

# Az ásványvizek eredetének, védettségének kimutatására szolgáló izotóptechnikai módszerek

Deák József

## ÖSSZEFOGLALÓ

A DOLGOZAT A LEGGYAKRABBAN ALKALMAZOTT KÖRNYEZETI IZOTÓPOK TULAJDONSÁGAIT, ÉS AZ ÁSVÁNYVIZEK KORÁNAK ÉS VÉDETTSÉGÉNEK KIMUTATÁSÁRA TÖRTÉNŐ ALKALMAZÁSUK MÓDSZERTANI ALAPJAIT MUTATJA BE. A RENDELKEZÉSRE ÁLLÓ <sup>14</sup>C ÉS STABILIZOTÓP ELEMZÉSI ADATOK ALAPJÁN ÁSVÁNYVIZEINK NAGY RÉSZE TÖBB MINT TÍZEZER ÉVE TARTÓZKODIK A FELSZÍN ALATT, VAGYIS A JÉGKORSZAKBAN BESZIVÁRGOTT CSAPADÉKBÓL SZÁRMAZIK. EDDIG VIZSGÁLT ÁSVÁNYVIZEINK TÚLNYOMÓ RÉSZE NEM TARTALMAZ KIMUTATHATÓ TRÍCIUMOT (<1 TU), ÍGY AZ UTÓBBI 50 ÉV EMBERI TEVÉKENYSÉGÉNEK SZENNYEZŐ HATÁSA MÉG NEM ÉRTE EL AZ ÁSVÁNYVIZEKET. A BUDAPESTI TERMÁLVÍZ-ÁRAMLÁSI RENDSZER KÚTJAIBÓL TERMELT ÉS PALACKOZOTT ÁSVÁNYVIZEK A MAINÁL HIDEGEBB KLÍMÁBAN HULLOTT CSAPADÉKBÓL SZÁRMAZÓ, JÉGKORSZAKI BESZIVÁRGÁSÚ KARSZTVIZEK.

## INHALT

IN DER STUDIE WERDEN DIE EIGENSCHAFTEN DER AM FRÜHESTEN ANGEBRACHTEN UMWELTISOTOPE, UND DIE ANWENDUNGSMETHODE, MIT DER DAS ALTER UND DER GESCHÜTZTE CHARAKTER DER MINERALWASSER NACHWEISBAR SIND, ERÖRTERT. AUF GRUND DER VORHANDENEN DATEN AUS DER ANALYSE VON <sup>14</sup>C UND STABILISOTOPE SIND UNSERE MINERALWASSER GROBENTEILS SEIT ÜBER JAHRTAUSENDE UNTER DER ERDFLÄCHE AUFZUFINDEN, D.H. SIE STAMMEN AUS DEN IM EISZEITLER EINGESICKERTEN NIEDERSCHLÄGEN. ÜBERWIEGENDEM TEIL DER BIS JETZT

UNTERSUCHTEN MINERALWASSER IST KEIN TRIZIUM (TU) ZU ENTNEHMEN, ALSO HAT DIE VERUNREINIGENDE WIRKUNG DER MENSCHLICHEN TÄTIGKEITEN IN DEN LETZTEN 50 JAHREN UNSERE MINERALWASSER NOCH NICHT ERREICHT. DIE MINERALWASSER, DIE AUS DEN QUELLEN DES BUDAPESTER THERMALWASSERSYSTEMS HERVORGEBRACHT UND IN FLASCHEN GEFÜLLT WERDEN, STAMMEN NOCH AUS DEN KARSTGEWÄSSERN DES EISZEITALTERS, AUS DEN NIEDERSCHLÄGEN, DIE IN EINEM KLIMA, DAS VIEL KÄLTER WAR, GEFALLEN SIND.

## SUMMARY

ABSTRACT PROPERTIES OF THE MOST IMPORTANT ENVIRONMENTAL ISOTOPES AND METHODOLOGICAL BACKGROUND OF THEIR USEABILITY FOR PROVEMENT OF AGE AND VULNERABILITY OF MINERAL WATERS ARE PRESENTED. RESIDENCE TIME OF THE GREATEST PART OF THE HUNGARIAN MINERAL WATERS IS MORE THAN TEN THOUSAND YEARS SO THESE ORIGINATE FROM PRECIPITATION INFILTRATED IN THE ICE-AGE PERIOD, ACCORDING TO THE AVAILABLE <sup>14</sup>C AND STABLE ISOTOPE DATA. GREATEST PART OF THE HUNGARIAN MINERAL WATERS DOES NOT CONTAIN DETECTABLE TRITIUM, SO THE CONTAMINATION OF THE HUMAN ACTIVITIES OF THE LAST 50 YEARS DID NOT ARRIVE THESE MINERAL WATERS. MINERAL WATERS EXPLOITED AND BOTTLED FROM THE BUDAPEST THERMAL WATER FLOW REGIME ARE ICE-AGE INFILTRATED KARSTWATER, ORIGINATING FROM PRECIPITATION FALLEN IN COLDER CLIMATE AS NOW.

## Bevezetés

A természetes ásványvíz palackozásának és forgalomba hozatalának szabályairól szóló 65/2004. FVM-ESZCSM-GKM együttes rendelet 2. §-a szerint a természetes ásványvíz:

- védett felszín alatti vízáadó rétegből származik;
- eredendően szennyeződésmentes.

Annak igazolásában, hogy egy ásványvíz megfelel e a fenti előírásoknak, a vízföldtani vizsgálatok és a hidraulikai modellezés mellett fontos szerepet kapnak a természetes nyomjelzők, elsősorban a *környezeti izotópok*.

## Módszerek

A természetben előforduló elemeknek több mint ezer stabil illetve radioaktív izotópját ismerjük, amelyeket – az emberi tevékenység során keletkezett és a Földön szétterjedt mesterséges izotópokkal együtt – *környezeti izotópoknak* nevezünk. A vízföldtani vizsgálatoknál leggyakrabban használt környezeti izotópok (a trícium (<sup>3</sup>H), a radiokarbon (<sup>14</sup>C) és a stabil vízigotópok (<sup>2</sup>H, <sup>18</sup>O)) tulajdonságait és felhasználási lehetőségeit röviden bemutatom.

A tríciumos elemzési adatok a felszín alatti vízbázisok védettségének, a felszíni- és csapadékvizek elérési idejének

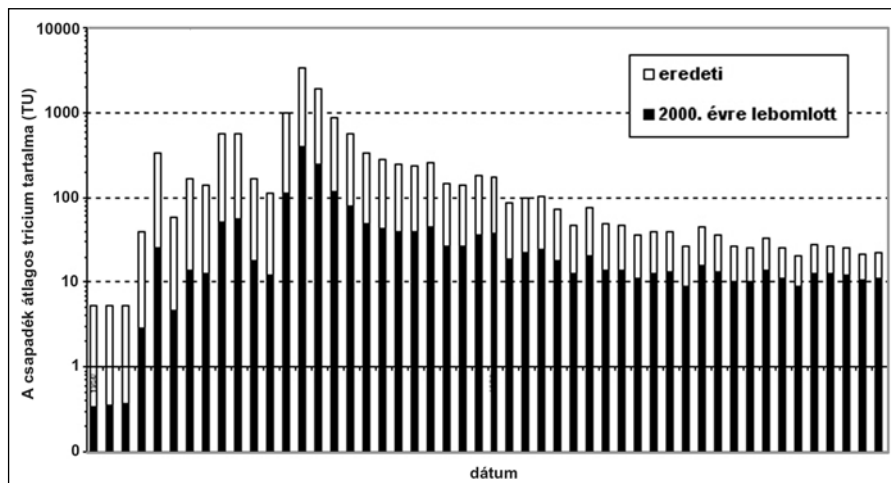
vizsgálatára kiválóan alkalmasak. A trícium ugyanis a legideálisabb víz-nyomjelző; lévén maga is hidrogén, beépül a H<sub>2</sub>O vízmolekulában az egyik hidrogén atom helyére (HTO) és abszorpció nélkül követi a felszín alatt áramló vizet, abból semmilyen módon nem szűrődik ki. A tríciumot mint az élő szervezetekre teljesen veszélytelen, a víztől semmi módon el nem választható és ugyanakkor igen érzékenyen mérhető, tehát jól kimutatható nyomjelzőanyagot az 1950-es évektől kezdődően egyre szélesebb körben alkalmazzák vízföldtani problémák megoldására. A trícium hagyományos mértékegysége a TU (Tritium Unit), ami 10<sup>-18</sup> <sup>3</sup>H/<sup>1</sup>H arányt jelent. SI mértékegységben:

1 TU = 10<sup>-18</sup> <sup>3</sup>H/<sup>1</sup>H = 0,12 Bq/l

$$1 \text{ TU} = 10^{-18} \frac{^3\text{H}}{^1\text{H}} = 0,12 \text{ Bq/l}$$

Vízföldtani vizsgálatoknál a beszivárgás körülményei és a diszperzió miatt elegendő az évi átlagos trícium tartalom ismerete, amit a magyarországi csapadékvízre az 1. ábra mutat be.

Látható, hogy az 1952 előtti, átlagosan 5 TU kozmogén eredetű trícium szint a magaslégtér termonukleáris robbantások hatására fokozatosan nőtt, és 1963-ban érte el a maximumát, közel 3000 TU évi átlaggal. Ezután exponenciálisan



1. ábra

csökken, mintegy 1,2 éves felezési idővel, ami a légkörből történő trícium-kiürülés sebességét jelzi. A jelenlegi 10–20 TU közötti értékek még mindig két-háromszorosai a kozmogén eredetű trícium-szintnek. Az utóbbi tíz év stagnáló értékei jelzik, hogy beállt az új, az ipari eredetű trícium kibocsátás miatt kissé magasabb trícium szint a csapadéokban. Az 1. ábrán a 2000. évre lebomlott trícium-tartalom időszora is látható, amit a 12,4 éves felezési idő alapján számítottunk a magyarországi csapadéokra.

A trícium legegyszerűbb hidrogeológiai alkalmazását az teszi lehetővé, hogy viszonylag nagy felezési ideje (12,4 év) miatt az 50 évnél fiatalabb csapadékból származó vizekben egyértelműen kimutatható, míg az 1952. előtti vizekben már gyakorlatilag nulla (<1 TU) az értéke. Tríciumos méréssel tehát egyértelműen eldönthető, hogy a vizsgált felszín alatti víz 50 évnél fiatalabb, illetve hogy tartalmaz-e ilyen komponenst.

A radiokarbon ( $^{14}\text{C}$ ) vizkorok alapján tudjuk egyértelműen bizonyítani a regionális felszín alatti áramlási rendszerek meglétét és becsülni az áthaladási időt (transit time). A felszín alatti vizek  $^{14}\text{C}$  kormeghatározásának alapja a radioaktív bomlás egyenlete:

$$A = A_0 * e^{-\lambda t}$$

ahol:

- A a vízmintában mért  $^{14}\text{C}$  koncentráció [pmC]
- $A_0$  a kiindulási  $^{14}\text{C}$  koncentráció [pmC]
- $\lambda$  a  $^{14}\text{C}$  bomlási állandója;
- $\lambda = 1,2 * 10^{-4} [\text{év}]^{-1}$
- $t$  a beszívargás óta eltelt idő [év].

A kormeghatározás alapegyenlete:

$$t = 19\,010 * \lg \frac{A_0}{A} \text{ (év)}$$

A képletben szereplő A értéket mérjük, míg  $A_0$ -t különböző elméleti megfontolások alapján számítjuk. A fajlagos  $^{14}\text{C}$ -aktivitást pmC (percent of modern Carbon) mértékegységben adják meg:

$$100 \text{ pmC} = 0,25 \text{ Bq/gC}$$

A hidrogén és oxigén stabil víz-izotóp arányok ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  illetve  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) hidrologiai alkalmazását az teszi lehetővé, hogy mindketten a víz alkotóelemei, így koncentrációjukat nem befolyásolják az utólagos kémiai és biológiai folyamatok, amelyek a vízben oldott alkotórészeket jelentősen megváltoztathatják. A stabil vízi-izotóp-arányokat tömegspektrométerrel mérik és a SMOW (Standard Mean Ocean Water) nemzetközi standardhoz viszonyított zrelékes eltéréseként adják meg:

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 * (R_{\text{minta}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}} [\text{‰}]$$

ahol R az  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  izotóparány a mintában illetve a SMOW standardban.

A csapadékvizek stabilizotóp-összetételét az alábbi hatások szabják meg:

- évi középhőmérséklet
- földrajzi szélesség
- tengerszint feletti magasság
- tengertől való távolság
- csapadék mennyisége.

A magyarországi csapadék esetében a sokévi súlyozott átlag (ami jól egyezik a frissen beszívargott felszín alatti vízek átlagával):

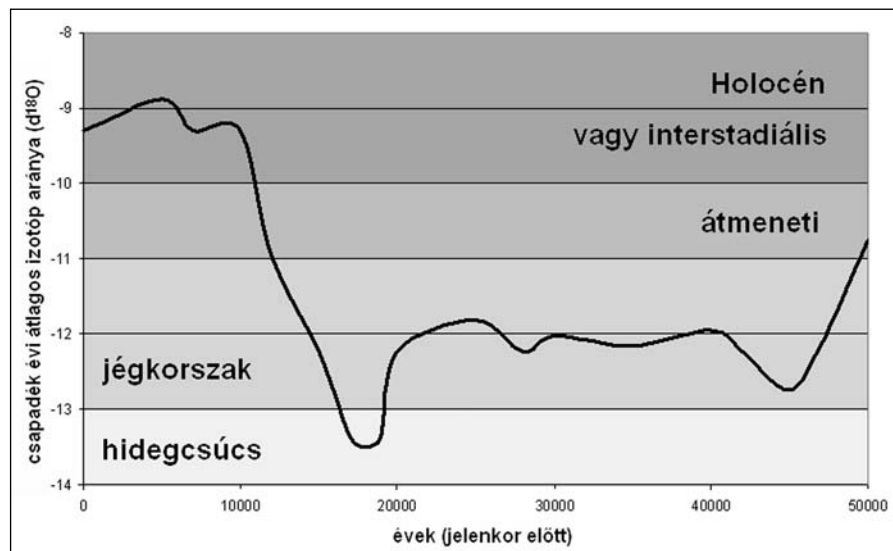
$$\begin{aligned} \delta^2\text{H} &= -65 \text{ – } -68\text{‰} \\ \delta^{18}\text{O} &= -9,3 \text{ – } -9,8\text{‰} \end{aligned}$$

Figyelembe véve a magyarországi 10,5 °C átlaghőmérsékletet, ez az átlag jól egyezik a Yurtsever (1975) által számított képlettel:

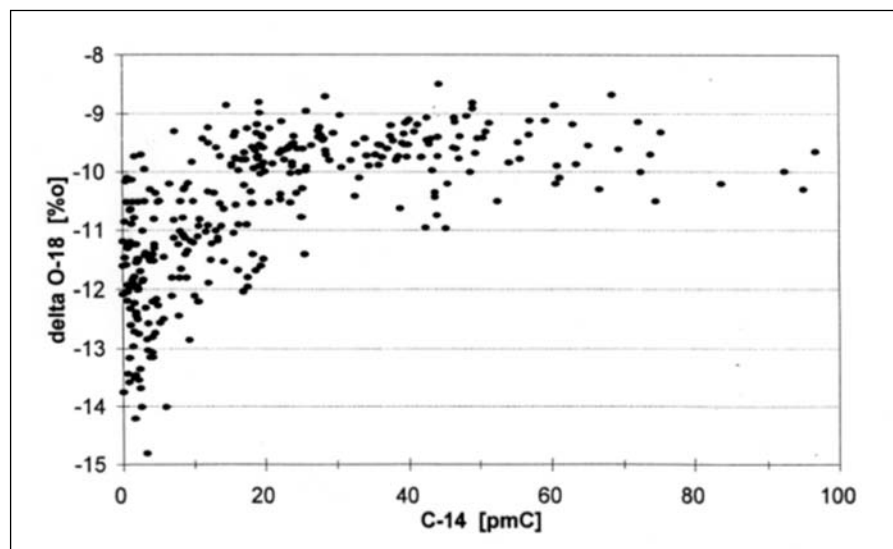
$$\delta^{18}\text{O} = 0,52 * T(\text{°C}) - 15 [\text{‰}]$$

Amennyiben egy területen (pl. a Pannon-medencében) megváltozik a klíma, az ún. „hőmérsékleti hatás” miatt a csapadékvíz és az abból beszívargó felszín alatti vizek stabilizotóp-összetétele is követi ezt a változást (Deák 1979, Deák és mtsai 1987, Stute–Deák 1989). Mivel a stabilizotóp-összetétel az áramlás során változatlan marad, a felszín alatti vízmintákban mért  $\delta^{18}\text{O}$  illetve  $\delta^2\text{H}$  alapján következtetni lehet a vizsgált víz beszívargásakor uralkodott átlaghőmérsékletre.

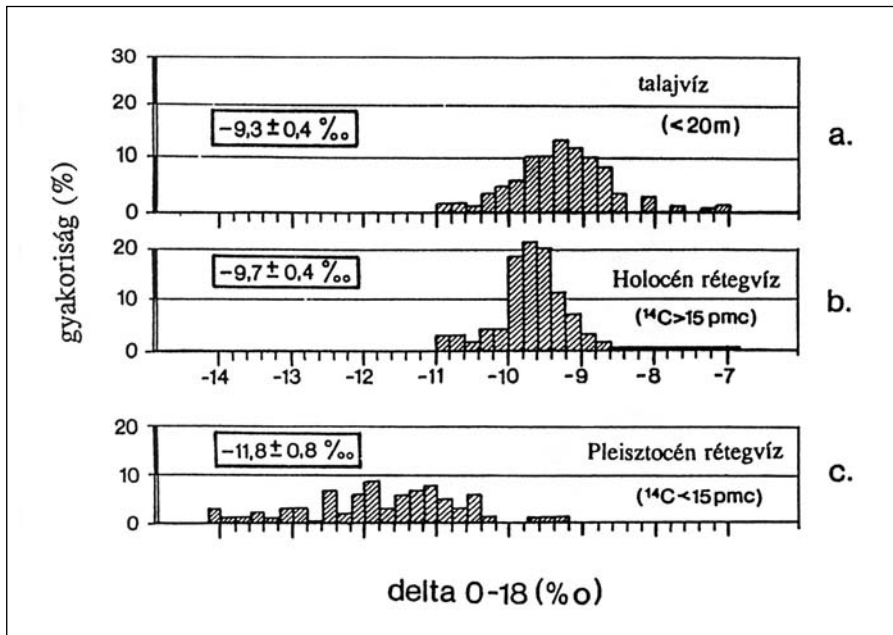
Magyarország területére az utóbbi 50 000 évben hullott csapadék (és az abból utánpótlódó felszín alatti vizek) stabilizotóp-arány időszora számítható a „pocok-hőmérő” által becsült évi középhőmérséklet alapján. A 2. ábra bemutatja a  $\delta^{18}\text{O}$  várható értékeit, amely egyúttal a  $\delta^2\text{H}$  változását is jelenti, mivel a magyarországi felszín alatti vizekben ezek párhuzamosan változik.



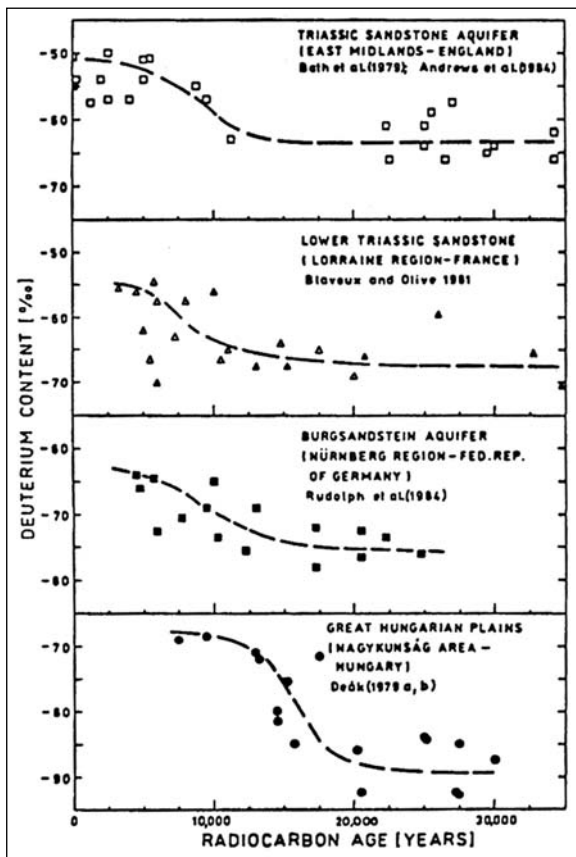
2. ábra



3. ábra



4. ábra



5. ábra

A 3. ábra a magyarországi felszín alatti vizek <sup>14</sup>C-tartalma és ugyanazon vizek δ<sup>18</sup>O aránya közötti kapcsolatot mutatja be. Látható, hogy a 15 pmC-nél kisebb <sup>14</sup>C-tartalmú (vagyis 11 500 évnél idősebb) felszín alatti vizek lényegesen negatívabb δ<sup>18</sup>O-összetételűek, mint az annál fiatalabbak, jelezve a hidegebb be-

szivárgáskori klímát („jégkorszak”).

A 4. ábra bemutatja a (friss) talajvíz, a holocénkori (tízezer évnél fiatalabb) és a jégkorszaki (tízezer évnél idősebb) rétegvizek stabilizotóp-tartalmának eloszlását. Látható, hogy a magyarországi felszín alatti vizek stabilizotóp-összetétele (δ<sup>18</sup>O vagy δ<sup>2</sup>H) alapján elkülöníthetők a holocénban illetve a pleisztocénban beszivárgott vizek. δ<sup>18</sup>O esetében -10‰-et, míg deutériumnál δ<sup>2</sup>H = -70‰-et tekinthetjük határnak; az ennél negatívabb értékek jégkorszaki, a pozitívabbak holocénkori beszivárgásra utalnak.

Nemzetközi összehasonlításban (5. ábra) is elfogadott eredményeink alapján egy olcsó és egyszerű módszerrel – a vizek δ<sup>18</sup>O és δ<sup>2</sup>H-arányának mérésével – kiválaszthatók az idős, így védett felszín alatti vizek.

**Eredmények**

Az elmúlt harminc év alatt az ország sok területén alkalmaztunk izotóp-hidrogeológiai módszereket a felszín alatti vizek (beleértve az ásvány- és termálvizek) komplex kutatása keretében (Deák 1973, Deák–Dénes 1981). Részletesen vizsgáltuk – többek között – a budapesti

(Deák 1980), az Eger környéki (Deák 1982, 1989) és a hévízi termális karszt-áramlási rendszereket, a hideg karsztforrásokat, az Alföld intermedier és regionális rétegvíz áramlási rendszereit (Deák 1979, Deák és mtsai 1987, 1996, Berecz és mtsai 2001), a Fertő-tó felszín alatti víz utánpótlódását (Boroviczeny és mtsai 1992), a szigetközi rétegvizek eredetét (Stute és mtsai 1997), a tervezett és a megvalósult nukleáris hulladék-temetők környezetét (Horváth és mtsai 1997).

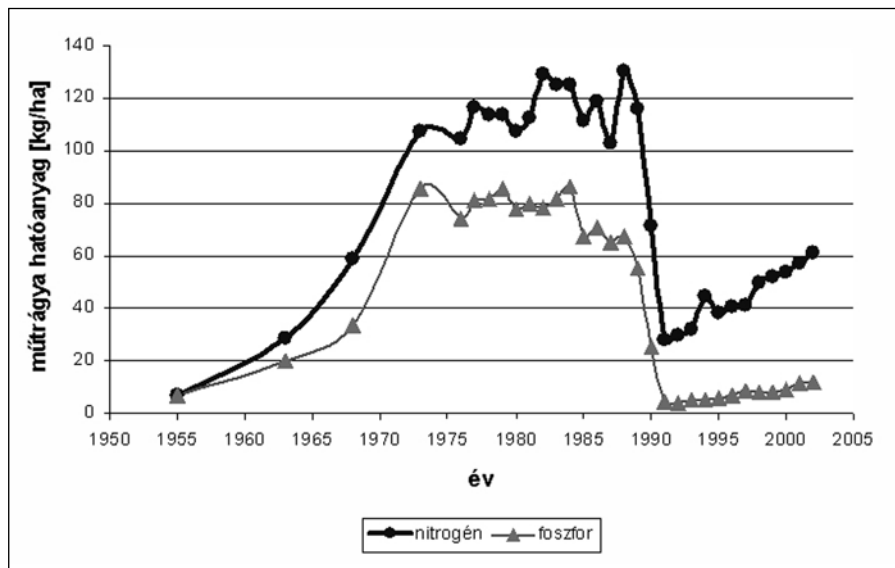
Ezek a vizsgálatok elsősorban regionális áramlási rendszerek kimutatására szolgáltak, de nagyszámú olyan kút illetve forrás vízből is végeztünk izotópelemzést, amelyeket ásványvízként forgalmazznak. Az adatok egységes értékelését megnehezíti, hogy különböző időpontokban, különböző laboratóriumokban végzett elemzések eredményei állnak rendelkezésre. A rendelkezésre álló <sup>14</sup>C és stabilizotóp-elemzési adatok alapján ásványvizeink nagy része több mint tízezer éve tartózkodik a felszín alatt, vagyis a jégkorszakban beszivárgott csapadékból származik.

Ugyanakkor az eddig vizsgált ásványvizeink túlnyomó része nem tartalmaz kimutatható tríciumot (<1 TU), így az utóbbi 50 év emberi tevékenységének szennyező hatása még nem érte el az ásványvizeket. Ez rendkívül fontos eredmény, mivel Magyarországon az ipar és mezőgazdaság intenzív fejlesztése – és ezzel együtt a felszín alatti vizeket veszélyeztető szennyeződések növekedése – az ’50-es években indult meg, egyidőben a csapadék trícium-tartalmának ugrásszerű növekedésével. A mezőgazdasági eredetű szennyezések megjelenését reprezentálja az N és P műtrágya, valamint a növényvédők hazai felhasználásának időszora (6. és 7. ábra).

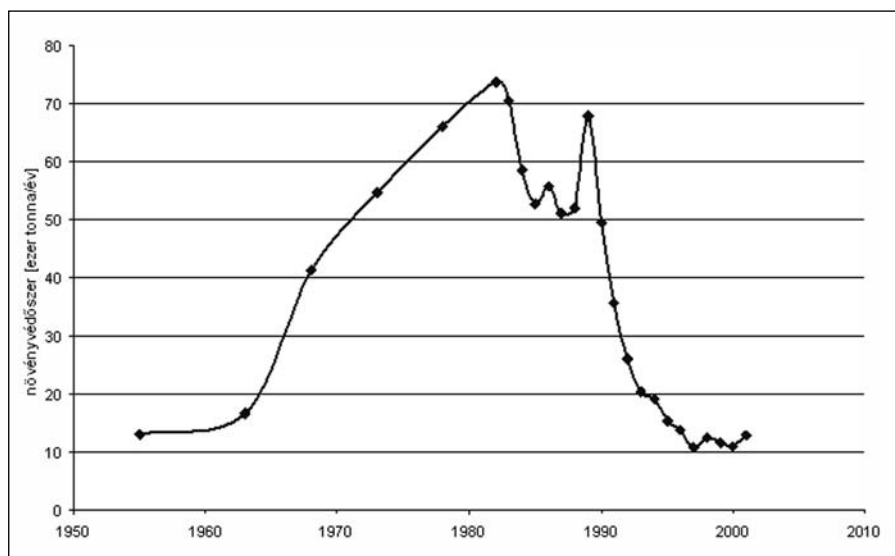
A budapesti termálkarszt-rendszerben mért <sup>14</sup>C vízkor és δ<sup>2</sup>H közötti összefüggés látható a 8. ábrán. Az idősebb karsztvizek jégkorszaki beszivárgásúak, és hőmérsékletük is magasabb, mint a frissebb vizeké. Ásványvíz-palackozásra a magasabb hőmérsékletű, jégkorszaki beszivárgású karsztvizeket használják (Apenta, Margitszigeti, Gellérthegyi), de még a közepes hőmérsékletű Csillaghegyi ásványvíz is a mainál hidegebb klímában beszivárgott csapadékból származik.

**Következtetések**

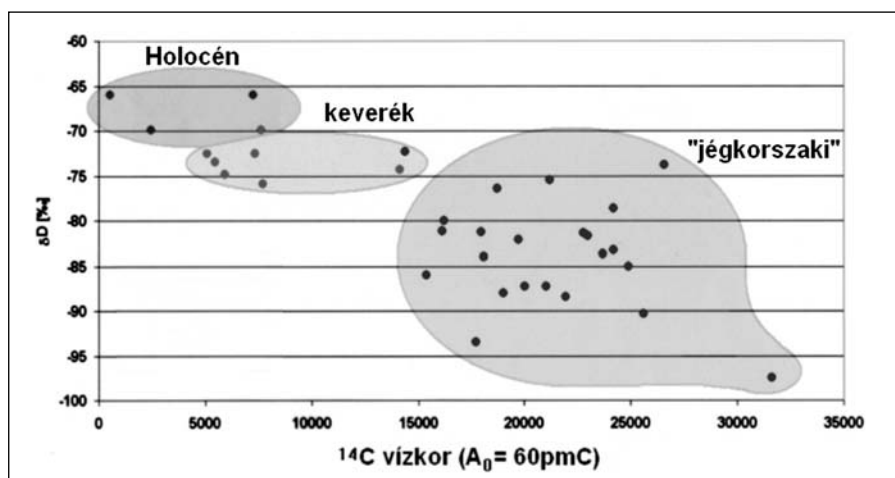
Ásványvizeink átfogó környezeti izotóp vizsgálata eddig még nem történt meg, a rendelkezésre álló adatok egyéb kutatások során, különböző időpontokban és laboratóriumokban keletkezett izotópelemzések. Egy ilyen vizsgálat elvégzése



6. ábra



7. ábra



8. ábra

és az eredmények feltüntetése („jégkorszaki eredetű” illetve „trícium-mentes”) a palackozott ásványvizeken garancia lenne a védettségre és a szennyeződés-mentességre, és kiemelné a magyarországi ásványvizek különleges adottságait.

**Irodalomjegyzék**

**BERECZ T. – FÓRIZSI. – DEÁK J.** (2001): Felszín alatti vizek környezeti izotópos és kémiai vizsgálata a Duna-Tisza köze déli részén Hidrológiai Közlöny, Vol. 81. No 2. pp. 118–124.

**BOROVICZÉNY, F. – DEÁK, J. – LIEBE, P. – MAHLER, H. – NEPPEL, F. – PÁPESCH, W. – PINCZÉS, J. – RAJNER, V. – RANK, D. – REITINGER, J. – SCHMALFUSS, R. – TAKÁTS, T.** (1992): Wasserhaushaltstudie für den Neusiedlersee mit Hilfe der Geophysik und Geochemie 1980–1990. Technische Universität Wien, Forschungsbericht 16.

**DEÁK J.** (1973): Természetes radioizotópok alkalmazása a felszín alatti vizek kutatásában Magyar Geofizika, XIV. 5–6. pp. 200–211.

**DEÁK, J.** (1979): Environmental isotopes and water chemical studies for groundwater research in Hungary. Isotope Hydrology 1978. pp. 221–249., IAEA, Vjenna.

**DEÁK, J.** (1980): Radiocarbon dating of the thermal waters in the Budapest area Zentralinstitut für Isotopen, Mitteilungen Nr. 30., pp. 257–266. Leipzig.

**DEÁK, J.** (1982): Az Eger környéki termális karsztvizek korának meghatározása. „Egyszerű termálvizek komplex hasznosításának kérdései” MHT kiadvány, Eger, pp. 70–81.

**DEÁK, J. – STUTE, M. – RUDOLPH, J. – SONN-TAG, C.** (1987): Determination of the flow regime of Quaternary and Pliocene layers in the Great Hungarian Plain Hungary, by D, 18O, 14C and noble gas measurements Isotope Techniques in Water Resources Development, IAEA, Vienna pp.

**DEÁK, J.** (1989): Dating the karst thermal waters in the Eger area Xth International Congr. of Speleology, Budapest.

**DEÁK, J. – DESEŐ, É. – DAVIDESZ, K.** (1996): Verification of MODFLOW modeling in SE Hungary using environmental isotope and ground water quality data Hydroinformatics, Balkema Zürich, pp. 607–612.

**DÉNES GY. – DEÁK J.** (1981): Felszín alatti vizek környezeti izotóp vizsgálata VITUKI téma-jelentés, 721/1/22.

**HORVÁTH, I. – DEÁK, J. – HERTELENDI, E. – SZÓTS, T.** (1997): Hydrogeochemical investigations in the Tolna Hills area Annual Report of the Geological Institute of Hungary, 1996/2 (1997), pp. 271–284.

**STUTE, M. – DEÁK, J.** (1989): Environmental isotope study (14C, 13C, 18O, D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate Radiocarbon, Vol. 31., No. 3, pp. 902–918.

**STUTE, M. – DEÁK, J. – RÉVÉSZ, K. – BÖHLKE, J.K. – DESEŐ, É. – WEPERNIG, R. – SCHLOSSER, P.** (1997): Tritium/3H Dating of River Infiltration: An Example from the Danube in the Szigetköz Area, Hungary. Ground Water, Vol. 35, No. 5, Sept.-Oct. 1997, pp. 905–911.

**YURTSEVER, Y.** (1975): Worldwide survey of stable isotopes in precipitation Rep. Sect. Isotope Hydrology, IAEA, Nov. 1975, pp. 40.

Szerző: Deák József geofizikus  
GWIS környezetvédelmi és  
Vízminőségi Kft.