró alsó szintjeit képező Szinajai alsókréta, illetve a Bisztrai barrémi–apti egységekből álló flis üledékösszet e területen nagyobb kőzettani változatosságot mutat, mint az ismert belső flis sorozatok nagyobb része: márgák, meszes márgák, meszes, csillámos homokkövek, konglomerátumok, agyagpalák, mikrobreccsák és breccsák alkotják. (LÁSZLÓ et al., 1997a, PELTZ, 1971)

A kréta-időszaki összlet a térség déli és keleti részén jelenik meg, helyenként a harmadidőszaki és eruptív rétegek alól is előbukkan. A Kormos-patak felső szakaszán, az Aranyos-patakkal való összefolyásnál, az összletet sárgás márga, szürkés, lemezes márga, meszes márga valamint darabos homokkő képviseli. A Valál-patak felső szakaszán megtaláljuk a kréta és a pliocén üledékek közötti határt. (GHEORGHIU, 1956)

Tektonikailag, a medencét mozaikos szerkezet jellemzi, amelyben időrendileg az alábbi fő irányok rajzolódnak ki.

- K-irányú gyűrődések, É–D-i tengelyű redőátnyíródások és K-i irányú, nagyméretű feltolódások, ÉNy–DK-i és ÉK–DNy-i törések
- É–ÉNy-i irányú torlómozgások, ÉK–DNy-i csapású, kisméretű feltolódási frontok, É–D-i és K–Ny-i törések
- Az ÉK–DNy-i feltolódási frontok, illetve átlós törések mentén kis méretű horizontális elmozdulások (LÁSZLÓ et al., 1998, AIRINEI et al., 1972)

A Kárpátok fő szerkezeti irányvonalában kialakult egy É–D irányú vetőrendszer, amit egy ÉK–DNy-i irányú, a Dél-Hargitára merőlegesen elhelyezkedő vetőrendszer harántol. A Baróti-medence déli részén húzódik egy K–Ny irányú krusztális vetőrendszer. (LÁSZLÓ et al., 1997b)

A regionális tektonikai mozgások a terület részleges kiemelkedését eredményezték, így a mai arculat a pliocén–pleisztocénben alakult ki. (LÁSZLÓ et al., 1997a; v. ö.: RĂDULESCU, SAMSON, 1985)

A Dél-Hargita fő vonulatában beinduló vulkanizmus nagyban megváltoztatta a szomszédos medencékben lerakódó üledékek típusát és azok természetét, beindítva egy

kontinentális típusú üledékesedést. Jelentős befolyással bírt ebből a szempontból a vulkánok által termelt törmelékanyagok nagy mennyisége, amely létrehozta a vulkanogén üledékes rétegsorokat. (LÁSZLÓ et al., 2002)

Ez a rétegsor egyenlőtlenül települ rá az erodált kréta flis felszínre és három rétegcsoporthoz tartozó piroklasztit-összletből áll. A három réteg három elkülönülő vulkáni tevékenységre utal, amelyek a Keleti-Kárpátok belső vonulatában lezajlott mészkalkáli vulkáni tevékenység befejező szakaszát képviselik. (LÁSZLÓ et al., 1999)

Az alsó vulkáni szint az Észak-Hargita–Lucs szerkezet vulkanitjainak egyidejű és utólagos áthalmozódása a kora-pliocénben. Anyagának túlnyomó részét több típusú andezit, andezites vulkanoklasztit, illetve durva és közepes szemcseméretű lapillitufa alkotja. Bardóc településtől É-ra az összlet vastagsága az 50 m-t is elérheti, majd Erdőfűlétől a Kormos-patak völgyén felfelé folyamatosan tovább vastagszik.

A középső vulkáni összlet anyaga a Kakukk-hegy–Tirkó–Mitács–Piliske centrumok működéséből származik és a késő-pliocén idejére tehető. Az összlet anyaga már elzáródó, kiédesedő tengeri környezetben képződött, a medence ÉK-i peremén kiemelkedő szárazulati térszín nagy hatással volt a medencebeli üledékképződési folyamatokra. Vastagsága É-on elérheti a 350 m-t is, D-felé néhány helyi mélyedés kivételével 20–30 m-nél keskenyebb.

Az összletre hármas tagoltság jellemző. Az agyagmárga sorozatra előbb egy általánosan elterjedt finomszemcséjű, helyenként agyagosodott, különböző méretű elemekből épülő andezittufa-sorozat települt, mely többszöri kitörés terméke lehetett. A finomszemcséjű agyagos tufa képezi a réteg egyharmadát, amire durvább szemcséjű lapillitufa és vulkanoklasztit települt heves kitörési szakaszok következtében. (LÁSZLÓ et al. 1999)

A kora-pleisztocén idején újra beindult tektonikus mozgások a vulkáni tevékenység újabb tetőzését idézték elő, különösen a Hargita déli egységeiben. Ekkor alakult ki a felső vulkáni összlet, amelyet a Piliske–Csomád piroklasztitjai alkotják. Ezek vegyes összetételűek és 50–90 m vastagságot is elérhetnek: cementálódott andezittömbökből álló piroklasztitok, helyenként fél méter átmérőjű andezittömbök, limonitosodott agyagok, tufa, vörös andezitek, vörös breccsák alkotják. (LÁSZLÓ et al. 1999, GHEORGHIU, 1956)

Az alsó és felső rétegsorok lerakódása tavi-folyóvízi környezetben történt. Az alsó egy transzgresszió bevezető fázisa, édesvízű tavakkal, míg a felső a regressziót követő állapotban alakult, fokozatosan kiédesedő vízű maradványtavakkal. A Baróti-medence fokozatosan elszigetelődött és elkezdődött víz-borítottságának fokozatos visszahúzódása. (LÁSZLÓ et al., 1998, LITEANU et al. 1962)

A Baróti-medencében jelentős, tavi környezetre utaló diatomitokat valamint az aktív vulkanizmus utolsó szakaszára utaló horzsakő-összleteket is találunk. A horzsaköves tufák nagy területen szóródtak szét a medence központi részén, többször megszakítva a folyami-tavi üledékképződés menetét. (LÁSZLÓ et al., 2002)

A diatomit-összletek 2,5–3 km-es ÉNy–DK-i kiterjedésben terülnek a Hargita-vonulat DNy-i lejtőin egy tektonikus lineamens mentén, párhuzamosan a fő vulkáni vonulattal. A magyarhermányi völgy diatomitos üledékeire egy 15–20 cm vastagságú, folyóvízi környezetben lerakódott kavicsréteg települt. Ez a kvarcos kavicsréteg minden bizonnyal a kristályos–mezozoós övből származik, esetleg a belső flis-zóna Szinajatakarójának terméke. Ez a réteg más völgyekben hiányzik – valószínűleg elfedődött a különböző vulkanoklasztitok által. (LÁSZLÓ et al., 2002, SAVU, 1981)

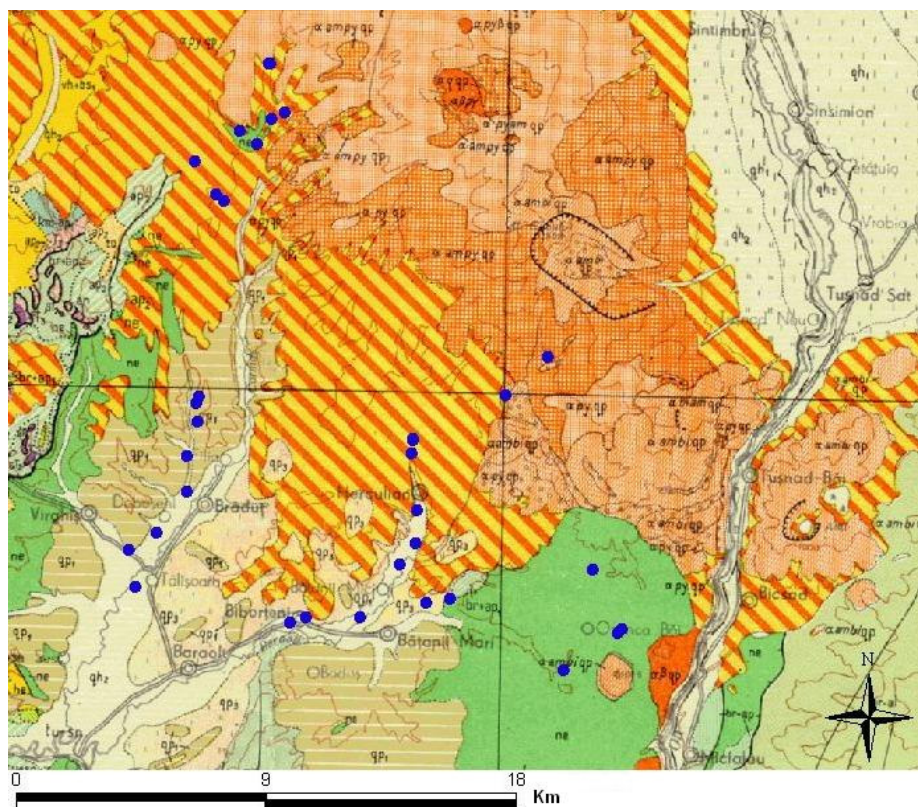
A vázolt üledékösszletbe vágódott bele a jelenlegi vízhalózat, a Barót- és a Kormos-patak, valamint azok mellékpatakjai. A hermányi kavicsréteg arra enged következtetni, hogy valamikor a Barót-patak vízgyűjtője sokkal kiterjedtebb lehetett. A Kormos-patak vízgyűjtője ezzel szemben a Baróténál kisebb területet fogott át, és ma is jóval gyengébben fejlett a völgyhálózata és a vízgyűjtő medencéje. A Kormos völgyének mindkét oldalán fellelhető diatomit rétegek a patak középső-pleisztocén-kori keletkezésére utalnak. (LÁSZLÓ et al., 2002)

A törésrendszerek mentén erőteljes vulkáni utóműködés nyomai észlelhetők. A fiatalabb, hidrogeológiai szempontból aktív szerkezeti vonalak mentén kialakult hóáramlás huzamosabb ideig működött, hozzájárulva a ma is aktív gázáramlások és szénsavas ásványvizek felszínre kerüléséhez. (LÁSZLÓ et al., 1997a) Az ásványvíz-előfordulások a Kormos- és Barót-patak vízgyűjtőiben jelennek meg és jelzik a medence szubvulkáni tevékenységét, illetve a terület töréses öveit É–D, ÉK–DNy irányban. (LÁSZLÓ et al., 1997b)

A Baróti-medencében négy különböző vízáadó rétegből származnak ásványvizek: kréta-kori, vulkáni-összletből, vulkanogén üledékes képződményekből és negyedkori szárazföldi eredetű üledékekből. (PRICĀJAN, 1972)

Az ásványvíz-előfordulásokat a geológiai eredetük alapján különböztetjük meg.

A vulkáni valamint vulkanogén üledékes összletből származó ásványvizek a Kormos-patak felső folyása mentén, valamint a Barót-patak vízgyűjtőjének ÉK-i részén jelennek meg, a Fenyős-, Györgykovács-, Kígyós- és Sűgő-patakok mentén. A Barót-patak vízgyűjtőjében a mellékpatakok közül a Fenyős-patak menti ásványvizeket vizsgáltuk. Az itt feltörő ásványvizek összefüggésbe hozhatók egy ÉÉNy–DDK irányú törésvonallal. (AIRINEI et al., 1972, PRICĀJAN, 1972)



1.ábra: Erdővidék földtani térképe 1:200 000 (IANOVICI et al., 1966)

A Fenyős- és Györgykovács-patakok környéke több földtani jellegzetességet is mutat. Itt már a 18. század elején bányászták a limonitos vasércet és itt található a bodvaji vasolvasztó hámor, amelyben 1954-ben olvasztottak utoljára vasat. (KISGYÖRGY, 1973) A kiváló minőségű vasat adó limonitos vasércnek egy diatomit-rétegben helyezkednek el. A bányászat során, meddőként kerültek a felszínre a réteges opálok, amelyeket BÁNYAI János ismertetett először és „dobostortaopál”-ként vezetett be a földtani irodalomba. A régi bányák hányójából lehet ezt a ritka és érdekes opálfajtát gyűjteni. A felhagyott bányaüregeket ma kitöltik a feltörő ásványvizek és borvizes barlangokat hoznak létre.

E terület változatos kőzettani felépítéséből megemlíthető a biotitos, vöröses színű andezit, amelyből a magyarhermányi kőfaragók sírköveket, épületelemeket, kőfaragványokat készítettek. (BÁNYAI, 1932, DÉNES, 2003)

A Fenyős-patak menti ásványvíz-előfordulások langyos borvizek, kis vízhozammal és viszonylag alacsony oldottanyag-tartalommal. A karbonátos, kalciumos, magnéziumos, vasas, szénsavas ásványvizek kategóriájába sorolhatók. Magas szabad szén-dioxid tartalommal rendelkeznek és gázfeltörés kíséretében jönnek a felszínre, amit az ÉÉNY–DDK irányú törésvonal jelenlétével magyaráznak. (AIRINEI et al., 1972, PRICĂJAN, 1972) Forráshelyeik körül rozsdaszínű vasokkert raknak le. (DÉNES, 2002)

A Kormos-patak felső folyása mentén a vulkáni valamint vulkanogén üledékes képződmények mellett több helyen a kréta-összlet is előbukkan. (GHEORGHIU, 1956)

Az ásványvíz-előfordulások a bodvaji előfordulásokhoz hasonlóan alacsony oldottanyag-tartalommal és kis hozammal rendelkeznek. Kivételt képez néhány előfordulás, amely 1 000 mg/l oldottanyag-tartalom fölötti mineralizációval rendelkezik.

A kréta-összletből feltörő ásványvíz-előfordulások a térség DK-i részére jellemzőek. A szénsavas ásványvizek az Uzonka-patak mentén valamint a Nagy-Murgó É-i oldalán törnek fel. (PRICĂJAN, 1972) A karbonátos, kalciumos, magnéziumos, vasas ásványvizeket erős szén-dioxid gázfeltörés kíséri, vízhozamuk alacsony, oldottanyag-tartalmuk 400–500 mg/l. Vasas lerakódással rendelkeznek; Uzonkafürdő területén védett vasas, borvizes lápot hoztak létre.

A Pisztrángos-patak mentén is fellelhető egy kalciumos, magnéziumos forrás, amely 5 m magas, kúp alakú lerakódást hozott létre. Oldottanyag-tartalma meghaladja az 1 000 mg/l értéket. Ez a Pisztrángosi-borvíz.

A kréta-összletből feltörő ásványvizek PRICĂJAN (1972) szerint Uzonkafürdő környékén az alsókréta Szinaja-flisösszletből származnak, amely karbonátos, kalciumos, magnéziumos jellegű kölcsönöz nekik. A vasoxidok a flisből és a Nagy-Murgó vulkáni képződményeiből eredeztethetők. A kettő határövezete Uzonkafürdő területén található, így a vizek mindkét rétegen áthaladva dúsulnak ásványi anyagokban. (PRICĂJAN, 1972) A vizek magas szabad szén-dioxid tartalmát Uzonkafürdő területén is a ÉÉNY–DDK irányú törésvonal mentén feltörő gázoknak tulajdonítják. (BANDRABUR et al., 1973)

A negyedidőszaki üledékek a Baróti-medence központi részében található a Kormos- és Barót-patakok mentén. Vargyas, Olasztelek, Bibarcfalva, Kisbacon, Magyarhermány és Nagybacon településekben, vagy a települések között, patakok partjain található az ebből az összletből feltörő ásványvizek. Gyakran a helyi települések természetes „faluborvizeként” jelennek meg, vagy geológiai és hidrogeológiai fúrásokon keresztül kerülnek a felszínre.

A természetes ásványvízforrásokat valamint mesterséges előfordulásokat külön elemezzük, mivel a mesterséges előfordulások esetében a táplálás nemcsak egy földtani rétegből történhet, így különböző vízáadó rétegek vizei keveredhetnek.

Az ásványvizek karbonátos, kalcium–magnéziumos, alkáli, vasas, szénsavas jellegűek és magas szabad szén-dioxid tartalommal rendelkeznek. A vizek ásványi anyagokkal való dúsulása a szén-dioxidnak köszönhető, amely a kréta-összlet törésvonalai mentén közlekedik. (PRICĂJAN, 1979)

Módszerek

Feltevésünk igazolására számos kutatási módszert alkalmaztunk. Fontosnak találtuk, hogy megfelelően tájékozottak legyünk a kutatott terület természetföldrajzi, földtani és vízföldtani viszonyairól. A szakirodalom tanulmányozását terepi vízelemzési módszerek követték. A vizek fiziko-kémiai paramétereinek meghatározására helyszíni méréseket valamint laborelemzéseket is alkalmaztunk. A laborelemzések kitűnő lehetőségnek bizonyultak terepi méréseink helyességének ellenőrzésére, dolgozatunkban csak saját adataink alapján próbálunk választ adni feltevésünkre.

A helyszíni mérések végrehajtásához egy kisebb, különböző fiziko-kémiai paraméterek mérésére alkalmas műszerpark áll a rendelkezésünkre: egy Merk Rqflex plus 10 reflektométer és egy Thermo hordozható elektródás multiparaméter mérő. A koordináták rögzítéséhez Garmin GPS Map 60 terepi helyzet-meghatározókat használunk. A kapott adatokat egy szintén általunk kidolgozott adatlapon rögzítjük. Az adatok Excel adatbázisba kerülnek, amely későbbi egyszerű és gyors visszakereshetőséget biztosít, és a fiziko-kémiai paraméterek különböző adatfeldolgozási módjaira nyújt lehetőséget. Az adatok térképi megjelenítésében segítségünkre van több térinformatikai program is.

A Thermo hordozható elektródás multiparaméter mérő elektrokémiai mérések elvégzését szolgálja. Terepen és laboratóriumban egyaránt használható. Több fajta elektróda csatlakoztatható hozzá, így módunk van egy műszerrel több paramétert is mérni. Méréseink során elektromos vezetőképesség valamint pH elektródákkal dolgoztunk. Mindkettő képes az alapfunkció mellett más paraméterek meghatározására, például mindkettő alkalmazható vízhőmérséklet mérésére is. A legsokoldalúbb azonban a vezetőképesség elektróda, amely a vezetőképességi értékből származtatással megadja a vizek összoldottanyag-tartalmát (TDS) és a sótartalmát is.

Annak érdekében, hogy a valóságnak megfelelő értékeket kapjunk, a műszer rendszeres, mérések előtti kalibrálása szükségeltetik. Ez elektródánként változó kalibráló oldatok alkalmazásával történik, így az elektromos vezetőképesség elektródát az 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ -es vezetőképességű oldatra, a pH elektródát 4-es pH-jú oldatra kalibráljuk.

Az elektromos vezetőképesség és származtatott paramétereinek (TDS, sótartalom) meghatározása

Az elektromos vezetőképesség az egy oldatnak azon képessége, amellyel áramot képes vezetni.

Egy adott elektrolit-koncentrációval rendelkező oldat vezetőképessége változik a hőmérséklettel. A vezetőképességi érték hőmérséklettel arányosan történő változása az oldatok hőmérsékleti együtthatójával magyarázható. Ez a hőmérsékleti együttható minden oldat esetében változik. Műszerünk a vízmintákra általában a $2,1\%/^{\circ}\text{C}$ -os lineáris hőmérsékleti koefficienszt használja a kiegyenlítéshez. Ugyanakkor állítható hőmérsékleti együtthatóval ($0,0\%/^{\circ}\text{C}$ -tól $10,0\%/^{\circ}\text{C}$ -ig) is rendelkezik.

Egy oldat hőmérséklet által kiegyenlített vezetőképessége egy adott vonatkoztatási hőmérsékleten mért vezetőképességi értéket jelent. Ez a hőmérséklet lehet 25°C , 20°C vagy 15°C . Az általunk használt vonatkoztatási hőmérséklet 25°C . A vonatkoztatási hőmérsékleten mért vezetőképességi érték nem igényel további kiegyenlítést. Minél közelebb áll a minta hőmérséklete a kiválasztott vonatkoztatási hőmérséklethez, annál nagyobb az esélye, hogy a valóságnak megfelelő vezetőképességi értéket kapjunk. Ha a mérés elvégzésekor egyidejűleg a minta hőmérsékletét is mérjük, a hőmérsékleti együttható és a vonatkoztatási hőmérséklet alapján a műszer automatikusan elvégzi a kiegyenlítést a hőmérsékleti változásokra.

Az elektromos vezetőképesség és a TDS között szoros összefüggés van, mivel a víz vezetőképességét az abban oldott sók ionjai adják. A mérés eredménye függ az ionok fajtájától, a víz hőmérsékletétől, az oldat viszkozitásától és az ionkoncentrációtól. Az ionkoncentráció pedig a TDS értékkel arányos. (FREEZE et al., 1979, MAKRAY, 2006) A TDS a vízben oldott szerves anyagok összességét jelöli. Ezek a szerves anyagok vezetnek az áramot, innen az összefüggés a két paraméter között. A mért vezetőképességi értékek az oldatban előforduló szerves oldott-anyagok jelenlétére utalnak.

A TDS meghatározására több módszer használatos. A hagyományos módszer alapján egy meghatározott térfogatú, gondosan homogenizált, illetve szűrt vízmintát szárazra párolnak, a maradék tömegét 105°C -on való szárítás után lemérik. Ezzel a közvetlen módszerrel lehet a legpontosabban mérni, de terepen nem végezhető, aprólékos laboratóriumi munkát igényel. (MAKRAY, 2006) A másik módszer az elektromos vezetőképesség mérésén alapszik. A mérőműszer a TDS értéket a vezetőképesség értékéből származtatja egy $0,49$ -es szorzóval. Ásványvizek esetében a szorzó $0,55$ - $0,75$ között változhat, attól függően, hogy milyen a minta ionösszetétele (FREEZE et al., 1979). A mérőműszer által használt $0,49$ -es szorzótényező indokolt természetes vizek vizsgálata esetében.

A műszer a vezetőképességi értékekből származtatja a minták sótartalmát is, amelyet aztán az oldott-oxigén mérésnél is alkalmaz, ezért a vezetőképesség és az oldott-oxigén mérése egyidejűleg kell történnjen.

A pH értékek meghatározása

A vegyi bomlás következtében a vízben pozitív töltésű hidrogén és negatív töltésű hidroxilionok találhatóak. Az egyes fajta ionok egységnyi térfogatban levő mennyiségét nevezzük koncentrációnak (hidrogénion-koncentráció, hidroxilion-koncentráció). A desztillált vízben ezek az ionok egyenlő számban vannak jelen, az ilyen víz semleges. A hidrogénion-koncentráció igen kis érték, ezért 10-es alapú negatív logaritmusát adjuk meg jellemzőnek, és pH-val jelöljük. A semleges kémhatású vízben a hidrogénion-koncentráció 10^{-7} , azaz $\text{pH}=7$. Ha a víz nem tiszta és savakat vagy savanyú kémhatású oldott sókat tartalmaz, feldúsul a hidrogénion, savas kémhatású ($\text{pH}<7$) lesz, ha a hidroxilionok dúsulnak fel, lúgos kémhatású lesz a víz ($\text{pH}>7$). A hidrogénion-koncentráció a víz oldóképességére ad jellemző értéket. A kisebb pH-jú víz reakcióképesebb, agresszívebb a nagyobb pH-júnál. (JUHÁSZ, 2002)

A pH értékek kimutatásához szintén az elektródás műszert alkalmaztuk.

1.1. A szabad-szén-dioxid és hidrogén-karbonát meghatározása

A vízben a szén-dioxid többféle változatban van jelen: CaCO_3 és MgCO_3 , molekulákba beépítve, **kötött állapotban**, a hidrogén-karbonátokban, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,



2.ábra: A műszerpark (saját fotó)

tartozékos állapotban van az a kémiailag le nem kötött szén-dioxid, amely a karbonátok oldatban való tartásához szükséges, **fölös állapotban** levő szén-dioxid az, amelyre a mész oldása szempontjából nincs szükség. A szabad szén-dioxidot tartalmazó vizet agresszív víznek nevezzük.

A tartozékos és fölös szén-dioxidot együtt szabad szén-dioxiddal nevezzük, miután ez nincs kémiailag lekötve. Szabad szén-dioxid csak hidrogén-karbonáttal lehet a vízben. A víz szabad szén-dioxid-tartalma is növeli a víz oldóképességét nem csak a CaCO_3 -tal, hanem a fémekkel szemben is.

Szoros összefüggés mutatható ki a vizek pH-ja és szén-dioxid tartalma között, mivel a szén-dioxid vízből való távozása a pH növekedését eredményezi. Ezért is nagyon fontos mindkét paraméter helyszínen történő mérése. (APELLO et al., 1996, FREEZE et al., 1979)

Ha a források szén-dioxid mennyisége csökken a levegővel való érintkezés során, a vízben oldott vegyi anyagok egy része kiválik. Ez a kiválás részben a források felszínre bukkanásakor megy végbe. Hideg forrásokból leghamarabb a vas-vegyületek, majd a kalcium-karbonát válik ki. A vízben oldott vas-hidrogén-karbonát igen könnyen bomlik, és a levegő oxigénjével érintkezve, szén-dioxidot leadva vas-hidroxiddá alakul. Ez sárgás, barnás, vöröses csapadék alakjában válik ki a vizekből. Szén-dioxid-vesztésre vezethető vissza a hideg és langyos vízből a kalcium-karbonát „mésztufa” alakjában való kiválása. (JUHÁSZ, 2002)

A szabad szén-dioxid kimutatására a terepen több lehetőség létezik: titrálás módszere valamint elektródás műszer alkalmazása. Az általunk használt módszer a **titrálás**, amely az analitikai kémiában a térfogatós analízis fontos művelete. Titrálás segítségével egy adott mennyiségű, ismert összetételű oldattal kémiai egyenértékű másik oldatban lévő, az előbbivel reakcióba lépő anyag ismeretlen mennyisége állapítható meg. A vizsgálandó anyaghoz általában lassan adagolják a mérőoldatot, amíg az egyenértéket el nem éri. A kémiai reakció végpontját a kis mennyiségben az eleyhez adott indikátor (szín)változása jelzi (JUHÁSZ, 2002). A szén-dioxid titrálással történő kimutatása a következő módon történik: 10 ml NaOH-hoz ugyanennyi mintát és egy csepp fenolftalein indikátort adagolunk. A kapott oldat lilás színű lesz, amelyhez cseppenként sósavat adagolunk az oldat elszíntelenedéséig. Az elhasznált sósav-mennyiségnek 440-es állandó beszorzásával kapjuk a szabad szén-dioxid mennyiségét.

A hidrogén-karbonát mennyiségének meghatározására szintén a titrálás módszerét alkalmaztuk, ami az előzőekben leírtakhoz hasonlóan történik, annyi különbséggel, hogy nincs szükség nátrium-hidroxidra és metilnarancs indikátort használunk, az oldat színének narancssárgából lilába történő váltása után pedig a 10 ml-ből megmaradt sósav mennyiségét 610-es állandóval szorozzuk.

A kalcium és magnézium meghatározása

A természetes vizekben többféle oldott só fordulhat elő. A talajvíz, ha mész vagy egyéb kalcium- és magnéziumsó-tartalmú rétegen folyik keresztül, vagy azokkal hosszabb időn át érintkezik, ezekből bizonyos mennyiséget kiold, és sótartalma megnő. A víz

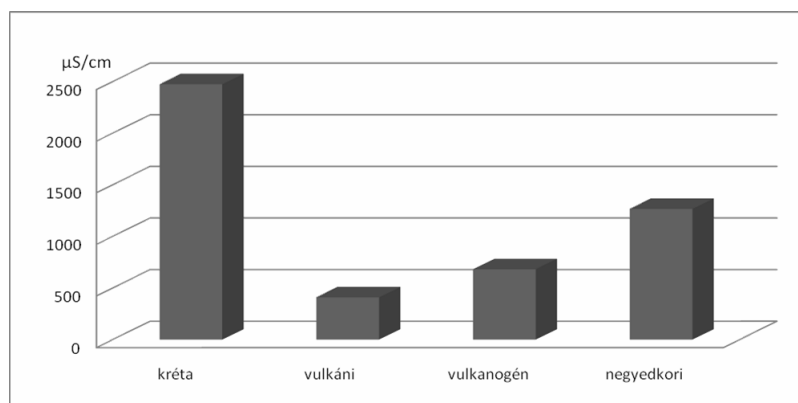
keménységét okozó sók a kalcium- és magnéziumsók. Más oldott anyagok a víz keménységét nem befolyásolják. A kalcium- és magnézium-hidrogénkarbonátok a vízben oldhatatlan karbonátokká alakulnak át, szén-dioxid és víz felszabadulása közben. (<http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b10102/ch07s03s05s01.html>) A kalcium és magnézium mennyiségének meghatározására a Merck Rqflex plus 10 reflektométert használtunk, ami Merck teszcsíkok segítségével mutatja ki az értékeket. A teszcsíkok adott határértékeken belül képesek kimutatni a vizekben levő kalcium illetve magnézium mennyiségeket. A kalciumot 5-125 mg/l, a magnéziumot pedig 5-100 mg/l értékek között határozzák meg. Ha a vízben levő kalcium illetve magnézium-tartalom meghaladja a kimutatható értékeket, a mintát hígítani kell desztillált vízzel.

Eredmények

Amint már korábban is említettük a különböző közettípusokon áthaladó víz különböző fiziko-kémiai tulajdonságokra tesz szert. A fiziko-kémiai paraméterek vizsgálata során következtetni lehet a vizek földtani eredetére, ami a kettő szoros kapcsolatára utal.

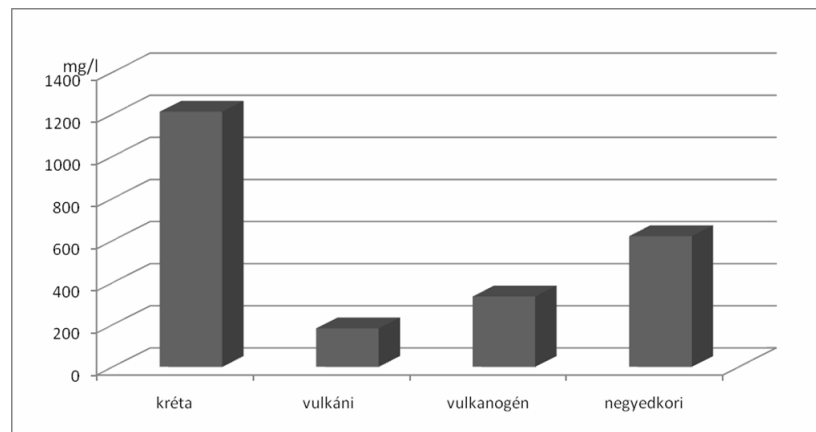
Pricăjan 1972-es felosztására alapozva, Erdővidék **általunk kiválasztott 20 természetes ásványvíz-előfordulásának** fiziko-kémiai paramétereit tanulmányoztuk. Kutatásunk során csak a természetes ásványvíz-előfordulásokkal foglalkoztunk, mivel a fúrások esetében nem egyértelmű, hogy a vizek milyen geológiai rétegből származnak. Több vízadó réteg esetén a vizek keveredhetnek és nem adnak pontos képet egy bizonyos vízadó tulajdonságairól.

Dolgozatunkban az általunk mért paraméterek közül nyolcat dolgoztunk fel. Ezek: az elektromos vezetőképesség, TDS, sótartalom, pH, kalcium, magnézium, szén-dioxid és hidrogén-karbonát. A paramétereket összehasonlítottuk a vizek földtani eredete alapján és paraméterenként grafikonokban ábrázoltuk a kapott eredményeket.



3. ábra: Az elektromos vezetőképesség-átlagok összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

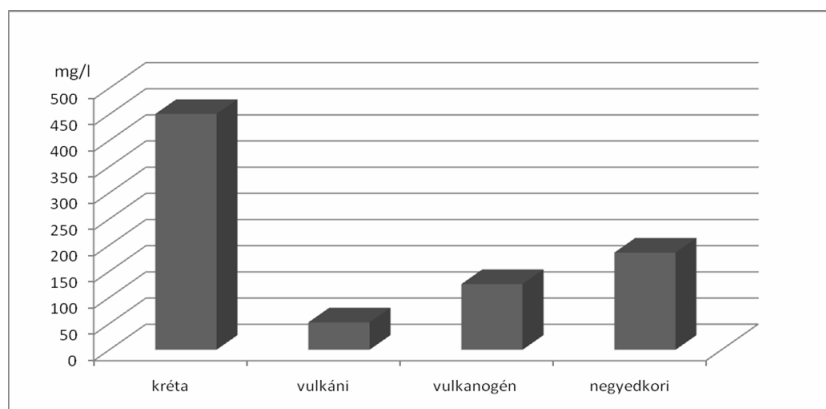
Az elektromos vezetőképesség értékei (3.ábra) nagymértékben eltérnek a különböző ásványvíz-típusokban. Így a kréta-összletből feltörő ásványvizek vezetőképessége bizonyult a legmagasabbnak több, mint 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ átlagos értékkel, míg a vulkáni képződményekből és vulkanogén üledékekből feltörő vizek jóval alacsonyabb értékekkel rendelkeznek, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ alatt, vagy enyhén meghaladva azt. A negyedkori üledékekből származó vizek vezetőképessége ebben a felosztásban átlagosnak minősül.



4. ábra: A TDS-átlagok összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

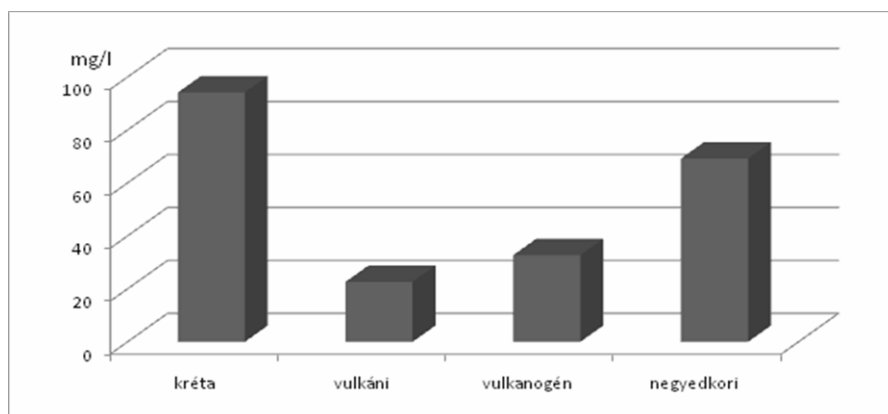
A vezetőképességgel összefüggő TDS (4.ábra) hasonló tendenciát mutatnak. Itt fontosnak tartjuk kiemelni a negyedkori üledékekből származó ásványvizeket, amelyeket megfelelő ásványianyag-tartalmuknak köszönhetően szívesen fogyasztanak a települések lakói. A lakosság valószínűleg nincsen tudatában annak, hogy az általuk fogyasztott vizek ásványianyag-tartalma élettanilag megfelelő, ők többnyire ízük alapján választják ki a számukra megfelelő vizet. Terepi megfigyeléseink során vettük észre, hogy a leglátogatottabb ásványvizek a negyedkori üledékekből törtek fel. Nem elhanyagolható az sem, hogy gyakran ezek a vizek az ún. „faluborvizek”.

A kalcium és magnézium értékek grafikonjait vizsgálva (5., 6.ábra) hasonló következtetéseket vonhatunk le: a kréta-összlet ásványvizeinek értékei kimagaslóak, átlagos kalciumtartalmuk meghaladja a 400 mg/l-t, átlagos magnéziumtartalmuk pedig megközelíti a 100 mg/l-t. Ezzel ellentétben a vulkáni eredetű vizekben mért értékek nagyon alacsonyak, átlagos kalciumtartalmuk el sem éri az 50 mg/l-es értéket, átlagos magnéziumtartalmuk pedig a 20 mg/l-t. A negyedkori üledékek ásványvizeinek átlagos magnézium tartalma kevéssel meghaladja a 60 mg/l értéket.



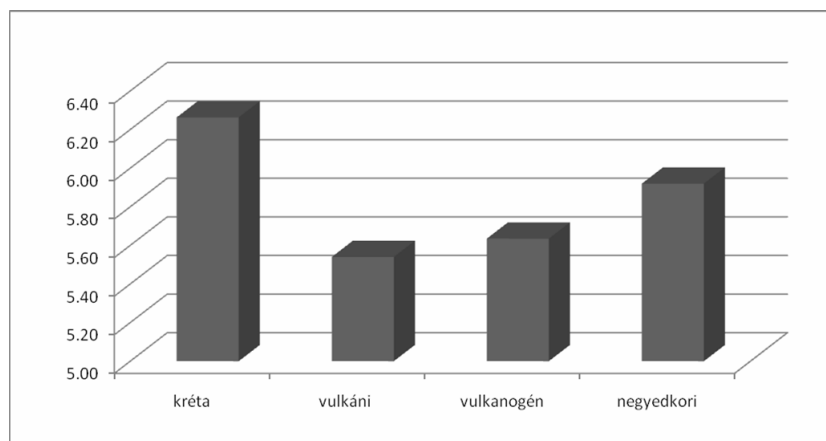
5. ábra: A Ca értékek átlagainak összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

Mint azt már korábbi kutatásaink során elemeztük, a kalcium-magnézium szervezetbe való bevitelének optimális aránya 2:1. (PÁL et al., 2007) Ennek az optimális aránynak egy negyedkori üledékből feltörő, sűrűn látogatott forrás felel meg: a „Kisbaconi faluborvíz” vagy másként a „Rezes-borvíz”, amelynek kalcium-tartalma 166 mg/l, magnézium-tartalma 80 mg/l.



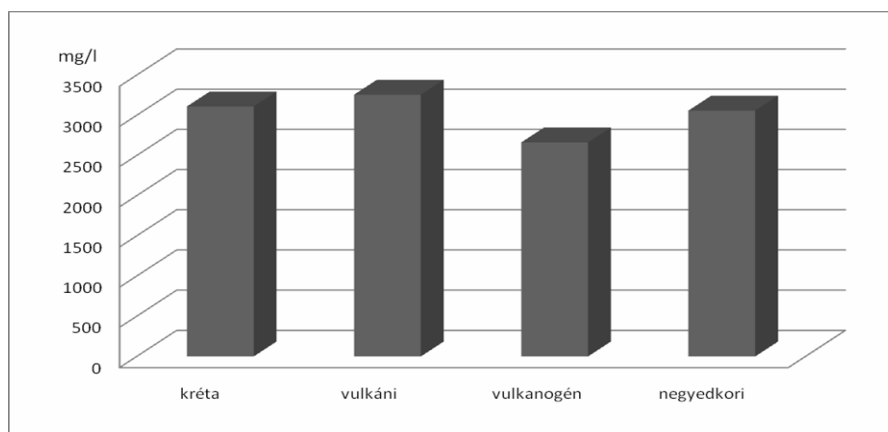
6. ábra: A Mg értékek átlagainak összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

A pH értékek (7.ábra) elemzésekor szükséges figyelembe venni a szén-dioxid értékeket is (8.ábra), mivel az alacsony pH magas szabad szén-dioxid-tartalomra utal. (JUHÁSZ, 2002) Ezt méréseink is igazolják, így a vulkáni képződményekből feltörő ásványvizek pH-ja alacsony, szén-dioxid tartalmuk jelentős, meghaladja a 3000 mg/l-es átlagos értéket.



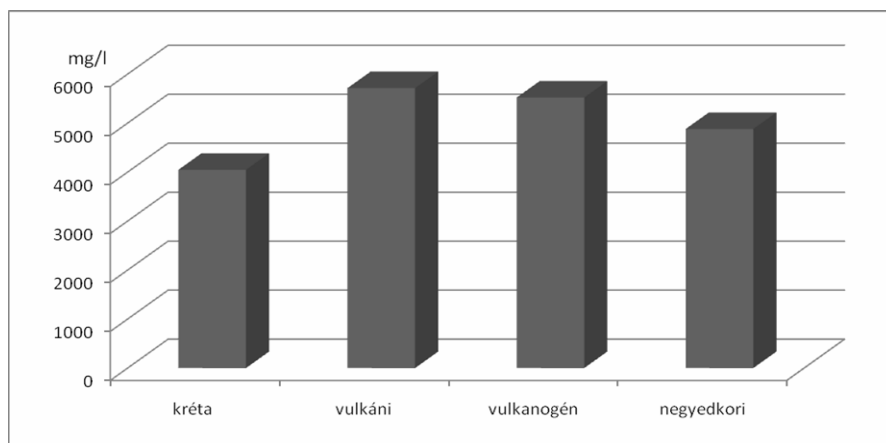
7. ábra: A pH értékek átlagainak összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

A kréta-összletből feltörő ásványvizek pH-ja magas, a szén-dioxid tartalmuk is megközelíti a 3000 mg/l értéket, ezt a szakirodalom a törésvonalak jelenlétével magyarázza. A szén-dioxid veszteségre, és a képződő „mésztufára” is példát találunk a kréta-összletből feltörő vizeknél, a Pisztrángosi-borvizet, amely 5 méternél magasabb mésztufa-kúpot hozott létre lefolyása mentén.



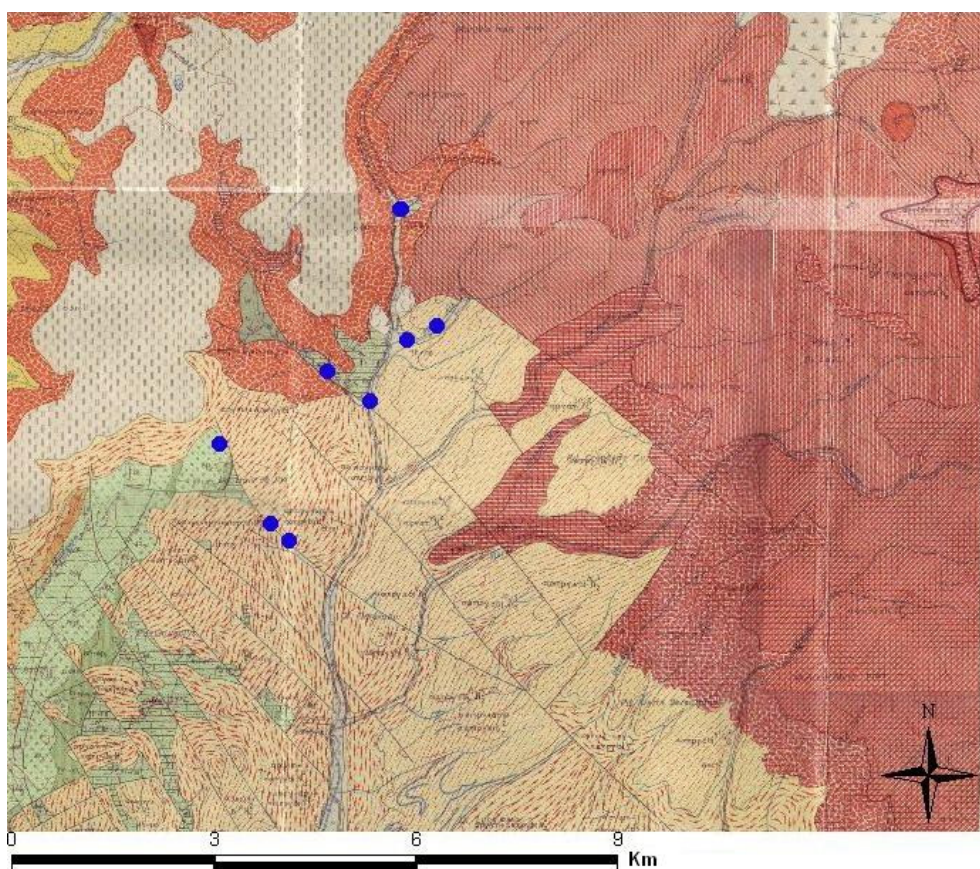
8. ábra: a CO₂ értékek átlagainak összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

A HCO₃ értékei (9.ábra) ugyancsak a CO₂ mennyiséggel hozhatók összefüggésbe, és ebben az esetben a vulkáni képződmények vizei meghaladják az 5000 mg/l tartalmat.



9. ábra: A HCO₃ értékek átlagainak összehasonlító grafikonja a földtani eredet függvényében

A vizsgált források mellett olyan előfordulásokra is akadtunk, amelyek nem sorolhatók be a meghatározott kategóriákba. Ezek a Kormos-patak felső szakaszán, egy törésvonal mentén helyezkednek el, a kréta és a vulkanogén üledékek között, így mindkét egység tulajdonságait magukban hordozzák. Itt mértük a térségben a legnagyobb kalcium-tartalmat, 791 mg/l-t; a szén-dioxid és hidrogén-karbonát is jelentős értékeket mutatott.



11. ábra: A Kormos-patak felső szakaszán levő ásványvizek 1:50 000 (PELTZ et al., 1983)

Következtetések

Eredményeink azt mutatják, hogy a PRICĀJAN által már 1972-ben közölt megállapítások helyénvalóak, tehát összefüggés mutatható ki az erdővidéki ásványvizek földtani eredete és a bennük mért fiziko-kémiai paraméterek között.

A kréta-összletből valamint vulkáni képződményekből feltörő ásványvizek között mutatható ki a legnagyobb eltérés, az első magas oldottanyag-tartalmat, magas kalcium illetve magnézium tartalmat mutatott, a második esetében minden mért paraméter alacsony volt a szabad-szén-dioxid illetve hidrogén-karbonát kivételével.

A medencében levő törésvonalak jelenléte nagyban befolyásolja a paraméterek alakulását, így felelős a vizekben levő magas szabad-szén-dioxid tartalomért, és ezek mentén a vulkáni utóműködések is nagyobb hangsúlyt kapnak.

A helyi lakosság szinte csak az ásványvizek ízére alapozva a negyedkori képződményekből feltörő vizeket fogyasztja, ezeket tekintik a térség legjobb borvizeinek. Az ásványvizek fiziko-kémiai paramétereire a közepes mennyiségű oldottanyag-tartalom (400-600 mg/l), a 2:1 arány szempontjából megközelítő értékű kalcium-magnézium-tartalom, magas szénsav-tartalom jellemző.

Könyvészet:

- AIRINEI Ș., PRICĂJAN A. (1972): Corelații între structura geologică adâncă și aureola mofetică din județul Covasna, cu privire la zonele de apariție a apelor minerale carbogazoase, *Bul. Soc. șt. geol. Rom.*, XII., 173–185, București.
- APELLO C.A.J., POSTMA B. (1996): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A.A Balkema Publishers, 15-17, Rotterdam
- BANDRABUR T., SLĂVOACĂ, D. (1973): Apele minerale din zona Malnaș–Ozunca (județul Covasna), *Stud. tech. econ.*, E/11, 7–24, București.
- BÁNYAI, J. (1932): A Hargita déli részének opál-lerakódásairól, *MTA Mat. Term.tud. Ért.*, XLIX., 196–201, Budapest.
- DÉNES, I. (2002): Erdővidék védett és védelemre érdemes földtani természeti értékei, www.erdovidek.ro/erdovidekFold.php
- DÉNES, I. (2003): Dobostortaopál a Dél-Hargitából, *Erdővidéki lapok*, 30–33, Barót.
- GHEORGHIU, C. (1956): Relațiile dintre sedimentele terțiare și eruptivul lanțului Harghita, fenomene postvulcanice. *D. S. Com. Geol.*, XL., 131–137, București.
- FREEZE R.A., CHERRY J.A. (1979): *Groundwater*, Prentice-Hall, Inc., A Simon and Schuster Company, 138-141, Englewood Cliffs, New Jersey
- IANOVICI, V., RĂDULESCU, D., SĂNDULESCU, M., VASILESCU, AL., POPESCU, A., MUREȘAN, ARGHIR-DRĂGULESCU ADELA, BANDRABUR, T., (1966): Hartă geologică 1:200 000, Inst. de Geologie și Geofizică
- JUHÁSZ, J. (2002): *Hidrogeológia*, Akadémiai Kiadó, 79-83, Budapest
- KISGYÖRGY, Z., (1973): Erdővidék, 65–66, Sepsiszentgyörgy
- LITEANU, E., MIHĂILĂ, N., BANDRABUR, I. (1962): Contribuții la studiul cuaternarului din Bazinul mijlociu al Oltului (Bazinul Baraolt), *Stud. cerc. geol. geofiz., geogr., Geol.*, VII/3–4., 48–51, București.
- LÁSZLÓ, A., KOZÁK, M., PÜSPÖKI, Z. (1997a): Cercetări structurale, vulcanologice și petrografice asupra magmatitelor pliocene din zona estică a Bazinului Baraolt, *ACTA*, 1996., 17–32, Sf. Gheorghe–Sepsiszentgyörgy.
- LÁSZLÓ, A., DÉNES, I. (1997b): Elemente structural-tectonice pentru un model evolutiv în zona bazinului Baraolt, *ACTA*, 1996., 1–16, Sf. Gheorghe–Sepsiszentgyörgy.
- LÁSZLÓ, A., KOZÁK, M., PETŐ ANNA KRISZTINA (1998): Korrelatív eseménytörténeti rekonstrukció a Baróti-medence és a DNy-Hargita pontusi-pleisztocén vulkáni-vulkanoszediment képződményei alapján, *ACTA*, 1997., 9–20, Sf. Gheorghe–Sepsiszentgyörgy.

- LÁSZLÓ, A., KOZÁK, M. (1999): Pliocén-pleisztocén vulkanoszediment szintek a Baróti-medence fiatal üledéksorában, *ACTA*, 1998, 19–30, Sf. Gheorghe–Sepsiszentgyörgy
- LÁSZLÓ, A., (2002): Date asupra evoluției paleogeografice a ariei Harghita de Sud și a sectoarelor limitrofe, în Pleistocen, *ACTA*, 2001, 9–22, Sf. Gheorghe–Sepsiszentgyörgy.
- MAKRAY I., (2006): A víz sótartalom mérés jelentősége, Magyar Hidrológiai Társaság, XXXIV Országos Vándorgyűlés, Pécs
- PÁL, Z., CZELLECZ BOGLÁRKA, KIS BOGLÁRKA, SZÁSZ, Á., SZÉKELY BORBÁLA, (2007): A kalcium-magnézium arány egészségügyi szempontú vizsgálata romániai ásványvizekben és azok regionalizálása, *A Magyar Tudomány napja Erdélyben, Erdélyi Múzeum-Egyesület, Természettudományi Szakosztály*
- PELTZ, S., (1971): Contribuții la cunoașterea formațiunii vulcanogen-sedimentare pleistocene din sudul munților Harghita și nord-estul bazinului Baraolt. *D. S. Inst. Geol.*, LVII/5. (1969–70), 173–189, București.
- PELTZ, S., POPESCU ILEANA, ȘTEFĂNESCU, M., PATRULIUS, D., SEGHEDI, I., TICLEANU, N., MIHĂILĂ, N., PELTZ MARGARETA, ȘTEFĂNESCU MARINA, POPESCU, A., (1983): Hartă geologică 1:50 000, *Inst. de Geologie și Geofizică*
- PRICĂJAN, A., (1972): *Apele minerale și termale din România*, Ed. Technică, 296 o., București.
- PRICĂJAN, A., AIRINEI, Șt., (1979): *Ape minerale de consum alimentar din România*, Ed. Științ. Encicl., 62-64, București.
- RĂDULESCU, C., SAMSON, P. (1985): Pliocene and Pleistocene mammalian biostratigraphy in southeastern Transylvania (Romania), *Trav. Inst. Spéol „Émile Racovitza”*, XXIV., 85–95, București.
- SAVU, M., (1981): Grupul lacustru-vulcanogen de Baraolt, *D.S Inst. geol. geofiz.*, LXVI/4. (1979), 213–226, București.
- *** <http://www.hik.hu/tankonyvtar/site/books/b10102/ch07s03s05s01.html>