„A magyarországi termálvíz kincs szervesgeokémiai jellemzése: termálvíz - kerogén/bitumen kölcsönhatás geokémiai kutatása”

című kutatás záróbeszámolója

OTKA nyt. szám: **T 048829**

témavezető: **Sajgó Csanád**

fővállalkozó: **MTA Geokémiai Kutatóintézet**, külső társkutatókkal)

Tartalomjegyzék

BEVEZETÉS **4**

A beszámoló témákban érintett/részvevő kutatók felsorolása: **4**

A beszámoló témákban részvevő kutatók munkahelyének felsorolása: **4**

A HÉVIZEK SZERVES ÉS SZERVETLEN FÁCIESÉNEK, ÉS EZEK EGYMÁSRA HATÁSÁNAK ÉS HŐMÉRSÉKLET-, MÉLYSÉG-, ÉS IDŐFÜGGÉSÉNEK VIZSGÁLATA **5**

Minták **6**

A használt analitikai módszerek bemutatása **7**

A hévizek csoportosítása **9**
- **Stabilizotópos összetétel** 9
- **Szervesanyag-tartalom** 10

A hévizek jellemzése **14**

Összegzés **17**

Irodalomjegyzék **18**

MAKÓI ÉS SZEGEDI HÉVIZEK HUMINANYAGAINAK (FULVO- ÉS HUMINSAVAIK) VIZSGÁLATAI, MINT A 70-80°C FELETTI HÉVIZEKBEN TALÁLHATÓ OLDOTT AROMÁS VEGYÜLETEK LEHETSÉGES FORRÁSANYAGAIÉ **19**

Szervetlen anyag tartalom **20**

Szerves anyag tartalom **21**

Huminsav és fulvósav tartalom **23**

Huminsav és fulvósav jellemzése **27**
- **Elemi összetétel** 27
- **Funkciós csoportok mennyiségi és minőségi jellemzése** 32
  - **Potenciometriás sav-bázis titrálás** 32
  - **FT-IR spektroszkópia** 35
  - **1H-NMR spektroszkópia** 41
- **Szénhidrát és aminosav elemzések** 46
- **Fluoreszcencia spektroszkópia** 51

Irodalomjegyzék **65**

A KROMATOGRAFÁLHATÓ SZERVES VEGYÜLETEK MINŐSÉGI ÉS MENNYISÉGI ELOSZLÁSÁNAK, ÉS HŐMÉRSÉKLET ÉS SZERVES FÁCIESJELZŐ SZEREPÉNEK VIZSGÁLATA SZENTESI HÉVÍZMINTÁKON 67

Minták 68

Hagyományos hidrogeokémiai paraméterek 68

Szerves fácies jellemzők 70
- **Szerves vegyületek területfüggése** 70
- **A szerves vegyületek hőmérsékletfüggése** 74
  - **Benzol és homológjai** 74
  - **Naftalin és homológjai** 76
  - **Poliaromás szénhidrogének (PAH-ok)** 78
- **Hőmérséklet hatására bekövetkező láncrövidülés** 80

Összegzés 82

OLDOTT SZERVES AROMÁS VEGYÜLETEK EREDETÉNEK TISZTÁZÁSÁHOZ VÉGZETT KÍSÉRLETEK ELŐZETES EREDMÉNYEI 84
- **Bevezetés** 85
- **Az elért kezdeti eredmények rövid összefoglalása**: 85

ÖSSZEFOGLALÁS 88

TOVÁBBI VÁRHATÓ PUBLIKÁCIÓS TEVÉKENYSÉG 88

Bevezetés

A 2005-ben indult kutatási téma kidolgozása elhúzódott, ennek okait/magyarázatát a részjelentésekben, ill. a levekben rendre felsoroltam/indokoltam. Itt röviden csak összegezem: mérési lehetőségek megszűnése Kárpáti Zoltán dr. esetében, beszerzési nehézségek, nyugdíjazások következtében a témát részlegesen módosítottuk. A **IV) téma**ról a **II) téma**ra került át a főhangsúly. A **II) téma**ban szerencsés helyzetet teremtett Kovács Krisztina, 2. éves PhD hallgató és témavezetőjének: Tombácz Etelka megkeresése, hogy az OTKA téma munkálatai során kinyert humin- és fulvosavakat szeretné értekezése témájául választani. Kérését örömmel vettem. Értekezését a nyár során tervezi lezárni, a téma így sokkal részletesebb kidolgozásban valósult meg, mint ahogy eredetileg terveztük. A **IV) téma** részletesebb kifejtése Fekete József 3. éves PhD hallgató 2011-ben elkészülő értekezésében valósul meg, mert ezt a témát választotta értekezése témájául.

A beszámoló témákban érintett/részvevő kutatók felsorolása:

(témavezető: *Sajgó Csanád*[1] *és* együttműködő kutatóként: *Kárpáti Zoltán*[7]
mind a 4 témában részt vettek)

1) Horváth István[2a], Vető István[2b], Hetényi Magdolna[3a], Fekete József[1]

2) Brukner Sándorné[1], Kovács Krisztina[3b], Tombácz Etelka[3b], Gáspár András[4], Philippe Schmitt-Kopplin[4], Fekete József[1], Jorge Spangenberg[5]

3) Varsányi Zoltánné[3a],

4) Brukner Sándorné[1], Fekete József[1], Eke Zsuzsanna[6], Kramarics Áron[6],

A beszámoló témákban részvevő kutatók munkahelyének felsorolása:

1: MTA Geokémiai Kutatóintézet; 2a: Magyar Állami Földtani Intézet, 2b: Magyar Állami Földtani Intézet és nyugdíjas konzulens; 3a: Szegedi Tudomány Egyetem, Geokémiai, Ásványtani, Kőzettani Tanszéke, 3b: Szegedi Tudomány Egyetem, Kolloidkémiai Tanszéke; 4: Helmholtz Zentrum München, German Research Center for Environmental Health, Institute of Ecological Chemistry; 5: Institut de Minéralogie et Géochimie, Université de Lausanne, Switzerland; 6: EKOL (Elválasztástechnikai Kutató és Oktató Laboratórium), ELTE, Budapest; 7: kezdetben: "*Johan Béla*" Országos Közegészségügyi Intézet, majd: Fővárosi Csatornázási Művek, végül: leszázalékoltként, MTA Geokémiai Kutatóintézet.

1

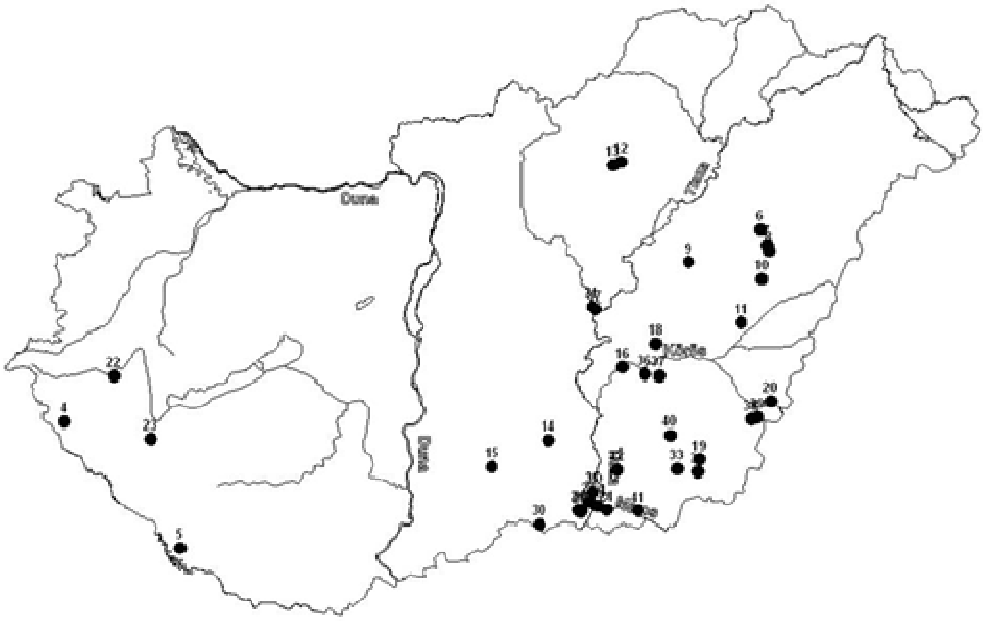
A hévizek szerves és szervetlen fáciesének, és ezek egymásra hatásának és hőmérséklet-, mélység-, és időfüggésének vizsgálata

A kutatás során felmerült, hogy hévizeink szerves és szervetlen jellemzői között összefüggés figyelhető meg. Ennek vizsgálata céljából ~40 ismert szerves összetételű vízmintában határoztuk a meg fő és mellék anionok és kationok, halogenidek, oldott gázok és egyéb komponensek mennyiségét. Oxigén és hidrogén stabilizotópos mérések is készültek. A cél az volt, hogy összefüggést keressünk az oldott szervesanyag minősége és mennyisége, érettségi állapota és a hévizek szervetlen jellege és hőmérsékletük között.

Minták

A kiválasztott kutak szűrőzése 157 – 2264 m mélység tartományban van; a vízadó kőzetek főleg késő-pannóniai koriak. A vizek kifolyó hőmérséklete 38 és 99 °C közt változik, ám a hőmérséklet értékek nem mutatnak szoros összefüggést a kutak mélységével, ami a földtani felépítés és a geotermikus gradiens változatosságával magyarázható. Egy olyan mintát (Nagyhegyes 6) is bevontunk a vizsgálatba összehasonlításként, amely nem tekinthető hévíznek (18°C kifolyó hőmérséklet), ennek ellenére szervetlen és szerves kémiai jellege nem tér el a hévizekétől. Ennek vízadó kőzete pleisztocén kori.

A vizsgált minták zöme nátrium-hidrogén-karbonátos (vagy ahhoz nagyon közel áll), a három legidősebb (0‰-hez közeli $\delta^{18}O_{SMOW}$ értékkel) nátrium-klorid fáciesű.



1. ábra A mintázott hévízkutak

A vizeket viszonylagos koruk szerint, $\delta^{18}O$ értékeik alapján csoportosítottuk. A korcsoportokon belül a fiatal és az idősebb (keverék) vízmintákat szervesanyag-tartalmaik

alapján, illetve az oldott illékony és félillékony (gázkromatografálható) vegyületeik összetétele alapján „éretlen” és „érett” alcsoportokba soroltuk. Az idős, egykori pórusvizek csoportján belül a kis mintaszám miatt nem képeztünk alcsoportokat.

Mivel a minták szerte az országból származnak, az adott területek földtani felépítése rendkívül változatos (**1. ábra**). A harmad- és negyedidőszaki üledékek vastagsága 2000 és 7000 m között változik, az alapkőzet mélységétől függően. A felső-pannóniai és az erre települő rétegek, illetve az alsó-pannóniai üledékek különböző kőzettani összetétellel jellemezhetők, és így vízföldtani szempontból eltérő tulajdonságokkal rendelkeznek. A felső-pannóniai alsó rétegekben sok helyen megtalálható homokos-kavicsos deltaüledékek kiváló vízvezető képességének köszönhetően a meteorikus (és az egykori meteorikus) vizek rövid idő alatt nagyon mélyre jutnak. Az alsó-pannóniai képződmények felső részén kis porozitású, rendkívül kis vezetőképességű rétegek települnek.

A kompakció nem tart lépést a gyors medencesüllyedéssel és betemetődéssel. A tömörödő üledékekből kipréselődő pórusvizek által létrehozott túlnyomás vízzáró potenciál felületet alakít ki az alsó-pannóniai üledékek felső részén (Tóth és Almási 2001). A potenciál felület felett az egykor üledékbe zárt pórusvizek keverednek a csapadék eredetű vizekkel, ami megváltoztatja eredeti vízkémiai és izotópos összetételüket is.

A pórusvizek meteorikus vizekkel történő keveredése (hígulása) nem az egyetlen folyamat, ami meghatározza a keverék vizek jellemzőit, mivel anion- és kation-arányaik ritkán esnek egybe az egyre híguló tengervízével. Ez részben a kőzet-víz kölcsönhatással, a finomszemcsés üledékek ionszűrő és -cserélő tulajdonságaival és nem utolsó sorban az eltérő szervesanyag–tartalommal magyarázható. A vizek jellemző paramétereit az **1. táblázat** tartalmazza. A vizsgált minták részben megegyeznek a Vető et al. 2004a által gázképződés szempontjából tárgyaltakkal.

A használt analitikai módszerek bemutatása

A hévizek stabilizotópos összetételének meghatározása a MTA Atommagkutató Intézetben történt, az eredményeket a szokásos δ értékben adjuk meg ($\delta = (R_{minta}/R_{standard})*1000$, ahol R_{minta} és $R_{standard}$ a D/H és $^{18}O/^{16}O$ arányok a mintában és a standardban) a V-SMOW referenciához viszonyítva, ‰-ben.

A rutin vízkémiai vizsgálatok ionkromatográfiásan és ICP-AES spektrometriával készültek a Magyar Állami Földtani Intézetben, ugyanitt határozták meg a nyomelem tartalmat ICP-MS technikával.

A vizekből kinyert és kromatográfiásan elválasztott szerves vegyületeket hexános extraktumokból határoztuk meg. A minőségi azonosításukat tömegspektrumaik és retenciós idejük alapján végeztük. A mennyiségi meghatározásuk (ebben a vizsgálatban) relatív, mert a csúcsok területe alapján történt. Az ujjlenyomatszerűen vizsgált, azonosított vegyületeket homológ soronként összegeztük, a táblázatban így szerepelnek.

Mennyiségi vizsgálatokat az alábbi vegyületcsoportok esetében végeztünk: illékony vegyületek (halogénezett szénhidrogének, alkilbenzolok és naftalin), poliaromás szénhidrogének (PAH) és fenolok. A mennyiségi meghatározásokhoz standardokat használtunk (32 db környezeti szempontból jelentős halogénezett szénhidrogént, 14 db alkilbenzolt, 15 db PAH-vegyületet és 16 db fenolt). Az illékony vegyületek meghatározását szilárd fázisú mikroextrakciós módszerrel (SPME) végeztük gázkromatográf-tömegspektrométer együttesen.

A vízmintákban nagynyomású folyadék kromatográfiásan (HPLC) módszerrel mértük a PAH-vegyületek mennyiségét (melyek 2, 3, 4, illetve 5 aromás gyűrűt tartalmaztak).

A fenolokat extrakciós és származékképzés (acetát) utáni extrakciós módszerekkel gázkromatográfiásan határoztuk meg a vízmintákban, a rendelkezésre álló standardok segítségével.

1. táblázat A vizsgált hévizek fontosabb paraméterei. A minták sorrendjét az izotópos és szerves csoportok alapján alakítottuk ki

	Minta neve (sorszám)	Hőm. (°C)	Mélység (m)	$\delta^{18}O$ SMOW	δD SMOW	Na^+ mg/l	K^+ mg/l	Ca^{2+} mg/l	HCO_3^- mg/l	Cl^- mg/l	TOC mg/l	I^- mg/l
1a csoport	Szeged (27)	38	585	-12,9	-93	165	0,91	4,76	318	2,8	2,4	0,014
	Zalaegerszeg (22)	58	1703	-12,4	-86	103	10,1	82,1	404	112	1,5	0,4
	Algyő (35)	66	1416	-12,2	-95	386	3,2	3,37	793	61,3	5,3	0,16
	Algyő (34)	56	1148	-11,8	-96	318	2,06	3,96	573	57,6	5,2	0,14
	Sarkad (20)	44	1360	-11,0	-78	574	4,4	11,9	1543	20,1	25	0,08
	Egerszalók (13)	68	411	-10,8	-84	58	9,21	151	398	26,9	0,5	0,03
	Eger (12)	50	823	-10,5	-73	27,1	4,38	131	462	27,3	0,7	0,019
	Csengele (14)	77	1570	-11,5	-87	281	4,56	4,56	689	56,6	4,5	0,1
1b csoport	Szeged (25)	82	1688	-12,8	-87	795	7,95	4,36	2044	43	31	0,098
	Szeged (26)	70	1431	-12,4	-89	553	4,44	4,29	1397	54,3	8,2	0,098
	Szeged (29)	84	1606	-12,3	-95	950	12	5,2	2299	14,1	89	0,098
	Szeged (28)	84,5	1654	-12,3	-93	928	11,2	5,4	2079	18,3	112	0,14
	Lenti (4)	69,5	1341	-12,0	-95	362	4,85	4,31	1007	4,1	5	0
	Hódmezővásárhely (42)	73,5	1915	-12,0	-93	576	6,12	4,16	1525	39,9	12,2	0,071
	Öcsöd (16)	79	1502	-12,0	-96	413	8,02	4,55	1122	14,7	16,7	0,04
	Makó (41)	76	1653	-11,9	-91	614	6,53	4,53	1495	59,6	60	0,15
	Deszk (21)	76	1668	-11,1	-95	1150	10,9	4,82	2934	55,5	106	0,1
	Szarvas (36)	96,5	1658	-10,7	-91	990	14,1	5,58	2397	86,9	2,72	0,7
s o	Gyula (38)	59	1520	-10,2	-82	597	5,79	11,8	1238	98	33	0,38

	Kiskunhalas (15)	46,2	779	-9,5	-78	606	2,49	5,12	1458	116	13,9	3,3
	Babócsa (5)	65	1065	-9,4	-76	465	4,48	5,07	1244	15,7	13,5	0,24
	Nagyhegyes (6)	20	157	-9,2	-77	454	1,59	12,5	994	145	15,3	0,5
	Mezőtúr (18)	54	1413	-9,1	-71	522	4,24	11,7	1073	43,5	23	0,2
	Füzesgyarmat (11)	61,5	924	-8,8	-74	487	3,24	5,16	1048	90,7	11,7	1,2
	Szolnok (17)	62	1071	-8,3	-71	3020	38	8,6	5203	1009	26	3,4
	Karcag (9)	56	907	-8,1	-72	850	6,21	16,6	1476	461	17,7	2,6
	Hajdúszoboszló (7)	48	611	-7,4	-59	564	2,37	3,96	1146	155	39	2,2
2b csoport	Domaszék (24)	82	1642	-9,2	-82	1310	19	10,8	2604	375	450	3
	Szolnok (31)	63	1048	-8,2	-66	2500	119	51	5935	716	29	3,2
	Végegyháza (32)	70	967	-7,2	-73	920	9,34	4,73	1983	188	118	2
	Nagybánhegyes (19)	72	1126	-6,3	-59	954	5,87	4,73	1922	232	47	2,6
	Tótkomlós (33)	80	1243	-5,9	-48	1040	8,41	2,92	2019	230	360	2,4
	Szarvas (37)	82	1774	-5,9	-75	1490	25,5	11,2	3007	386	630	3,8
	Ásotthalom (30)	70	1085	-5,6	-53	2380	44	24,4	4166	1268	122	7,8
	Gyula (39)	91	2181	-5,1	-69	1580	21	4,5	2483	200	750	2,8
	Orosháza (40)	95	1547	-4,4	-71	1650	22,4	8,3	3276	595	800	4,8
3 csoport	Hajdúszoboszló (8)	70	1050	-3,4	-41	1300	9,11	8,26	1175	988	21	8,5
	Földes (10)	66	1117	-0,9	-31	4380	28,2	180	361	7046	13,5	8,7
	Zalakaros (23)	99	2263	1,0	-45	2980	46,9	122	2074	3773	9,1	6,1

A hévizek csoportosítása

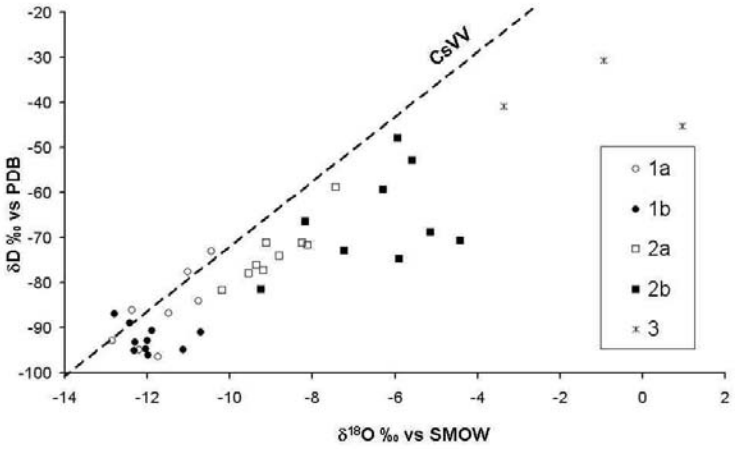
Stabilizotópos összetétel

A Pannóniai-medence hévizeit (és általában a felszín alatti vizeket) eredet szempontjából két csoportba sorolhatjuk: I) csapadék eredetű (meteorikus) vizek, II) az eredeti üledék lerakódási környezetéből származó, az üledékbe zártan megőrződött pórusvizek. A két csoport, ismerten, izotópos és szervetlen kémiai összetételében is eltér. A meteorikus eredetű vizek közül oxigén stabilizotóp arányok alapján elkülöníthetőek az utolsó eljegesedés idején ($\delta^{18}O$= -15 – -12‰ SMOW) beszivárgott, illetve ettől fiatalabb vizek. A holocén vizek $\delta^{18}O$ értéke (-10,5 – -9‰ SMOW) átfed a kevert (üledékbe zárt – csapadék eredetű) vizek $\delta^{18}O$ értékeivel, tehát ez alapján nem lehet elkülöníteni ezeket egymástól. Viszont, mivel a -10,5‰ $\delta^{18}O$ értékhez közel állók a lokális csapadékvíz-vonal (CsVV) közelében, az ettől pozitívabbak pedig a CsVV-tól a tengervíz felé tolódva helyezkednek el, feltételezhetjük, hogy a vizsgált minták inkább keverék, mint a holocénben beszivárgott vizek (**2. ábra**). A helyi csapadékvíz-vonal (illetve a holocén és pleisztocén rétegvíz-vonal) egyenlete:

$$\delta D = 7{,}8 * \delta^{18}O + 6$$

Deák 1995 szerint.

Mivel a vizsgált hévizek zömében a pórusvíz-csapadékvíz ismeretlen mértékben keveredik, kémiai összetételük alapján történő csoportosításuk nem megbízható, oxigén stabilizotóp arányaik alapján azonban határokat állapíthatunk meg, és három csoportba sorolhatjuk őket: 1) fiatal, csapadék eredetű vizek, melyek legkorábban az utolsó eljegesedés (Würm) idején szivárogtak be ($\delta^{18}O$ < -10,5‰ SMOW); 2) keverék vizek ($\delta^{18}O$ = -10 – -4,4‰ SMOW); 3) idősebb, legalább 1 millió éves vizek, melyek megőrződtek az eredeti üledéklerakó közeg (akár a Pannóniai-beltó) vizéből ($\delta^{18}O$ = -3,3 – +0,96‰ SMOW). Az „a” és „b” jelek az oldott szerves anyagok alapján kialakított csoportokra utalnak (következő rész).



2. ábra A hévizek stabilizotópos összetétele

Szervesanyag-tartalom

Szerves anyagok kolloid és oldott állapotban vannak jelen felszín alatti vizeinkben. Kolloidként nagy molekulasúlyú, főleg humin anyagok (huminsavak, fulvosavak stb.) fordulnak elő. Ezek molekulamérete elektrolitfüggő, tehát asszociációs – disszociációs tulajdonságaik függenek a víz fiziko-kémiai paramétereitől (hőmérséklet, redox potenciál stb.).

Az oldott állapotban levő szerves anyagok koncentrációja csekély oldhatóságuk miatt általában kicsi (leszámítva a könnyű zsírsavak sóit, pl. acetátokat). Mivel a szénhidrogének közül az aromások kissé oldódnak vízben, az alkánok vízoldhatósága pedig 100°C felett exponenciálisan nő, nem meglepő, ha kőolaj-előfordulások közelében olajszármazékokat tartalmazó hévizek találhatók. A korábban említett kutatások alapján azonban bizonyos

hőmérséklet felett (kb. 80°C) szénhidrogén telepekkel közvetlen kapcsolatban nem levő hévizekben is azonosíthatóak, sok esetben nagy mennyiségben jelen vannak illékony szerves vegyületek: mono-, di-, poli- és heteroaromás szénhidrogének, fenolok, zsírsavak (C_6-C_{16}) és egyéb, olyan szerves összetevők, amik nem kőolajokból való származásra utalnak.

A mintákat a következő adatok alapján rendeztük „érettségi” sorba: 1) növekvő összes fenoltartalom, 2) növekvő összes alkilbenzol-tartalom és 3) ujjlenyomat mérések növekvő összes területe (hexános extraktum totálion kromatogramjai) (**2. táblázat**).

2. táblázat A hévíz csoportok jellemző tulajdonságai

Csop.	Eredet	Szervesanyag-tartalom	Hőm. (°C)	TOC (mg/l)	Csúcsok száma	Ujjlenyomat területe	Fenol µg/l	Alkil-benzol µg/l	PAH ng/l
1a	csapadék	nincs/csekély	38–77	0,7– 5,2	7,9	55616315	5	7	2128
1b	csapadék	kevés/közepes	70–97	3–112	80,1	1562543410	2255	259	36150
2a	kevert	nincs/csekély	20–62	12–39	18,2	187430729	0	14	6148
2b	kevert	közepes/sok	63–95	29–800	120,3	8458798630	2987	683	146741
3	pórusvíz	kevés/közepes	66–99	9–21	51,3	986139650	126	246	22205

A 6. és 7. oszlopban a kromatogramokon azonosítható csúcsok csoportra jellemző átlagos számát, illetve az ujjlenyomat (TIC – Total Ion Chromatogram) csoportonként számított átlagos görbe alatti területét tüntetjük fel. Az utolsó három oszlop a teljes homológ sorok összegzett mennyiségét mutatja, szintén az adott csoportra átlagolva.

Mivel szerves szenet majdnem az összes minta tartalmaz valamilyen formában, és a TOC (Total Organic Carbon – összes szerves szén) értékek meglehetősen változatosak, a kromatografálható szerves anyag, tehát az említett illékony szerves vegyületek meglétét vettük figyelembe a szerves alapon történő csoportosításkor („a” csoport: nem, illetve csak csekély mennyiségben tartalmaz; „b” csoport: jelentősebb mennyiségben tartalmaz illékony szerves vegyületeket).

Ennek megfelelően vannak fiatal, szerves anyag mentes/szegény (1a), fiatal, szerves anyagban gazdag (1b), kevert szerves anyag-mentes/szegény (2a), kevert, szerves anyagban gazdag (2b) és idős pórusvizek, nem karakterisztikus szerves anyagokkal (3). Az utolsó csoportot nem választottuk szét, ide csupán 3 minta tartozik; kis/közepes mennyiségben tartalmaznak részben nem jól azonosítható illékony szerves vegyületeket (**2. táblázat**).

Bár szoros összefüggés nem áll fenn a TOC és az illékony szervesanyag-tartalom között, látható, hogy a fiatal és az idősebb, kevert vizek esetében a szervesanyag-mentes/szegény vizek TOC értéke maximum 5,2 (fiatal) illetve 39 (keverék) mg/liter, az illékony szerves anyagot tartalmazóké 112 (fiatal) illetve 800 (keverék) mg/literig terjed.

Az ujjlenyomat vizsgálatok vegyes csúcsai (olyan oxigén tartalmú molekulák, amelyek nem tartoznak az általában megjelenő homológ vegyületek közé) között ugyan látszólag sok furcsa vegyület volt jelen (származtatásuk bizonytalan, részben szennyeződés gyanúsak stb.), de mindig kis mennyiségben és ezért bizonytalan volt az azonosításuk a jelentős háttér/zaj viszonyok között.

A hévizek ujjlenyomat vizsgálatainak eredményei alapján a **3. táblázat**ban foglaltuk össze a fontosabb vegyületcsoportok relatív mennyiségi megoszlásának átlagait.

3. táblázat Fontosabb vegyületcsoportok mennyiségi megoszlása

Csop.	$\delta^{18}O_{SMOW}$ ‰	T átlag (°C)	Érettség	Alifások %	Aromások %	Hetero-aromások %	Fenolok %	Savak %	Vegyes %	Alkil-benzol %	Alkil-indán %	Alkil-naftalin %	Naftalin % (PAH)
1a	-11,6	57,1	7,5	31,16	5,62	0,00	0,17	0,00	63,04	0,14	1,39	1,65	48,68
1b	-12	79,1	26,7	0,95	77,92	2,56	4,92	0,00	13,65	12,45	15,69	30,40	82,62
2a	-8,9	52,4	10,4	9,22	38,09	0,54	0,00	1,34	50,81	7,91	2,18	12,91	18,82
2b	-6,4	78,3	32,1	8,31	51,31	3,74	5,97	9,07	21,59	15,08	5,57	21,93	95,07
3	-1,1	78,3	25,5	0,03	71,84	5,36	0,00	0,00	22,77	7,15	15,84	29,97	37,10

Érettség = az „érettségi” sorrend (1.; 2.;…; 39.) csoportokra számított átlaga, ahol 1. a legkevésbé, 39. a leginkább „érett”;

Alifások = Alifás szénhidrogének: nagyrészt *n*-alkánok;

Aromások = Összes aromás szénhidrogén: alkil-benzolok, alkil-indánok, tetrahidronaftalinok, dihidronaftalinok, alkil-naftalinok, alkil-bifenilek + acenaftén + alkil-fluorénok, dihidrofenantrének, tetrahidrofenantrének, alkil-fenantrének, pirének, fluorantrének;

Heteroaromások = Összes heteroaromás szénhidrogén: tetrahidrotiofének, tetrahidrotiopiránok, benzotiofének, dibenzotiofének, benzofuránok, dibenzofuránok, alkil-karbazolok stb.;

Fenolok = Összes fenol: különféle fenolok;

Savak = szerves savak: főleg zsírsavak;

Vegyes = az előzőek közé nem tartozó vegyületek, leggyakrabban ftálsav-észterek (azonosításuk sok esetben koelúciók miatt bizonytalan).

A bevezetőben említett vegyületek közül az itt felsorolt homológokat határoztuk meg a 39 vízmintában. A táblázatban az Aromások közül az alkil-benzolok, alkil-indánok és alkil-naftalinok szerepelnek önállóan; a csoporton belüli átlagos %-os megoszlásukat tüntettük fel.

Továbbá szerepelnek a naftalin %-os mennyiségei, a PAH csoporton belüli arányukat mutatva. A **3. táblázat**ban a fenti komponensek átlagait adjuk meg úgy, hogy az első és második csoporton belül a **2. táblázat**ban bemutatott alcsoportokat képeztük az „éretlen” és „érett” hévizek részére. Minden csoportra átlagot számoltunk az adott paraméterből.

A **2.** és **3. táblázat**ok alapján a 3 csoport, pontosabban 1a, 1b, 2a, 2b és 3. csoport adatai között jellegzetes különbségek vannak. A csapadék eredetű, fiatalabb hévízcsoportok átlag érettsége kisebb, mint a kevert vizeké, ez tükröződik mind a kisebb csúcsszámban, mind a kisebb csúcs alatti területekben is, míg a mért kifolyási hőmérsékletek nem különböznek.

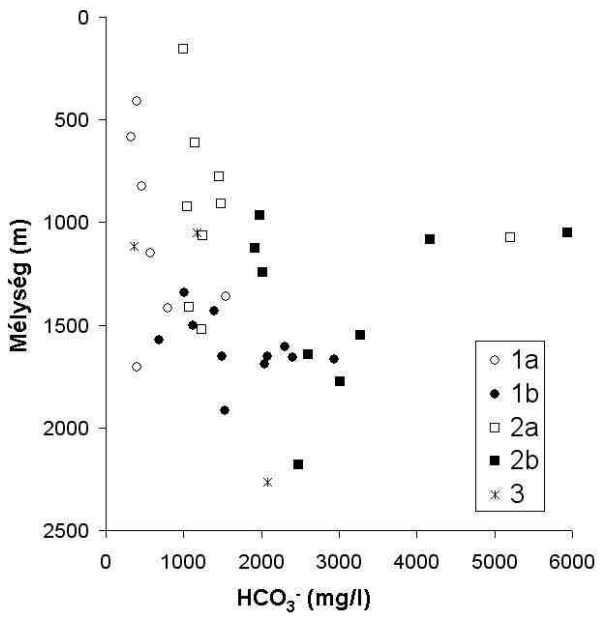
Az éretlen mintákra a nagy alifás és vegyes tartalom jellemző. Az alifás szénhidrogének (a mintákban talált C18-C36 tartományúak) nem (alig) oldódnak vízben, tehát kolloidokhoz (pl. fulvo- és huminsavakhoz) kötötten lehettek a vizekben az extrakciójuk előtt, vagyis nem az érési folyamatok termékei. A vegyes csúcsok (oxigént tartalmaznak és nem rendezhetők homológ sorokba) mennyisége az érés során csökken, vagy lebomlanak, vagy hígulnak a nagyobb hőmérsékleten keletkező vegyületek megjelenése során. Az aromások és heteroaromások az „érett” hévizek főkomponensei. A fenolok és szerves savak csak a legforróbb vizek jellemző alkotói. Az érés korai szakaszában az alkil-benzolok, alkil-indánok és alkil-naftalinok a domináns vegyületek. A naftalin relatív mennyisége a PAH-ok között a növekvő érettséggel nő. Itt meg kell jegyezni, hogy míg a meteorikus vizek esetében nincs korkülönbség az „érett” és „éretlen” oldott szerves anyagot tartalmazó vizek között, addig a kevert vizeket vizsgálva az „érettebbek” az idősebbek (illetve a nagyobb arányban pórusvizet tartalmazók). A „legidősebb” vizek azonban nem a „legérettebb” vizek annak ellenére, hogy hőmérsékletük nem különbözik. Ezt a 3. csoportba tartozó vizek és szerves anyaguk eltérő eredetével, vagy jelentős átalakultságával (könnyebb CH-gázok képződése) magyarázhatjuk.

Vető et al. (2004) alapján meghatároztuk a nehéz szénhidrogén gázok (C2+) eloszlását az öt alcsoportban, ami az aromások eloszlásához igen hasonlóan alakul (**4. táblázat**). Mivel a C2+ gázok egyértelműen termogén eredetűek, ez megerősíti azt a megállapításunkat, mely szerint a keletkező aromás vegyületek képződése hőmérséklet által szabályzott.

4. táblázat A hévíz (al)csoportok átlagos szénhidrogén gáz tartalma

Group (nr. of samples)	C_{2+} l/m^3 water		C_{2+}/methane *100	
	average	min – max	average	min – max
1a (4)	0.04	0.014 – 0.16	0.1	0.017 – 0.3
1b (5)	0.71	0.028 – 1.65	0.51	0.11 – 0.9
2a (6)	0.38	0.018 – 1.02	0.14	0.016 – 0.46
2b (7)	1.86	0.04 – 10.24	0.94	0.21 – 1.22
3 (2)		0.003 – 2.07		0.017 – 0.48

A hévizek jellemzése



3. ábra HCO_3^--tartalom változása a mélység

Vető et al. 2004b ismertette a magyarországi hévizek geokémiájának vázlatát. Kutatásunkban az akkorival párhuzamos eredményeket láthatunk a HCO_3^- eloszlás és a Na^+/HCO_3^- arányok tekintetében.

A hirdogén-karbonát mennyisége nem szigorúan függ össze a mélységgel, de a **3. ábrá**n látható, hogy a mélyebbről származó vizek nagyobb arányban tartalmaznak sok oldott karbonátot.

A fenti eredményeket kiegészítettük a hidrogén-karbonát tartalom és a szerves anyag kapcsolatának felismerésével és bemutatásával (**3. ábra**). Az oldott karbonát mennyiségét jelentősen befolyásolja a szerves anyag mennyisége, mivel a szerves anyag bomlásából származó CO_2 bekerül a felszín alatti vízbe, és oldja a kőzetekben (akár cementáló anyagként) előforduló karbonátokat.

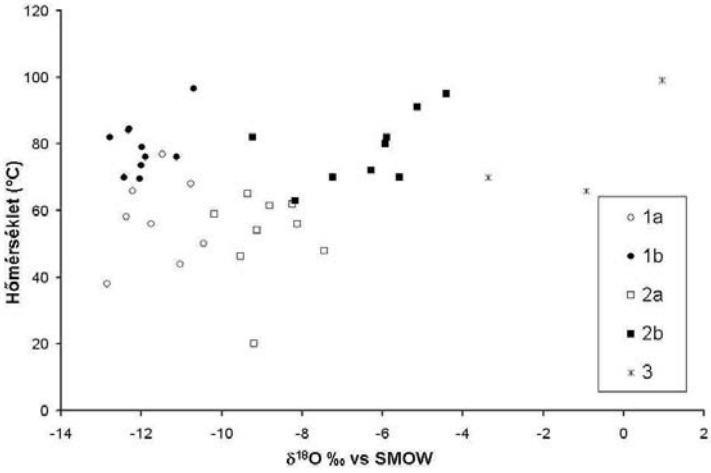
A szerves anyagok bomlása azonban nem csak szén-dioxidot termel, hanem ezzel párhuzamosan jelennek meg a vizekben a kis molekulasúlyú, jól oldódó, illékony szerves vegyületek is.

A Na^+ és Cl^- tartalmat megvizsgálva látható, hogy a mintákban a tengervízhez (és a fokozatosan kiédesedő tengervízhez) képest több nagyságrendnyi nátriumtöbblet jellemző. A 3. csoportba tartozó vizek Na^+/Cl^- aránya a kiédesedő tengervízéhez áll közel, ez újabb bizonyítéka annak, hogy ezek pórusvizeknek tekinthetők (illetve a legnagyobb arányban

tartalmaznak pórusvíz komponenst). Ezek kloridtartalma 1000 mg/l feletti. Vető et al. (2004b) ezeket egyértelműen a miocén tengerből vagy a kiédesedő Pannóniai- beltóból származó üledékbe zárt vizeknek tekinti.

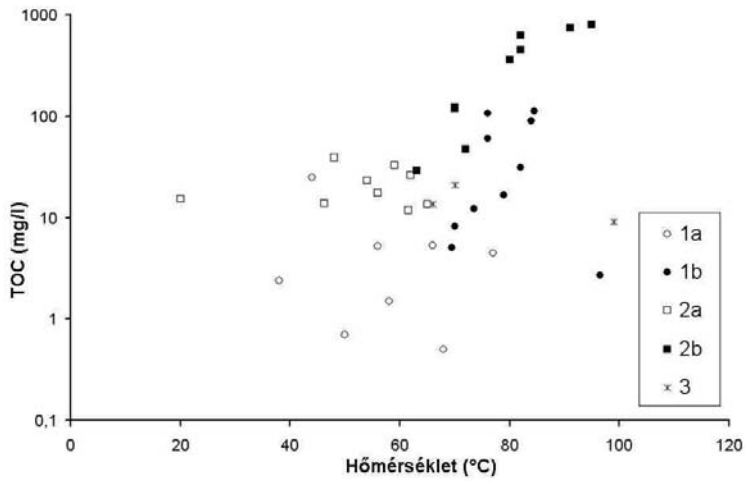
Van 3 darab 200 mg/l alatti kloridtartalmú minta, melyek esetében megfigyelhető a vizek Na^+/Cl^- arány tengerekre jellemző értéke. Ezek azonban meleg karsztvizek, egyértelműen nem kiédesedő tengervizek.

A szerves anyag bomlásakor keletkező széndioxid nem csak a karbonátok oldódását, hanem a földpátok hidrolízisét is elősegíti. a nagyobb nátriumtartalmú vizek szervesanyag-tartalom szempontjából nagyobb részben a „b" csoportokba sorolhatóak. Ez a folyamat biztosan az egyik fontos nátrium-forrás.



4. ábra Az öt hévízcsoport hőmérséklete

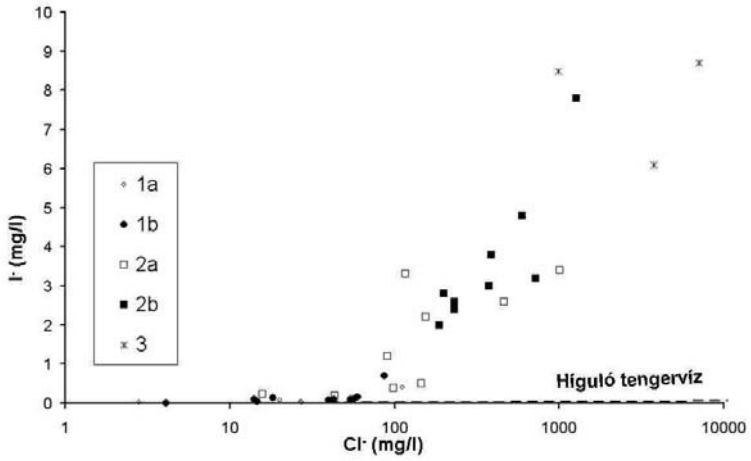
Az illékony szerves anyag megjelenése a hévizekben hőmérsékleti küszöbhöz kötött, ami alátámasztja a korábbi elképzeléseket a PAH-ok megjelenéséről. A **4. ábrá**n jól látható az oldott, kromatografálható szerves anyagok megjelenése a ~70°C-os hőmérsékleti küszöbérték felett. Meg kell említeni, hogy kifolyási hőmérséklet értékekről van szó; a kutak talphőmérséklete ettől 15 – 30 fokkal nagyobb lehet.



5. ábra TOC-tartalom a hőmérséklet függvényében

Ha megvizsgáljuk a teljes oldott szerves széntartalmat, akkor látható, hogy az illékony vegyületeket tartalmazó „b” csoportok hozzávetőleg egy nagyságrenddel nagyobb TOC értékűek az „a” mintáktól (**5. ábra**). Ez azt mutatja, hogy nem csak a hőmérséklet, hanem a vizek kora (azaz a korral arányos áramlási útvonal hossza) is befolyásolja az összes oldott szervesanyag-tartalmat. Az illékony (kromatografálható) szerves vegyületek megjelenését azonban csak a hőmérséklet határozza meg. Az 1b és 2a csoport TOC-tartalma hasonló, a hőmérsékleti eltérés miatt azonban a 2a minták szerves anyaga nem produkált kis molekulasúlyú (illó vagy félillékony), oldható szerves vegyületeket.

A szerves anyag eredete többféle lehet. Elsőként, a csapadék beszivárgása után, a talajból származó, vízben jól oldódó szerves anyagok (humin anyagok) kerülnek bele a vizekbe, később az üledékek diszperz szerves anyagával, illetve a lokális szerves anyag felhalmozódásokkal (pl. gyakoriak a lignit csíkok) találkozhatnak a vándorló felszín alatti vizek, és így az oldott szerves széntartalom eredete és jellege igen változatos lehet. A vizek jodidion tartalma általánosan a szerves anyagokkal mutat összefüggést, mivel jódot az élőlények halmoznak fel nagy koncentrációban. A jelen tanulmányban vizsgált minták esetében sem a TOC, sem az illékony szerves vegyületeket tartalmazó csoportok nincsenek összefüggésben a I^--tartalommal, bár a jodidtartalom sokszorosa a tengervíz átlagos értékének (**6. ábra**). A 2. csoport tagjaira jellemző a nagy jodidtartalom, a szerves anyagok képződésétől függetlenül. Ráadásul a jódhoz képest (a tengervíz Cl^-/I^- arányához mérten) kis kloridtartalom miatt ez a jelenség nem magyarázható a vízkeveredéssel.



6. ábra A hévizek jodid- és kloridtartalma

Ez szintén arra utal, hogy a hosszabb áramlási útvonal (nagyobb hőmérséklet, hosszabb idő) befolyásolja a felszín alatti vizek szerves fáciesét, akár oly módon is, hogy a víz más típusú szerves anyaggal találkozik útja során.

Összegzés

Magyarországi hévizek szervesanyag-tartalomtól (szerves fáciestől) függő jellemzőit vizsgáltuk, a szerves anyag érettségének (bomlásának) hatását a vízben oldott anyag összetételére. A szervesanyag összetételét csak érintőlegesen vizsgáltuk, átlagokat számítva a kialakított csoportokra. Az így kapott alcsoportok szervetlen összetételét és a hőmérséklet fáciest alakító hatását tanulmányoztuk. Ezek alapján az alábbiakat állapíthatjuk meg:

A szerves anyag bomlásának (érésének) hatásai:

- az oldott CO_2 mennyisége nő, ami elősegíti a karbonátok oldódását és a földpátok hidrolízisét (HCO_3^- és Na^+ + Li^+-többlet)
- termogén metán és C2+ gázok keletkeznek
- kis molekulasúlyú, vízben jól oldódó, (fél)illékony szerves vegyületek keletkeznek egy hőmérsékleti küszöbértéket meghaladva.

Az oldott szerves anyagok eredete többféle lehet a különböző korú/eredetű komponenseket eltérő arányban tartalmazó hévizekben (eltérő szervesanyag-összetétel és I^--tartalom), azonban minden csoportban megfigyelhető a 70-80°C közötti (kifolyási) hőmérsékleti küszöbérték, mely alatt a felsorolt vegyületek nem fordulnak elő.

A keletkező illékony komponensek mennyiségét a TOC tartalom nem befolyásolja.

Az idős pórusvizek szerves anyagai a másik két csoporttól eltérően viselkednek, tulajdonságaik némely esetben valamelyik fiatal, más esetben a keverék vizekéihez hasonlítanak.

Irodalomjegyzék

Deák J. (1995): A felszín alatti vizek utánpótlódásának meghatározása izotópos módszerekkel az Alföldön. VITUKI Zárójelentés, pp. 28.

Kárpáti Z., Sajgó Cs., Vető I. Klopp G. and Horváth I.(1995): Identification of various organics in thermal waters in the Pannonian Basin. Preliminary reports. Organic Geochemistry: Developments and applications to energy, climate, environment and human history. (eds. Grimalt J. O. and Dorronsoro C.), A. I. G.O. A. Donostia-San Sebastian, 594-596.

Kárpáti Z., Vető I., Sajgó Cs. (1996a): A hazai termálvizek szerves mikrokomponens-összetétel vizsgálata. Egészségtudomány XL. 4: 356-364.

Kárpáti Z., Vető I., Sajgó Cs. (1996b): A hazai termálvizek szerves mikrokomponens vizsgálatainak újabb eredményei. In: A víz és a vízi környezetvédelem a Kárpát-medencében (ed. Dudinszky L.-né) Magyar Hidrológiai Társaság 811-843.

Kárpáti Z., Sajgó Cs., Vető I., Klopp G., Horváth I. (1999): Organic matter in thermal waters of the Pannonian Basin - A preliminary report on aromatic compounds. Organic Geochemistry 30: 701-712.

Tóth J., Almási I. (2001): Interpretation of observed fluid potantial patterns in a deep sedimentary basin under tectonic compression: Hungarian Great Plain, Pannonian Basin. Geofluids 1: 11-36.

Vető I., Futó I., Horváth I., Szántó Zs. (2004a): Late and deep fermentative methanogenesis as reflected in the H-C-O-S isotopy of the methane-water system in deep aquifers of the Pannonian Basin (SE Hungary) Organic Geochemistry 35: (6) 713-723.

Vető I., Horváth I., Tóth Gy. (2004b) A magyarországi termálvizek geokémiájának vázlata. Magyar Kémiai Folyóirat 109-110: 199-203.

2

Makói és szegedi hévizek huminanyagainak (fulvo- és huminsavaik) vizsgálatai, mint a 70-80°C feletti hévizekben található oldott aromás vegyületek lehetséges forrásanyagaié

Szervetlen anyag tartalom

A termálvízkutak mélységétől függően a felszínre kerülő vizek 46 és 92 ºC közötti hőmérsékletűek voltak. Ezek a termálvizek $NaHCO_3$ típusúak enyhén lúgos kémhatással (pH > 7) és jelentős oldott anyag tartalommal (TDS, total dissolved solid) (**1. táblázat**). A kutak szűrőzött mélységei gyakorlatilag a felső pannon rétegeket fogják át (**1. ábra**). Általában elmondható, hogy a mélységgal nő a Na^+ és HCO_3^- -tartalom és a TOC (**2. táblázat**).

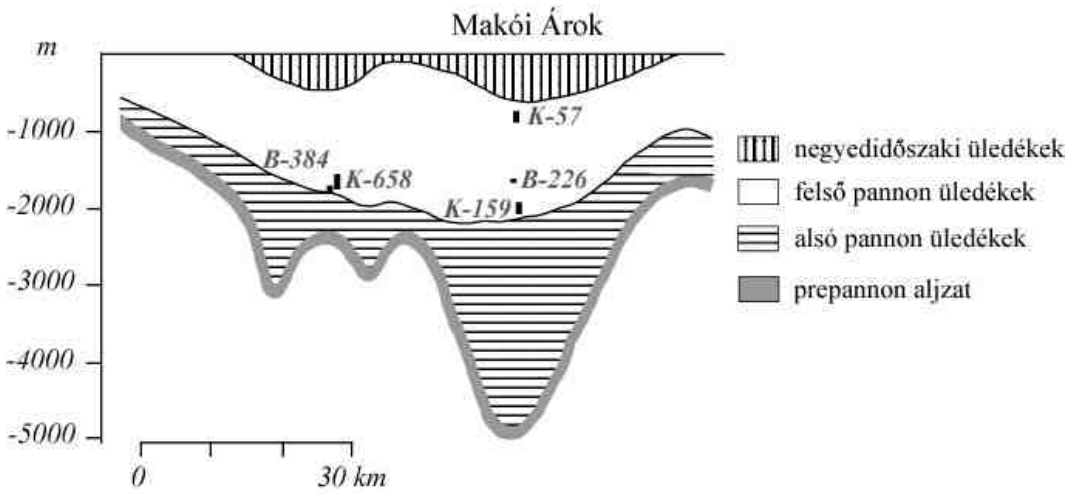
5. Táblázat A vizsgált kutak fő adatai

Kút	Mélység (m)	Szűrőzött mélység (m)	Perforált szakasz közepes mélysége és hossza	Hőmérséklet (°C)
Mako strand	993	752-884	818 (132) m	46
Mako korhaz	1703	1622-1684	1653 (62) m	74
Szeged K-658	1851	1659-1850	1755 (191) m	89
Szeged B-384	1905	1750-1866	1808 (116) m	80
Újszeged	2158	1653-1755	1704 (102) m	82
Mako K-195	2103	1968-2099	2034 (131) m	92

6. Táblázat A termálvizek legfontosabb fizikai és kémiai jellemzői

Talp (m)	T (ºC)	TOC (mg/l)	KOI (mg O_2/l)	pH	Összes oldott anyag (mg/l)	Na^+ (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)
993	46	8,5	8	8,1	1332	320	920
1703	74	17,6	12	7,7	2432	580	1590
1851	89	9,7	48	7,75	1829	459	1269
1905	80	26	68	8,20	2899	584	1398
2158	82	35	20,9	7,7	2944	790	1993
2103	92	92	42	7,5	3822	1005	2647

Potenciometriás sav-bázis titrálással meghatároztuk a vízminták p- és m-lúgosságát, ezek ismeretében számítottuk ki a termálvizek HCO_3^-, CO_3^{2-} és OH^--ion tartalmát. A p- és m-lúgosság viszonya (2p<m) alapján megállapítható, hogy a vizek OH^--iont nem tartalmaznak. A számítások eredményeit a **3. táblázat**ban foglaltuk össze. A mérések elvégzéséig a vízmintákat 5ºC alatt tároltuk.



7. ábra: Mintavételi kutak elhelyezkedése kataszeteri számmal jelölve a geológiai szelvénye (a kutak szűrőzött mélység tartománya arányos a kutat jelölő fekete sáv hosszával)

A helyszínen és a laborban, a titrálás előtt mért pH értékeket összehasonlítva látszik (**2. és 3. táblázat**), hogy a mintavételt követően a pH minden esetben nő, mivel a felszínre kerülő termálvízben megváltozik a H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-} skomponensek eloszlása. A CO_2 vízből való távozása a pH növekedését okozza. A mért pH értékekben és változásukban azonban mélységtől, illetve hőmérséklettől függő eltérések nem tapasztalhatók. Az ily módon meghatározott HCO_3^--ion tartalom jellemzően kisebb a laborban mért értékektől, ennek nyilvánvaló oka a mintavétel után eltelt hosszabb idő.

7. Táblázat A termálvizek p- és m-lúgossága, és a számított hidrokarbonát- és karbonátion tartalma

Talpmélység (m)	pH titrálás előtt	hígítás	p-lúgosság (mgeé/l)	m-lúgosság (mgeé/l)	HCO_3^- (mg/l)	CO_3^{2-} (mg/l)	DIC (mg/l)
993	8,94	nincs	0,7	14,9	819	43	170
1703	9,07	nincs	1,9	25,5	1318	117	283
1851	8,80	kétszeres	0,8	21,2	1193	51	245
1905	9,06	kétszeres	1,5	25,8	1387	93	291
2158	8,79	háromszoros	1,5	35,7	1999	90	411
2103	8,87	háromszoros	1,9	44,5	2481	116	170

Szerves anyag tartalom

A szerves anyag tartalom jellemzésére az NH_4^+ és a jodidion koncentrációt, valamint a teljes szerves széntartalom (total organic carbon, TOC) és kémiai oxigénigény (KOI) értékeit használhatjuk (**4. táblázat**). Továbbá a vízminták UV abszorpciója is alkalmas a szerves anyag tartalmuk összehasonlítására (**2. ábra**). A termálvízben és üledékben jelenlévő szerves

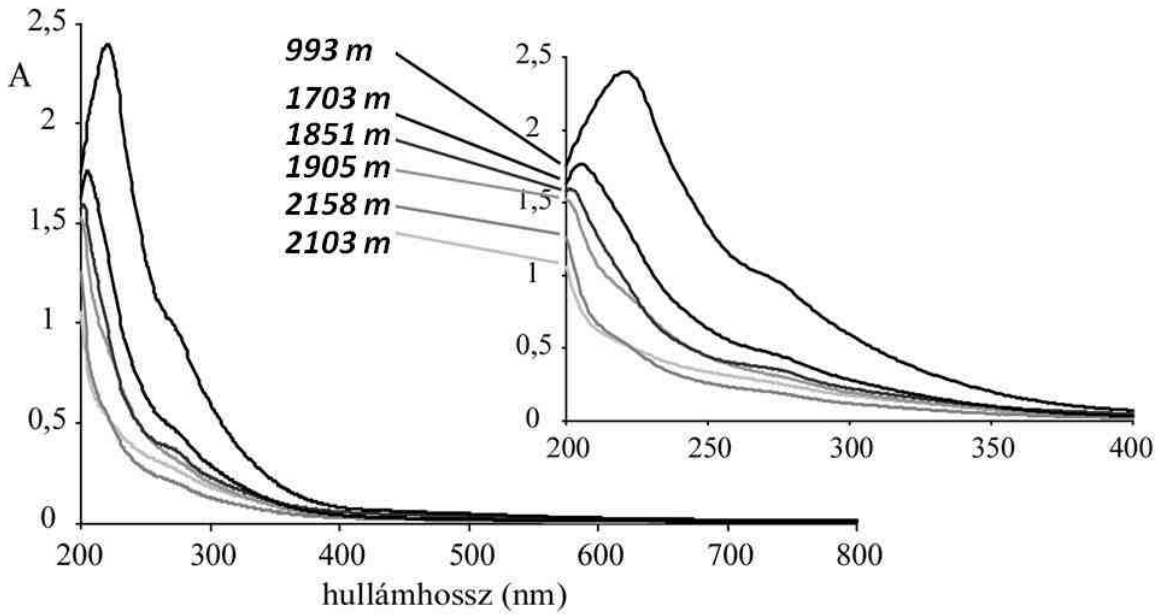
anyag bomlásából származik az NH_4^+ tartalom (Varsányi et al., 2002). A bomlási folyamatok előrehaladásával nő a vizek NH_4^+-ion koncentrációja, de természetesen ez a szerves anyag minőségétől is függ. Az NH_4^+-ion tartalom változása hasonló tendenciát mutat, mint a szervetlen anyag tartalom mélységtől, illetve hőmérséklettől függő változása. Azaz a mélységgel arányosan nő a Na^+, a HCO_3^- és az ammóniumion mennyisége. Ez a szerves anyag bomlásának hőmérséklettől való függését mutatja. Annak ellenére, hogy az adatok a mélységgel mutatnak összefüggést, nem szabad figyelmen kívül hagyni, hogy kifolyási hőmérsékletekről van szó, azaz a mélyebb kutak talphőmérséklete jóval nagyobb lehet.

Ha az NH_4^+-t elfogadjuk a szerves bomlás indikátorának, megfigyelhető, hogy az 1703 méteres kút jodidion-tartalma is kiugró adatnak számít. A jód a szervesanyagban halmozódik föl a természetes környezetekben. A második minta esetében mennyisége nem tükrözi a nagy oldott NH_4^+ koncentrációt, amit a szervesanyag eltérő jellege is okozhat. A Makó kórház kút tehát több szempontból is kivétel, oldott humin anyagai mégsem mutatnak nem várt eltérést a többi mintától.

8. Táblázat A termálvizek szerves anyag tartalmát jellemző mutatók

Talpmélység (m)	TOC_{1995} (mg/l)	$KOI_{b\ (2007)}$ (mg/l)	NH_4^+ (mg/l)	I^- (mg/l)
993	8,5	8	3,6	0,01
1703	17,6	12	15	0,14
1851	9,7	48	8,04	43,1
1905	26	68	10,4	32
2158	35	20,9	12,8	89
2103	92	42	15,5	148

A vízminták UV-látható spektrumai az **2. ábrán** láthatók. Jellemző az erős abszorpció az UV-tartományban. Mivel számos kromofór együttes abszorpciója hozza létre a spektrumot, ezért alakjuk közvetlen értékelése bonyolult, de a minták közti fokozatos eltérés jól megfigyelhető, ami mélységgel/hőmérséklettől függő változást tükröz. Ezt a 200 nm-nél (a görbék indulásánál) mért abszorpció és az első maximumnak látható vagy feltételezhető (2158 és 2103 m-es minták) helye ill. a kisebb hullámhossz felé való eltolódása is jelzi.



8. ábra Hévízek UV-látható spektrumai, a kinagyított rész mutatja az UV abszorpciót mintákként

Huminsav és fulvósav tartalom

A huminsav és fulvósav frakciók kinyerését a Nemzetközi Humuszanyag Társaság módszere szerint alapján Kárpáti Zoltán és Kovács Krisztina végezték a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai (most Fizikai Kémiai) Tanszékén.

A vízminták huminanyag tartalmának XAD-gyantán történő koncentrálása, majd 0,1 M NaOH-dal való leoldása után az oldatokat tömény sósavval azonnal lesavazták, majd 24 óráig állni hagyták. Ezalatt a két humin frakció teljesen elvált, mivel savas pH-n a huminsav kicsapódott, a fulvósav azonban oldatban maradt. Erről az állapotról készült fénykép látható a **3. ábrán**. A legmélyebb kút kivételével a termálvizek huminsav frakciójára az ábra bal oldalán bemutatott állag/megjelenés a jellemző, míg a 2103 méteres talpmélységű kútból vett hévíz esetén a jobb oldali megjelenést tapasztalhatuk. Savas pH-n a huminsav általában finom, pelyhes csapadékot képez, a legmélyebb kút esetén azonban ragadós hidrofób (bitumen) jellegű részecskék formájában volt jelen. Ez a ragadós jelleg megnehezítette a huminsav további frakcionálását és tisztítását, mivel a részecskék könnyen az üveg- és műanyag eszközökhöz tapadtak. Nyilvánvaló, hogy ennek az eltérő megjelenésnek az oka a huminsav megváltozott tulajdonságaiban kereshető, azonban konkrét magyarázatot erre nem tudunk adni azonkívül, hogy ez a legforróbb vízből származik.

9. ábra A 993 méteres (bal) és 2103 méteres (jobb) talpmélységű kútból vett vízminták feldolgozása során megfigyelhető különbségek a huminsav frakció megjelenésében

Az alkalmazott módszer révén nagy tisztaságú (hamutartalom < 1,0%) humin frakciókat nyerhetünk ki preparatív mennyiségben. A kinyert frakciók tömegét a vízminta térfogatára vonatkoztatva a humin frakciók koncentrációját az **5. táblázat**ban adtuk meg. A vizsgált hévizekben a huminsav tartalom nagyobb, mint a fulvósav tartalom, illetve egy esetben közel azonos. Kisebb mélységekből származó felszín alatti vizek esetén a huminsav megjelenését az üledékes szerves anyag jelenlétéhez kötik (Artinger et al., 2000), nagyobb mélységek esetén erre vonatkozó megállapítások csak magyar mintákra találhatók. Ez utalhat arra, hogy a III típusú kerogén mint az üledékben előforduló szerves anyag szolgál a felszín alatti víz huminsav tartalmának forrásául. A frakciók koncentrációjának aránya (HA/FA) is fontos mutató. Ugyanis az általános felfogás szerint olyan kémiai és/vagy biogeokémiai folyamatok játszódhatnak le, amelyek eredményeként a fulvósav tartalom bomlik és/vagy huminsav képződik. A humin és fulvosavak egymásból történő képződése nem tisztázott folyamat, ellentétes vélemények élnek.

A **5. táblázat**ban a termálvizek 260 és 420 nm-en mért abszorbanciáját is tüntettük fel. A huminanyagok koncentrációjának meghatározási pontossága ±0,2 mg/L, míg az abszorbancia érték ±0,05 és ±0,06-os szórással mérhető 260, illetve 420 nm-nél.

9. Táblázat A kinyert huminanyagok mennyisége (mg) alapján a huminsav és fulvósav koncentrációjának (mg/L) meghatározása adott térfogatú vízmintákban (L) (HA és HA), valamint ezen frakciók aránya (HA/FA), összege (összes huminanyag), továbbá a vízminták abszorbanciája

Talpmélység (m)	HA (mg/L)	FA (mg/L)	HA/FA	Összes huminanyag (mg/L)	Abszorbancia	
					260 nm-nél	420 nm-nél
993	1,9	1,0	2:1	2,9	0,298	0,025
1703	2,1	0,9	2:1	3,0	0,375	0,020
1851	0,7	0,6	1:1	1,3	0,228	0,016
1905	3,0	0,5	6:1	3,5	0,396	0,043
2158	2,0	1,0	2:1	3,0	0,533	0,025
2103	6,9	2,6	3:1	9,5	1,063	0,056

Varsányi et al. (2002) tanulmányukban 50 db. Békés és Csongrád megyei hévíz huminanyagainak adatait közölték. Adataikat kétféle elv szerint is feldolgoztuk, hogy az eltérő analitikai módszerük eredményeit összehasonlítsuk az általunk alkalmazott preparatív IHHS elválasztások eredményeivel. Az eredményeiket a **6.** és **7.** t**áblázat**okban csoportosítottuk hőmérséklet ill. szervesanyag-koncentácók alapján és a csoport átlagokat hasonlítjuk össze a jelen kutatásunk eredményeivel.

10. Táblázat Varsányi et al. (2002) adataiból hőmérséklet tartományokra átlagolt hőmérséklet, közepes perforációs mélység adatok ill,, TOC, huminsav és fulvosav koncentrációátlagok és ezekből képzett hányadosok (n: mintaszám , T: hőmérséklet perforációközép: a perfo

T (°C)	n	T	perforációközép	TOC	HA	HA+FA	C/(HA+FA)	HA/FA
(tartomány)		(° C)	(m)	(mmol/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mmol/l)	
17-39°C	6	30,7	392,0	0,5	3,2	6,8	0,38	0,89
41-49°C	12	45,6	623,5	1,2	5,7	15,4	0,84	0,59
50-65°C	8	54,1	839,1	1,1	5,4	13,9	0,76	0,64
70-83°C	10	74,5	1417,0	0,8	2,7	5,9	0,32	0,84
93-99°C	6	96,0	1559,7	2,1	6,2	13,5	0,74	0,85
105-135°C	8	116,0	1943,5	18,1	6,7	14,5	0,79	0,86
átlag	50	68,26	1112,46	3,84	5,03	11,86	0,65	0,74

11. Táblázat Varsányi et al. (2002) adataiból TOC koncentráció tartományokra átlagolt hőmérséklet, közepes perforációs mélységi adatok, ill,, TOC, huminsav és fulvosav koncentrációátlagok és ezekből képzett hányadosok (n: mintaszám)

TOC (%)	T	n	T	perforáció -közép	TOC	HA	HA+FA	C/(HA+FA)	HA/FA
(tartomány)	(° C)		(° C)	(m)	(mmol/l)	(mg/l)	(mg/l)	(mmol/l)	(átlag)
0,21-0,48	37-98	17	57,7	1027,7	0,31	1,39	2,90	0,16	0,92
0,57-1,00	17-70	10	43,1	606,3	0,75	4,39	11,79	0,65	0,59
1,03-1,58	41-105	11	72,1	1220,0	1,31	5,59	13,56	0,74	0,70
2,33-7,00	47-128	8	91,9	1357,5	4,27	9,99	22,54	1,23	0,80
21,42-45,83	111-135	4	118,3	1952,3	32,67	7,88	17,33	0,95	0,83
18,09	68,26	50	68,3	1112,5	3,84	5,03	11,86	0,65	0,74

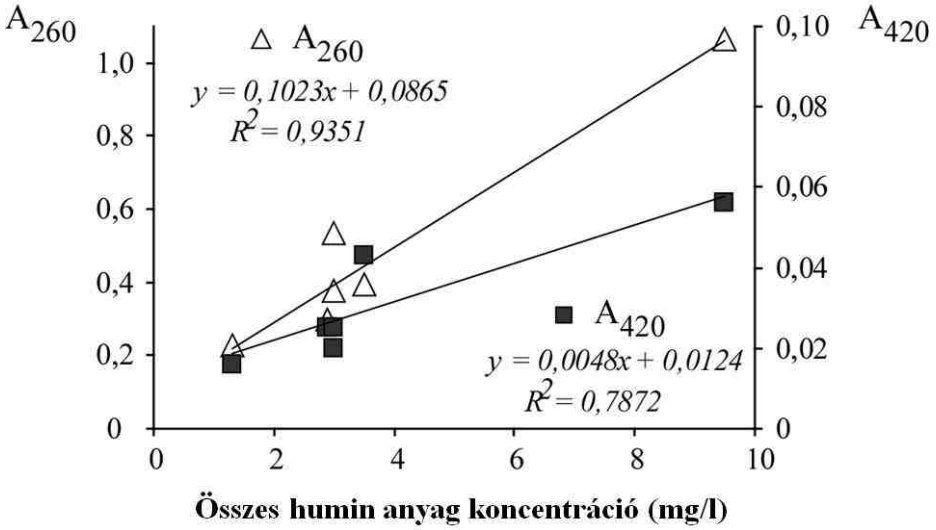
Az általunk alkalmazott preparatív IHHS elválasztások HA/FA arányai és a **6.** és **7. táblázat**okban összesített arányok (HA/FA) nagyon különbözőek, annak ellenére, hogy sem az összesitett huminanyagtartalomban, sem fulvósav és huminsav koncentrációkban nincs jellemző eltérés, azaz hasonló koncentrációk fordulnak elő. A tanulság, hogy a kétféle módszer eredménye más – esetünkben ellentétes – huminsav/fulvósav arányokat szolgáltat, tehát a humin- és fulvosavak egymásból történő képződésének, illetve a hévizekben való relatív stabilitásuk megítélésében, a folyamatok tisztázásában is eltérő következtetésekhez vezethetnek. Tehát a különféle kinyerési/izolációs technikák mérési adatait csak módszeres összehasonlítások igazoló eredményei után (pozitív verifikáció) lehet együtt értékelni. Az eszmefejtés igazolására a két egyező kútból ~6-8 évkülönbséggel mintázott és mért adatokat a **8. táblázat**ban hasonlítunk össze.

12. Táblázat Varsányi et al. (2002) adatai közül két azonos kútból mért adatok összevetése a ~6-8 évvel később vett (jelen vizsgálatok) és elemzett minták eredményeivel (Mstrand: Makó strand, Mkórház: Makó kórház, Midperf.: a perforált szakasz középmélysége, C_{humin}: huminanyagok C-tartalma, Γ_{hum}: mért huminanyagok koncentrációja)

név	Midperf.	TOC	HA	FA	HA/FA	HA+FA	C_{humin}	HA	FA	HA/FA	Γ_{hum}
	(m)	(mmol/l)	(mg/l)	(mg/l)		(mg/l)	(mmol/l)	(mg/L)	(mg/L)		(mg/L)
Mstrand	818	0,71	5,6	10,1	0,55	15,7	0,86	1,9	1,0	1,90	2,9
Mkórház	1653	1,47	3,2	8,8	0,36	12,0	0,66	2,1	0,9	2,33	3,0

A 8. táblázatban látható, hogy a HA/FA hányadosok Varsányi et al. (2002) tanulmányában 0,55 és 0,36, a jelen munkában 1,90 és 2,33; hasonlóan különböznek a következő koncentrációk is: huminsav 5,6 és 3,2, ill. 1,9 és 2,1 mg/L; fulvósav 10,1 és 8,8; ill. 1,0 és 0,9 mg/L; és végül összegük: HA+FA: 15,7 és 12,0 ill. 2,9 és 3,0 mg/L. Tehát az eltérő módszerek ~6-8 év különbséggel nagyon különböző koncentrációkat és arányokat szolgáltattak. Egyidejű vizsgálatuk összehonlíthatóbb/értékelhetőbb eredményekhez vezethet.

A különböző hullámhosszokon mért abszorbancia értékek alakulása a termálvíz összes huminanyag koncentrációjának függvényében a **4. ábrán** látható.



10. ábra A vízminták 260 és 420 nm-nél mért abszorbanciájának változása a kinyerés alapján meghatározott összes huminanyag koncentráció függvényében

Látható, hogy az abszorbancia értékek változása a termálvízből kinyert frakciók koncentrációjának alakulását követi, 260 nm-nél a korreláció szorosabb, mint 420 nm-nél.

Huminsav és fulvósav jellemzése

A kinyert huminsav és fulvósav minták jellemzésére több módszert használtunk, kezdve az átlagos összetételt leíró elemanalízistől több spektroszkópiai módszeren át a molekuláris szintű információkat biztosító ultra nagy felbontású FT-ICR-MS (Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry) vizsgálatig. Az általános jellemzés mellett a tulajdonságok esetleges mélységgel, illetve hőmérséklettel összefüggő változását is vizsgáltuk.

Elemi összetétel

Az elemanalízis eredményeként kapott százalékos elemi összetétel és az ebből számított atomi arányok a **9. táblázat**ban szerepelnek. A kapott eredmények a párhuzamos mérések és ismételt mintavétel alapján kapott átlag értékek, a meghatározást jellemző szórás az egyes elemek esetén: C: ±2,24; H: ±0,28; N: ±0,23; S: ±0,42; valamint O: ±2,47 (számított). Természetesen a számított atomi arányok ennek megfelelően szintén eltérnek (O/C: ±0,04 és H/C: ±0,07). A referenciaként használt SRHA és SRFA (Suwannee River Fulvic Acid és Humic Acid, IHSS standardok) elemi összetétele a táblázat végén található. A hévízből

kinyert humin frakciók esetén is igaz a megállapítás, hogy huminsav nagyobb C- és N-, de kisebb O-tartalommal bír, mint a fulvósav. A minták H-tartalma csupán csekély különbséget mutat. A fulvósav minták nagyobb O/C és H/C atomi aránnyal jellemezhetők, mint a megfelelő huminsav minták.

13. Táblázat A kinyert huminsav és fulvósav minták, valamint a referencia minta átlagos százalékos elemi összetétele és atomi arányai

minta (helység)	**huminsavak elemkoncentrációi**					**huminsavak elemi atomarányai**					
talpmélysége (m)	C (%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)	O/C	H/C	H/O	N/C	S/C	S/N
Makó (993)	58,78	4,28	2,22	1,70	33,02	0,42	0,87	2,07	0,03	0,01	0,34
Makó (1703)	63,35	4,95	1,97	1,20	28,53	0,34	0,94	2,78	0,03	0,01	0,27
Szeged (1847)	58,03	4,25	2,05	3,95	31,72	0,41	0,88	2,14	0,03	0,03	0,84
Szeged (1905)	55,36	5,33	5,89	1,73	31,69	0,43	1,16	2,69	0,09	0,01	0,13
*Szeged (*2158)	61,36	4,82	2,37	1,42	30,03	0,37	0,94	2,57	0,03	0,01	0,26
Makó (2103)	64,40	5,04	1,84	1,32	27,40	0,32	0,94	2,94	0,02	0,01	0,31
átlag	**60,21**	**4,78**	**2,72**	**1,89**	**30,40**	**0,38**	**0,95**	**2,53**	**0,04**	**0,01**	**0,36**
SRHA (összehasonlító minta)	52,89	4,14	1,17	0,58	43,4	0,62	0,94	1,53	0,02	0,00	0,22

minta (helység)	**fulvósavak elemkoncentrációi**					**fulvósavak elemi atomarányai**					
talpmélysége (m)	C (%)	H(%)	N(%)	S(%)	O(%)	O/C	H/C	H/O	N/C	S/C	S/N
Makó (993)	53,19	4,13	1,28	1,70	39,70	0,56	0,93	1,66	0,02	0,01	0,58
Makó (1703)	56,03	4,85	1,01	1,31	36,80	0,49	1,04	2,11	0,02	0,01	0,57
Szeged (1847)	53,97	4,45	1,08	4,00	36,50	0,51	0,99	1,95	0,02	0,03	1,62
Szeged (1905)	51,75	4,54	1,22	1,96	40,53	0,59	1,05	1,79	0,02	0,01	0,70
*Szeged (*2158)	56,23	4,95	1,00	1,29	36,53	0,49	1,06	2,17	0,02	0,01	0,56
Makó (2103)	58,01	5,48	0,74	0,90	34,78	0,45	1,13	2,52	0,01	0,01	0,53
átlag	**54,86**	**4,73**	**1,06**	**1,86**	**37,47**	**0,51**	**1,03**	**2,02**	**0,02**	**0,01**	**0,76**
SRFA (összehasonlító)	53,04	4,36	0,75	0,46	43,91	0,62	0,99	1,59	0,01	0,00	0,27

A 2008-as mintavételből számazó minták elemi összetételét és atomi arányait a **10. táblázat**ban mutatjuk be. Látható, hogy a 993 m-rel jelölt hévíz esetén a huminsav, míg a 2103 m-rel jelölt hévíz esetén a fulvósav minta összetétele a módosított mintavétel esetén gyakorlatilag megegyezik a korábbi mintavételek eredményeivel (**7. táblázat**). A másik két minta (fulvósav 993 m-rel jelölt és huminsav 2103 m-rel jelölt hévízek) esetében elsősorban a C- és O-tartalom mutat a szórás értékét kissé meghaladó különbséget. Azonban mindkét esetben a 2008-as évből származó minták kisebb C és nagyobb O tartalommal bírnak, mint a 2006-os, 2007-es mintavétel eredményei. Ez a megfigyelés ellentétes a mintavételt követő

hosszabb idő során feltételesen bekövetkező oxidatív polimerizációs elképzeléssel, mert ez esetben a korábbi mintavételből vett mintáknak kellene kisebb C- és nagyobb O-tartalommal rendelkezniük. Ezen eredmények alapján úgy tűnik, hogy a hévízi eredetű huminanyagok a hévíz felszínre kerülését követően nem válnak oxigénben gazdagabbá, tehát ha oxidálódnak is, a relatív O-tartalomuk nem változik.

14. Táblázat A 2008-as mintavételből származó huminsav és fulvósav minták százalékos elemi összetétele és atomi arányai

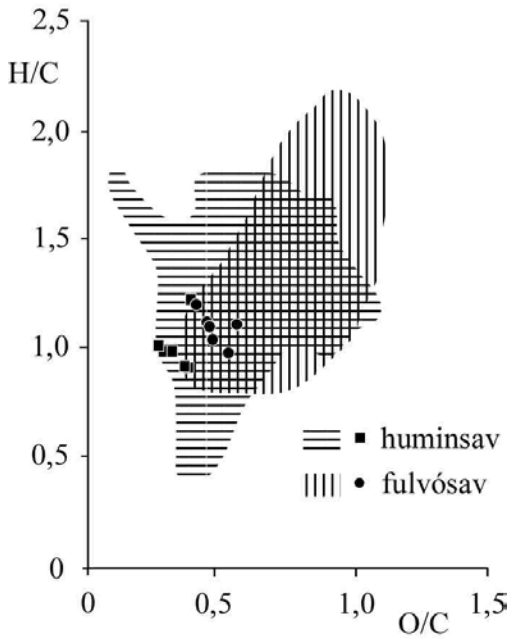
Talpmélység (m)	**Huminsav**						
	C	H	N	S	O	O/C	H/C
993	58,46	4,33	2,24	1,69	33,28	0,43	0,89
2103	58,01	4,72	1,51	0,93	34,83	0,45	0,98

Talpmélység (m)	**Fulvósav**						
	C	H	N	S	O	O/C	H/C
993	50,69	4,16	1,28	1,17	42,70	0,63	0,98
2103	58,20	5,73	0,61	0,58	34,88	0,45	1,18

Az 1851 és 1905 méteres talpmélységű kút vizéből kinyert frakciók a többihez képest eltérő S és N tartalmúak. Valószínű, hogy a S-és N-tartalom nagyobb arányú megjelenése a mintákban különböző eredetű. A S-tartalom egyébként jellemzően nem túl nagy a huminanyagokban (huminsavban 1,8±1,6 és fulvósavban 1,2±1,2) Rice and MacCarthy (1991) szerint. Az 1851 méteres talpmélységű kút vizének SO_4^{2-}-ion koncentrációja csupán 1,5 mg/L, kisebb, mint a többi hévízre jellemző érték. A szervetlen formában lévő kén beépülésének a leggyakoribb oka a nagy kéntartalmú humin- és fulvósavak keletkezésének. Kis vastartalmú vizekben a SO_4^{2-}ionokat az oxidálódó szerves anyag redukálja és a keletkező S^{2-}, S^{-} vagy S beépül a huminanyagok molekuláiba. (Carter és Mitterer, 1978, Amrani et al., 2007). A reduktív geokémiai feltételek a süllyedő üledékrétegben fokozatosan alakulnak ki, részben bakteriális, részben kémiai folyamatok keretében. A nagy N-tartalom eredete az 1905 méteres talpmélységű kút vizének huminsav frakciójában valószínűleg fehérje hozzájárulás következménye. Általában a szerves anyag N-tartalma fehérjékből, peptidekből származik, a szárazföldi eredetű növények esetében a lápokban időnként felvirágzó baktérium és gombaflórák anyagai is beépülnek a polimerizálódó szerves molekulákba. Egy részükből a bomlási folyamatok során NH_3 képződik, ami NH_4^+-ionként van jelen a hévizekben és részben beépül az agyagásványokba. Az 1905 méteres talpmélységű kút vize nem tartalmaz a

többitől eltérő koncentrációban NH_4^+-iont (**4. táblázat**). A megfelelő fulvósav frakció kevesebb nitrogént tartalmaz, ennek értéke a második legnagyobb a fulvósavak között. A nagy N-tartalmú huminsav mintában a H-tartalom is nagy, a legnagyobb a huminsavak között. Az elemi összetétel ismeretében nem lehet következtetni a humin molekulák szerkezetére és funkciós csoportjaira, de feltételezhető, hogy a nagy N-tartalmú mintában a nitrogén egy része amin formában jelen. A nagy N-tartalmú minta egyben jelentős O-tartalommal is bír, ez különösen a fulvósav frakció esetén szembetűnő, ez szénhidráttípusú forrásanyag/prekurzor hozzájárulást jelez. Az összes minta közül az 1905 méteres talpmélységű kútból vett víz huminsav és fulvósav frakcióiban a legnagyobb az atomi O/C arány.

Mivel korábban nem történtek elemi összetétel vizsgálatok 1000-2000 méteres mélység közötti vízadó rétegek vizéből IHSS módszerrel kinyert huminsavak és fulvósavak esetében, ezért érdemes eredményeinket más képződményekből (pl. folyóvíz, talaj, tőzeg) kinyert anyagokéval összehasonlítani. Rice and MacCarthy (1991) cikkében közölt egyik ábrán mutatjuk be a hévízi eredetű huminsav és fulvósav minták atomi arányait (**5. ábra**). Látható, hogy valamennyi hévízi eredetű humin frakciót jelző atomi arányok az egyéb képződményekből kinyert huminanyagok atomi arányai által meghatározott tartományokon belül helyezkednek el. Ez a tény igazolja azt, hogy a huminanyagok meghatározott összetétel tartományokban léteznek a természetben (Rice and MacCarthy, 1991). Továbbá látszik, hogy a hévízi eredetű huminanyagok az egyéb, főleg felszíni képződményekből kinyert huminanyagokhoz képest kisebb atomi arányokkal jellemezhetők, amit a diagram bal alsó részén való csoportosulásuk jelez, ez a fulvósavak esetén szembetűnőbb. Az idézett szerzők cikkének másik ábrája szűkebb, részben átlapoló területeket ad meg négyféle eredetű huminanyagokra (talaj, édesvízi, tengeri és tőzeg). Valamennyi hévízi eredetű humin- és fulvósav mintánk a tőzegek területére esik a vonatkozó van Krevelen diagramokon. Tőzegekből képződhetnek a lignitek diagenetikus és bakteriális folyamatok során. Az O/C és H/C hányadosaik átlapolnak. Ez is arra utal, hogy humin anyag mintáink nagy valószínűséggel az üledékes rétegek közé betelepült lignitcsíkokból kerülhettek a vizsgált hévizekbe.



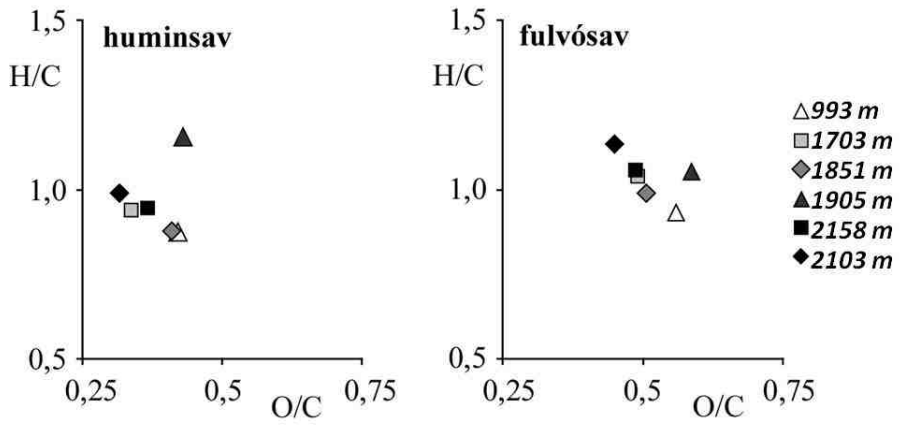
11. ábra A hévízből kinyert huminsav (fekete négyzet) és fulvósav (fekete kör) minták H/C és O/C atomi arányai van Krevelen diagramon jelölve; Rice and MacCarthy (1991) után módosítva

Általánosságban a fulvósavak nagyobb O/C és H/C arányokkal jellemezhetők, mint a megfelelő huminsav minták. Ez a különbség a van Krevelen diagramon elfoglalt területek helyzetén is látszik, és ez igaz a vizsgált hévízi huminanyagokra is. A H/C atomi arány a különböző molekulák alifás/aromás jellege közötti különbség jellemzésére is szolgáló mutató (Rice and MacCarthy, 1991). Ez alapján a fulvósav minták alifásabb, illetve kevésbé aromás jellegűek, mint a megfelelő huminsav minták.

A **6. ábrá**n az előző diagram kinagyított részleteit mutatjuk be, külön a huminsav és fulvósav mintákra, a kutak talpmélységeit is jelölve. Az 1905 méteres talpmélységű kútból kinyert humin frakciók a többi mintától elkülönülnek. A huminsav frakció kifejezetten nagy H/C, míg a fulvósav frakció nagy O/C atomi aránnyal jellemezhető.

A hévizek szervetlen és szerves anyag tartalmára vonatkozó vizsgálatok eredményeinek megfelelően a humin frakciók atomi arányainak változása is hasonló a kutak talpmélység értékeitől, illetve a hévizek hőmérsékletétől függően. A két terület mintáit elkülönítve és a kiugró mintát (1905 m) elhagyva a makói (993 m, 1703 m, 2103 m) és szegedi (1851 m és 2158 m) mintákról megállapítható, hogy a kutak mélységének (hőmérsékletének) növekedésével az O/C atomi arány csökken, míg ellentétesen változik a H/C atomi arány, nő. A fulvósav frakció esetén az 5 minta atomi arányainak változása a hévizek Na^+, HCO_3^- és NH_4^+-ion tartalom növekedésének a sorrendjét követi. Az 1851 m-rel jelölt hévízből kinyert huminsav és fulvósav kisebb H/C és nagyobb O/C atomi arányú, mint azok az 1703 m-rel

jelölt hévízből kinyert frakciókban. Tehát a kinyert humin frakciók elemi összetételét vizsgálva is igazoltnak tűnik, hogy az eredmények értelmezésénél is követni kell az üledékföldtani és hidrogeokémiai összetett szempontokat/elveket a hévizek analitikai eredményeinek értékelése során.

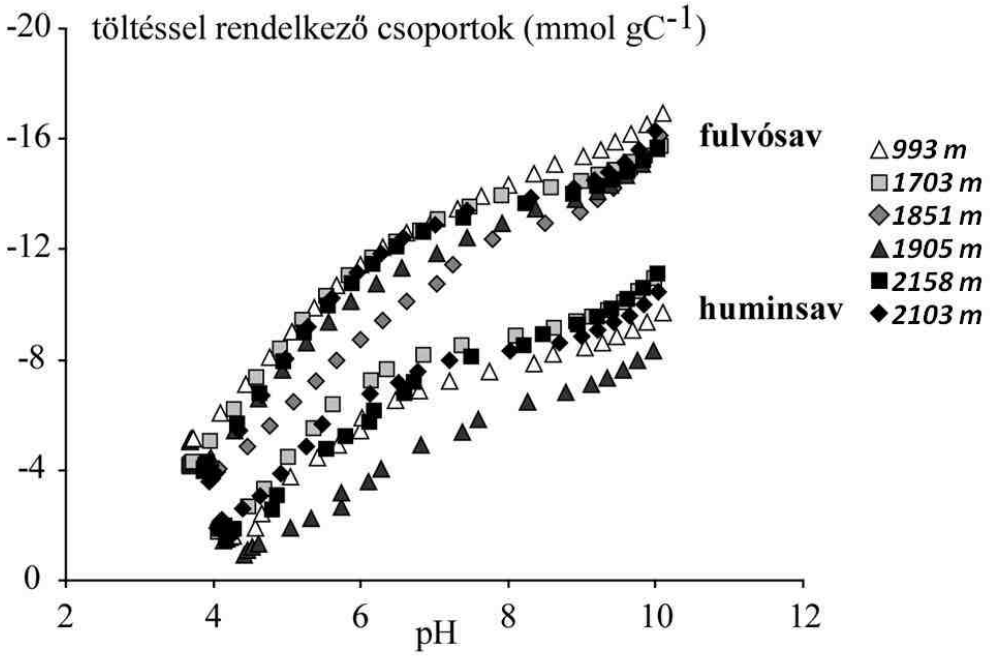


12. ábra A hévízből kinyert huminsav és fulvósav minták atomi arányai a kutak talpmélységei szerint

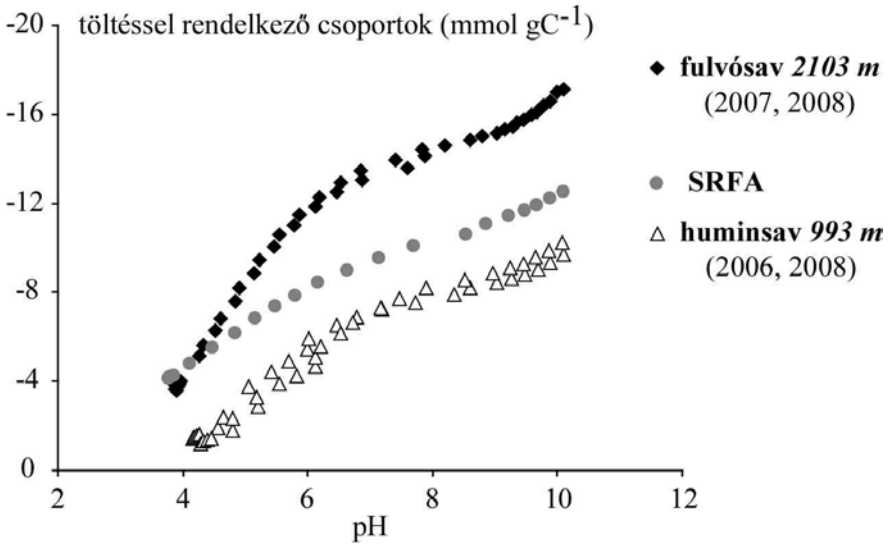
Funkciós csoportok mennyiségi és minőségi jellemzése

Potenciometriás sav-bázis titrálás

A huminanyagok sav-bázis tulajdonságait potenciometriás titrálással vizsgáltuk. Az eredményül kapott pH-függő ionizációs görbék a **7.** és **8. ábrá**n láthatók. A töltéssel rendelkező funkciós csoportok mennyiségét a humin- és fulvósav minták szén tartalmára vonatkoztattuk, így a minták töltéssel rendelkező csoportjainak mennyiségét mmol g/C egységben kaptuk meg. Az egyensúlyi titrálások mintánként eltérő ideig tartottak (a fulvósavaké ~ 60, a huminsavaké ~90 percig). A kapott ionizációs görbék alakja hasonló. A huminsavak a titrálás során oldódtak fel teljesen, ez a görbéken is követhető: a felfutásuk nem olyan sima, mint a fulvósavaké. Csak a lúggal végzett titrálást mutatjuk be (felfelé ág látható). A savas titrálás (visszafelé ág) során a görbék eltérnek a bemutatottaktól, az észlelt irreverzibilitást mások is tapasztalták (Santos et al., 1999; Ritchie and Perdue, 2008).



13. ábra A huminsav és fulvósav minták pH-függő ionizációs görbéi (lúgos titrálás)



14. ábra A különböző mintavételekből származó huminsav és fulvósav minták, valamint SRFA pH-függő ionizációs görbéi (lúgos titrálás)

A **8. ábrá**n a különböző időben vett minták lúgos ionizációs görbéit hasonlítjuk össze, a SRFA referencia minta egyszer mért adatait is mutatjuk. A görbék alapján állítható, hogy a 3 éves időköz alatt közel azonosak maradtak a hévizek sav-bázis tulajdonságai, és a módosított mintaelőkészítés sem/alig befolyásolta a felfutásukat.

Az ionizációs görbék leírására több érték is jellemző: a titrálás kezdetén mért pH érték: fulvósavakra pH<4, huminsavakra pH>4. Az oldott fulvósav és huminsav minták kezdeti töltésállapota is eltérő: a kezdeti pH értéken a fulvósavakban 3,6-5,0 és a huminsavakban 1,0-1,9 mmol/g C. Az ábrákon is látszik, hogy a fulvósavak töltéssel rendelkező csoportjainak mennyisége minden pH értéken nagyobb, mint a huminsavaké. Az SRFA kezdeti pH és töltéssűrűség értéke a hévizi fulvósavakhoz hasonló, azonban a pH=10-nél meghatározott teljes aciditás értéke kisebb (**8. ábra**). A töltéssűrűségek alapján a hévizi eredetű huminanyagok a szárazföldi növényekből keletkezett humin frakciókkal mutatnak hasonlóságot/rokonságot (Perdue and Ritchie, 2003).

15. Táblázat A huminsavak és fulvósavak ionizációs görbéiből meghatározott teljes aciditás értékek, valamint a becsült karboxil és fenolos hidroxil csoport mennyisége és ezek aránya

Talpmélység (m)	**Huminsav**			
	Teljes aciditás (mmol gC^{-1})	COOH (mmol gC^{-1})	Fenolos-OH (mmol gC^{-1})	COOH : fenolos-OH
993	9,5	7,7	3,7	2:1
1703	10,9	8,8	4,1	2:1
1851	nem mért	nem mért	nem mért	
1905	8,3	6,1	4,3	1,5:1
2158	11,1	8,4	5,5	1,5:1
2103	10,8	8,5	4,5	2:1

Talpmélység (m)	**Fulvósav**			
	Teljes aciditás (mmol gC^{-1})	COOH (mmol gC^{-1})	Fenolos-OH (mmol gC^{-1})	COOH : fenolos-OH
993	16,9	14,3	5,2	3:1
1703	15,7	13,9	3,6	4:1
1851	16,1	12,5	7,1	2:1
1905	15,6	12,9	5,4	2,5:1
2158	15,6	13,7	3,7	4:1
2103	16,3	13,7	5,2	2,5:1
SRFA	*12,3*	*10,3*	*4,0*	2,5:1

A kétféle humin frakció mintái a pH=10-nél meghatározott teljes aciditás értékben is eltérnek (**11. táblázat)**. A fulvósavakban mindig nagyobb teljes aciditás. A pH értékre jellemző töltéssűrűség értékekből gyakran használt tapasztalati módszer szerint becsültük a minták karboxil és fenolos hidroxilcsoport-tartalmát (Bowles et al., 1989, Ritchie and Perdue, 2003). Az eredményeket a **11. táblázat**ban mutatjuk be. A fulvósavak karboxil csoport

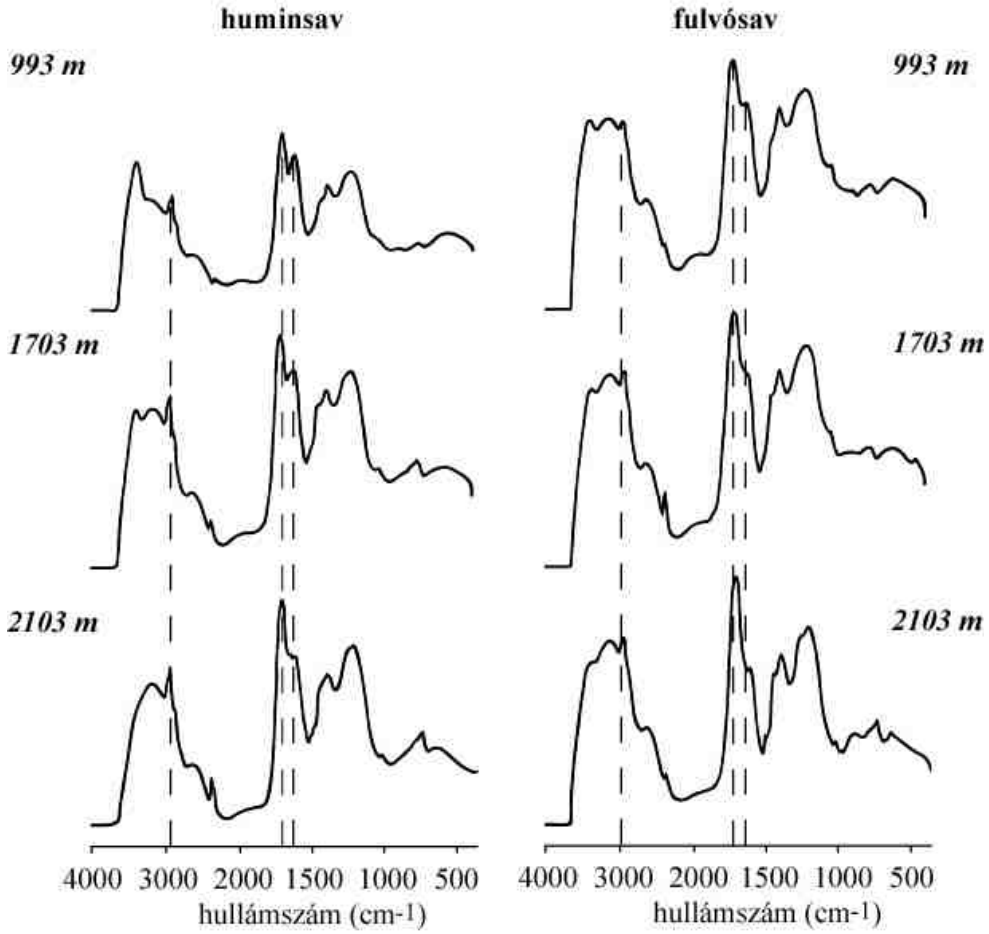
tartalma nem mutat változást a hévíz hőmérsékletének függvényében. A huminsavak között karboxil-tartalom alapján az 1905 m-rel jelölt minta mutatja a legkisebb értéket. A fenolos hidroxil-tartalom a fulvósavakban mutat nagyobb változékonyságot. A megfigyelések alapján a becsült funkciós csoporttartalom összetételbeli változásai nem mutatnak lineáris korrelációt a hévizek hőmérsékletével.

A fulvósavak karboxilcsoport-tartalma 1,5-2-szer nagyobb, mint a huminsavaké. A humin minták fenolos hidroxil-csoportjainak aránya 0,7-1,4 között változik, a szórásokat figyelembe véve, közel azonosnak tekinthető a huminsavakban és fulvósavakban. Az összehasonlítás céljából vizsgált SRFA karboxil és fenolos hidroxil tartalom aránya (COOH : fenolos-OH) ~2,5, azaz 72% karboxil és 28% fenolos hidroxiltartalmú. Perdue and Ritchie (2003) tanulmányában ez az arány 4:1-nek adódott (COOH: 12,23 és fenolos-OH: 3,11 mmol g/C). Elemzésünk eredménye az SRFA karboxiltartalma esetén valamivel kisebb, míg fenolos hidroxil tartalma esetén nagyobb, feltehetően ez az eltérés a vizsgált mintáink esetén is hasonló. A pH alapú, becsléssel meghatározott funkciós csoportok (COOH : fenolos-OH) aránya a hévízi eredetű huminsavakban 1,5:1 és 2:1, míg fulvósavakban a következő arányok fordulnak elő 2:1, 2,5:1; 3:1 és 4:1 (**11. táblázat)**.

Számításaink szerint a fulvósavak C-tartalmának 16,2±0,8%-a, a huminsavak C-tartalmának 9,5±1,3%-a vesz részt karboxil csoport felépítésében. A fulvósavak O-tartalmának 63,6±7,3%-a, illetve 11,8±3,0%-a járul hozzá a karboxil, illetve fenolos hidroxil csoportokhoz. A huminsavak esetén az O-tartalom 51,3±12,1%-a ill. 14,2±3,0%-a van jelen karboxil, illetve fenolos hidroxil csoportokban.

FT-IR spektroszkópia

A 993, 1703 és 2103 méteres talpmélységű makói kutak hévizeiből kinyert huminsav és fulvósav minták FT-IR spektrumait a **9. ábrá**n mutatjuk be.



15. ábra A 993, 1703 és 2103 méteres talpmélységű makói kutak hévizeiből kinyert huminsav és fulvósav minták FT-IR spektrumai (szaggatott vonalak jelölik az abszorpciós csúcsokat a 2925, 1710 és 1620 cm^{-1}-es hullámszámoknál)

A spektrumok alakja jellemző a huminanyagokra. Eltérés az egyes minták között az adott hullámszámokon tapasztalt abszorbanciabeli különbség. Stevenson and Goh (1971) tanulmánya szerinti felosztás alapján a vizsgált hévizek huminsavai az első típusba tartoznak. Ugyanakkor a hévizek fulvósavai a csoportosítás első és második típusa közötti átmeneti tartományba esnek, mivel a spektrumok 1720 cm^{-1} körüli tartománynál jellegzetesen erős abszorpciót mutatnak. A spektrumok hasonlósága alapján a hévizekből kinyert huminanyagok az üledékes szárazföldi növények szerves anyagaiból származnak, a huminsavakon ez a jelleg erősebben észlelhető.

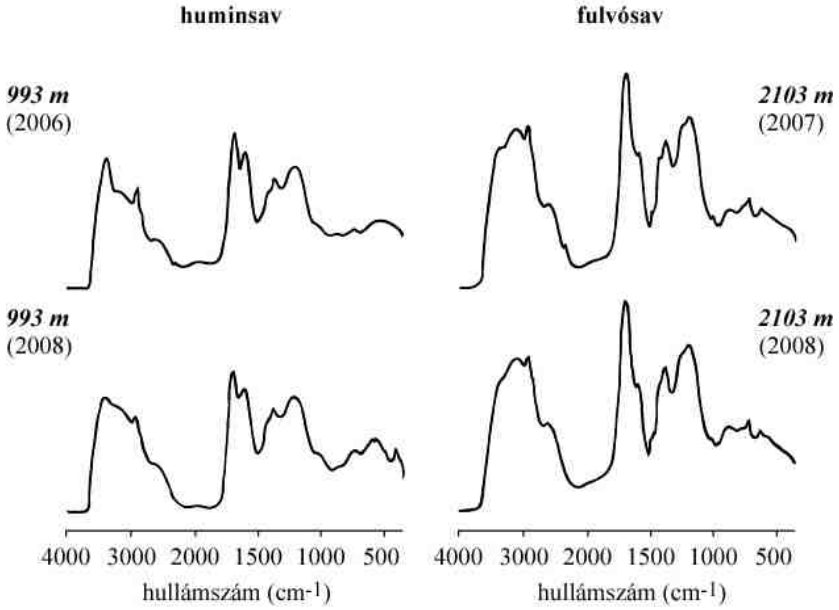
A spektrumok néhány jellemző hullámszámánál (2925, 1710 és 1620 cm^{-1}) mért abszorbancia értékeit a **9. ábrá**n szaggatott vonallal jelöltük. Ezek a hullámszámok tartozó abszorbanciákat a huminanyagok alifás, karboxil és aromás tartalmának jellemzésére használjuk. A mért abszorbancia értékek a **12. táblázat**ban szerepelnek.

16. Táblázat Hévizek huminsav és fulvósav mintáinak különböző hullámszámokon mért infravörös abszorbancia értékei

Talpmélység (m)	Huminsav		
	$A_{2925cm^{-1}}$	$A_{1710cm^{-1}}$	$A_{1620cm^{-1}}$
993	0,11	0,52	0,34
1703	0,18	0,79	0,42
1851	0,09	0,43	0,30
1905	0,19	nem mért	0,59
2158	0,12	0,64	0,36
2103	0,17	0,87	0,36

Talpmélység (m)	Fulvósav		
	$A_{2925cm^{-1}}$	$A_{1710cm^{-1}}$	$A_{1620cm^{-1}}$
993	0,15	1,41	0,53
1703	0,19	1,41	0,42
1851	0,21	1,62	0,53
1905	0,20	1,36	0,40
2158	0,12	0,81	0,21
2103	0,17	1,34	0,28

A 2006-os, 2007-es és 2008-as mintavételekből nyert egy-egy huminsav és fulvósav pár FT-IR spektrumait a **10. ábrá**n mutatjuk be. A különböző időpontokban vett vízmintákból kinyert humin frakciók spektrumain nem észlelhetők különbségek, tehát állíthatjuk, hogy huminanyagok minősége nem változott az FT-IR érzékeny jellemzők keretei között.



16. ábra A különböző mintavételekből származó huminsav és fulvósav minták FT-IR spektrumai

Valamennyi spektrumban az 1710 cm^{-1} hullámszámnál mért csúcs a legnagyobb, ez különösen a fulvósavak esetén szembetűnő. A karbonil sáv megjelenési helyét jelentősen befolyásolják különböző tényezők, elsősorban hogy milyen vegyület és kötés formában fordul elő (sav, keton, aldehid, éter, észter), különböző hatások (pl. asszociáció, konjugáció). Ha feltételezzük, hogy az 1710 cm^{-1} hullámszámnál főleg a karboxil csoportot tartalmazó vegyületek CO rezgése okoz elnyelést, akkor érvényesek a következő megállapítások. Ez alapján valószínű, hogy a legnagyobb gyakoriságú oxigéntartalmú funkciós csoport a mintákban a karboxil csoport, továbbá a fulvósavak jóval gazdagabbak karboxil csoportokban, mint a huminsavak. Ez a megfigyelés összhangban van az elemanalízis eredményeivel is, hiszen a fulvósavak nagyobb O-tartalmúak.

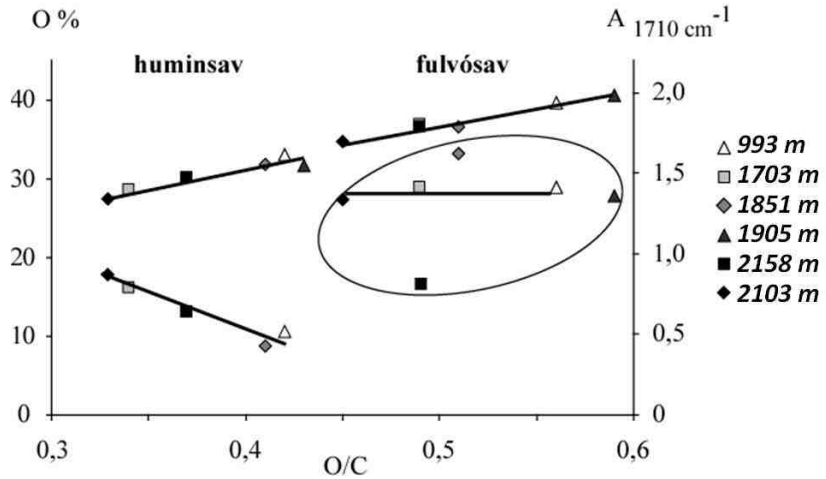
A spektrumok további értelmezéséhez, illetve az egyes abszorpciós csúcsokhoz hozzárendelhető alifás, karboxil és aromás tartalom hőmérséklettől függő változásának felderítéséhez Lis et al. (2005) által javasolt arányoknak megfelelően képeztük a mért abszorbancia értékek arányait. Az eredmények a **11. táblázat**ban szerepelnek. Az $A_{2925cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$ arány tehát az alifás és aromás tartalom arányát mutatja, jelölhető $A_{alifás}/A_{aromás}$ formában is. Megfigyelhető, hogy $A_{2925cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$ és $A_{1710cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$ (azaz alifás/aromás és karboxil/aromás arány) nő, míg $A_{2925cm^{-1}}/A_{1710cm^{-1}}$ (alifás/karboxil arány) változatlan a kutak talpmélységének függvényében mindkét humin frakció esetén. Az 1703 és 1851 méteres talpmélységű kutak vizéből kinyert humin frakciók esetén a növekvő arányok ($A_{2925cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$ és $A_{1710cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$) változása a korábbiakban már említett eltérést mutatja, azaz a mélyebb/forróbb kút vizének jellemzői kisebb, illetve a sekélyebb/hidegebb kút vizének jellemzői nagyobb értékkel bírnak, mint az a talpmélység, szűrőzött mélység alapján várható lenne. A fulvósav frakció esetén ez az összefüggés egyértelműbben jelentkezik.

17. Táblázat Hévizekből kinyert huminsavak és fulvósavak különböző hullámszámokon

Talpmélység (m)	Huminsav		
	$A_{2925cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$	$A_{2925cm^{-1}}/A_{1710cm^{-1}}$	$A_{1710cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$
993	0,31	0,21	1,45
1703	0,43	0,22	1,87
1851	0,29	0,20	1,47
1905	0,32	nem meghatározott	nem meghatározott
2158	0,34	0,20	1,76
2103	0,48	0,20	2,35

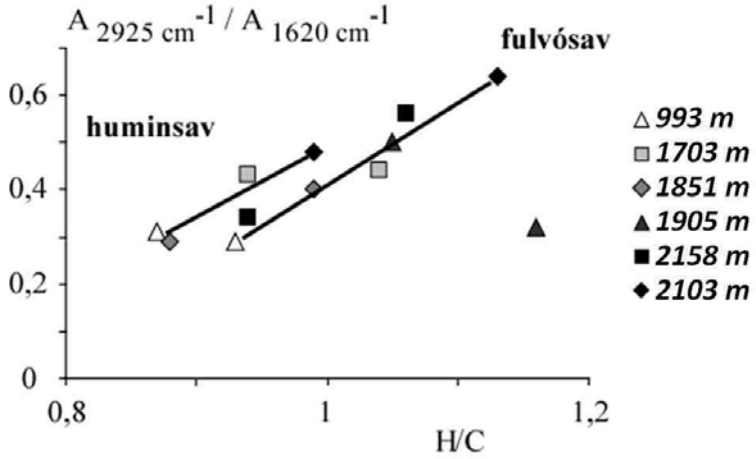
Talpmélység (m)	Fulvosav		
	$A_{2925cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$	$A_{2925cm^{-1}}/A_{1710cm^{-1}}$	$A_{1710cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$
993	0,29	0,11	2,68
1703	0,44	0,13	3,35
1851	0,40	0,13	3,05
1905	0,50	0,14	3,43
2158	0,56	0,15	3,79
2103	0,64	0,13	4,82

A humin frakciók $A_{karboxil}/A_{aromás}$ hányadosának a hévíz hőmérséklettől, illetve a kút talpmélységétől függő növekedésének oka lehet a növekvő karboxil és/vagy csökkenő aromás tartalom. Ezt a feltételezést alátámasztja az $A_{alifás}/A_{aromás}$ arány növekedése, ezért az alifás tartalom növekedése és/vagy aromás tartalom csökkenése a felelős, valamint az $A_{alifás}/A_{karboxil}$ arány állandósága, ehhez a két abszorbancia érték párhuzamos növekedése vagy csökkenése szükséges. Összevetve az eredményeket úgy tűnik, hogy a hévízből kinyert huminsav és fulvósav frakciók a növekvő mélységgel egyre alifásabb és/vagy kevésbé aromás jellegűvé válnak, illetve a minták relatív karboxil tartalma nem csökken.



17. ábra A különböző talpmélységű kutak hévizéből kinyert huminsav és fulvósav minták

A minták O-tartalma, O/C atomi aránya és az 1710 cm^{-1}-nél mért abszorbancia értéke közötti kapcsolat a **11. ábrá**n látható. A huminsavak esetén az O/C arány csökkenésével az abszorpciós csúcs intenzitása nő. A makói (993, 1703 és 2103 m) és szegedi (1851 és 2158m) kutakat külön nézve az O tartalom és O/C atomi arány csökkenése, valamint az $A_{1710cm^{-1}}$ növekedése tapasztalható a kutak talpmélységének függvényében. A legnagyobb O-tartalmú huminsav a legsekélyebb, 993 méteres talpmélységű kút vizéből kinyert, majdnem a legkisebb abszorpcióval bír 1710 cm^{-1}-nél. Feltételezhető , hogy a 993 méteres mélységből származó huminsav a karboxil csoportok mellett jelentős mennyiségben egyéb oxigéntartalmú csoportokat (keton, észter, éter, hidroxil, metoxi) is tartalmaz. A csökkenő O-tartalom oka a karboxil csoporttól eltérő oxigén tartalmú funkciós csoportok (keton, hidroxil, éter, metoxi) mennyiségének csökkenése. Lis et al. (2005) alapján az elemi összetételből számított H/C atomi arány és az infravörös abszorbancia értékekből képzett $A_{2925cm^{-1}}/A_{1620cm^{-1}}$ arány közötti kapcsolat látható a **12. ábrán**.



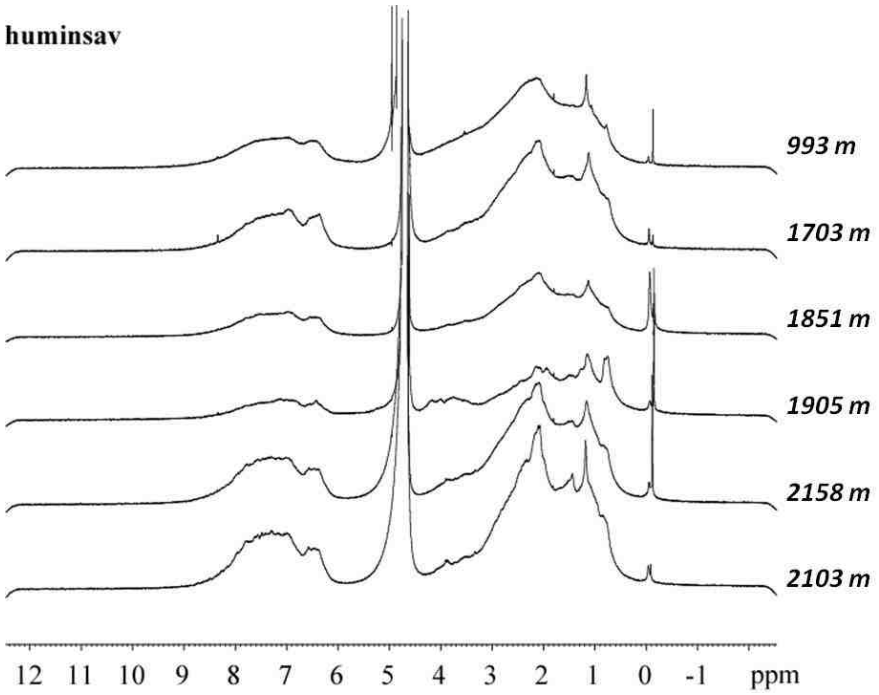
18. ábra A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav és fulvósav minták 2925 és 1620 cm-1 hullámszámnál mért infravörös abszorbancia értékeinek aránya a minták H/C atomi arányának függvényében

Az elemi atomi H/C hányados jellemzi a huminanyagokban jelenlévő alifás és aromás tartalmat. Az egyenesek mutatják a huminsavak és fulvósavak áltlagos tartományait, és a változás irányát is. A fulvósavak esetén az arányok változása tükrözi a minták alifás és aromás tartalmának változását. A huminsavak közül az 1905 m-rel jelölt kút vizéből kinyert frakció (C: 55,36%, H: 5,33%, N: 5,89%, S: 1,73% és O: 31,69% összehasonlításul a 6 minta átlagai, C: 60,21%, H: 4,78%, N: 2,72%, S: 1,89% és O: 30,40%) H/C atomi aránya lényegesen

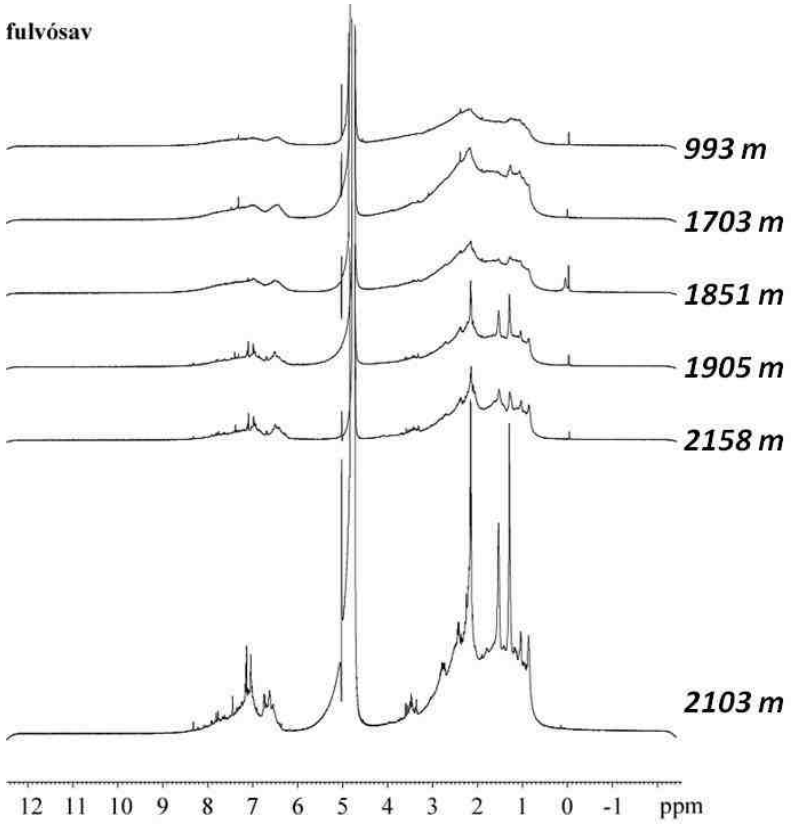
eltér a többi mintáétól (1,16, átlag: 0,95), de alifás/aromás aránya és O/C hányadosa a többi közé esik. Ez is arra utal, hogy a H-tartalom egy része amin formában van jelen.

1H-NMR spektroszkópia

A kinyert huminsav és fulvósav minták ^{1}H-NMR spektrumai a **13.** és **14. ábrá**n szerepelnek. Fulvósavak esetén megfigyelhető, hogy a hévíz mélységének növekedésével a csúcsok egyre élesebbé válnak, ennek hátterében a jellemzően kisebb molekulatömegű fulvósav frakció molekulatömeg csökkenése állhat. Huminsavak esetén ez nem jellemző.

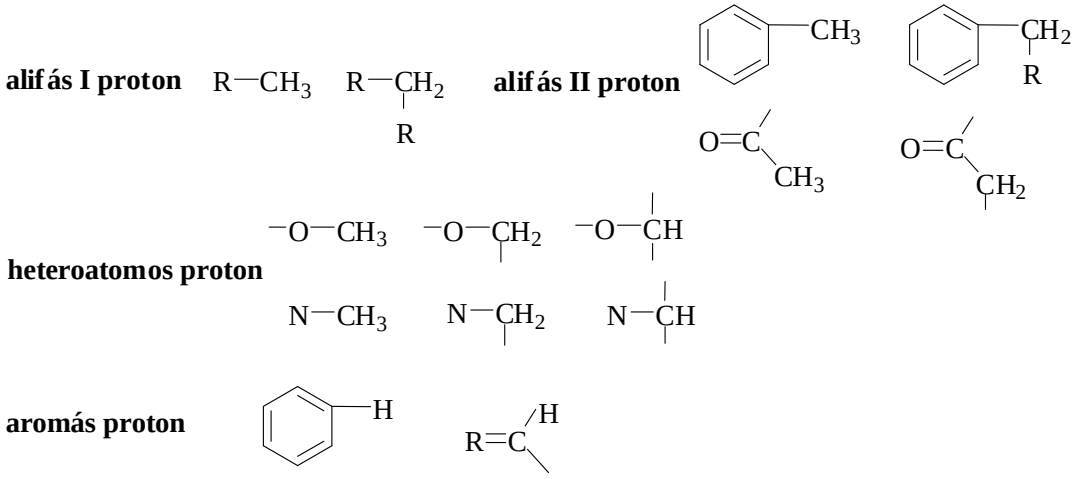


19. ábra : Különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav minták 1H-NMR spektrumai



20. ábra Különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert fulvósav minták 1H-NMR spektrumai

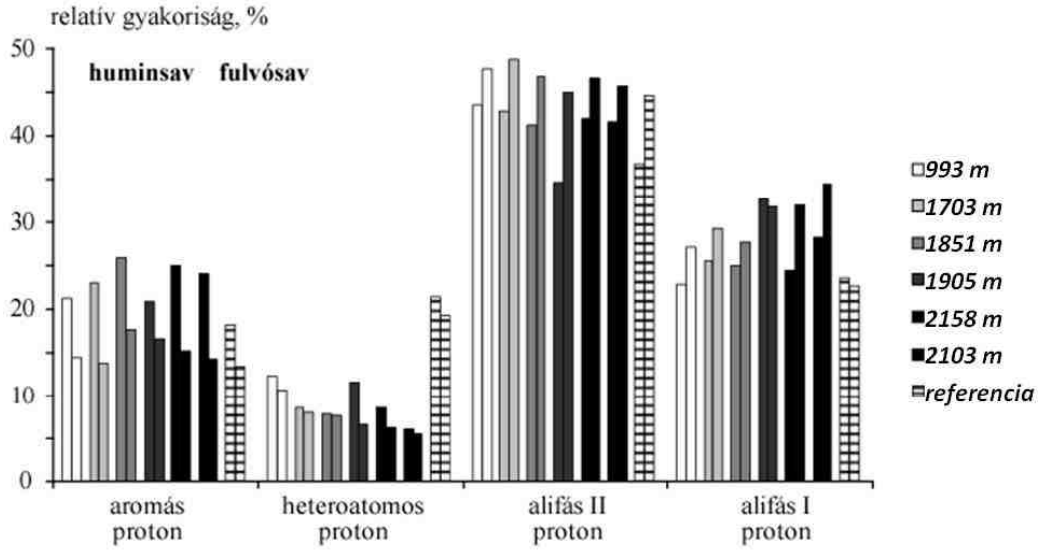
Mivel a spektrumok széles sávokat fednek le, ezért a kiértékeléshez 4 fő tartományt (0-1,6 ppm, 1,6-3,2 ppm, 3,2-4,3 ppm, 6-8,5 ppm) használtunk, melyek megfelelnek az alifás-I és alifás-II, valamint heteroatomos és aromás protonoknak. A **15. ábrá**n az egyes ^{1}H-NMR sávokhoz tartozó protontípusok néhány jellemző példáját ábrázoltuk.



21. ábra Példák a 1H-NMR sávokhoz tartozó molekulaegységekre

A sávok területének integrálásával kapott értékek arányait használtuk az összehasonlításhoz. Az aromás és heteroatomos protonok relatív gyakoriságát ±0,3 és ±1,0

szórással, míg az alifás-I és alifás-II protonok esetén ±2,0 és ±1,2 szórással lehet megadni. A **16. ábrá**n az egyes protonféleségek relatív gyakoriságát ábrázoltuk a különböző mélységekből (tehát különböző hőmérsékletű) származó huminsav és fulvósav, valamint irodalmi adatokat az SRHA, SRFA referencia mintákban. A diagramon az egymás melletti oszlopok képviselik az összetartozó huminsav (bal) és fulvósav (jobb) mintákra kapott értékeket.

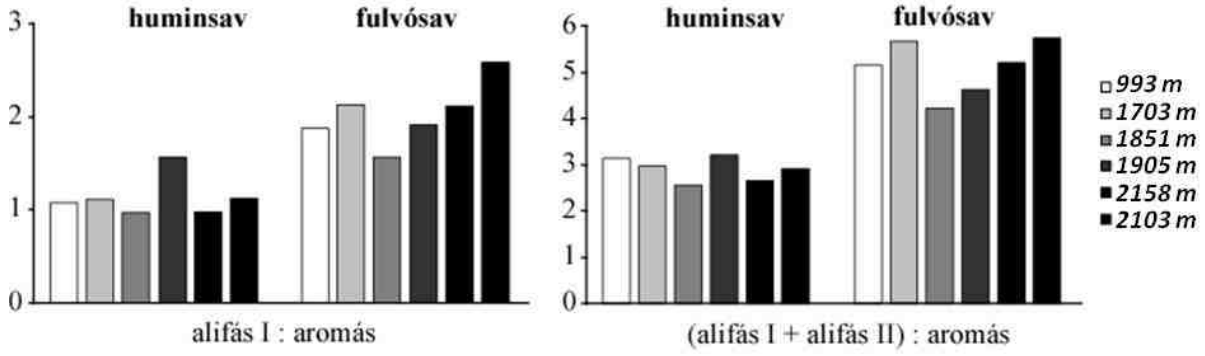


22. ábra A négy protonféleség relatív gyakorisága 1H-NMR mérések alapján a különböző mélységekből származó és referencia huminsav (bal) és fulvósav (jobb) mintákban

A hévízi eredetű humin frakciók protonjainak relatív gyakoriságát vizsgálva látható, hogy az alifás protonok aránya minden minta esetében meghaladja az aromás protonokét. Ugyanakkor az azonos mélységből származó mintákban a huminsavak aromás, illetve a fulvósavak alifás protonjainak relatív gyakorisága kissé nagyobb. A heteroatomos protonok relatív mennyisége a legkisebb valamennyi mintában, továbbá ezek az értékek sokkal kisebb eltérést mutatnak az egyéb arányokhoz képest. 3 minta kivételével közel azonosnak tekinthetők a huminsav és fulvósav párokra jellemző heteroatomos proton értékek. A felszíni vízből kinyert huminsav és fulvósav referencia minták protonjainak relatív gyakorisága a hévízi minták jellemzőitől eltér, különösen a heteroatomos protonok, valamint huminsavak esetén az aromás, fulvósavak esetén pedig az alifás-I protonok tekintetében. Az eredmények azt mutatják, hogy a hévízi eredetű humin minták jóval szegényebbek heteroatomos protonokban, de gazdagabbak a huminsav frakcióik aromás, a fulvósav frakcióik pedig alifás-I protonokban, mint a felszíni vízi eredetű SRHA, illetve SRFA.

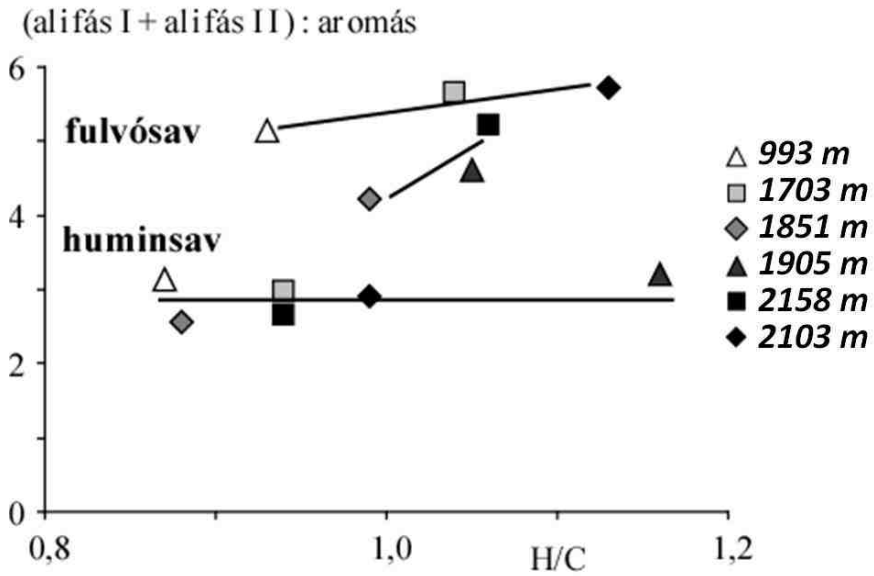
Az elemanalízisek alapján a fulvósavak heteroatomos mennyisége a huminsavakhoz viszonyítva jellemzően nagyobb. Az ^{1}H-NMR mérések szerint azonban a huminsavakban a kicsivel több a heteroatomos proton mennysége. Ezt magyarázza az, hogy ehhez a sávhoz a szénhidrát és aminosav egységek protonjai is hozzátartoznak, amelyek jellemzően nagyobb arányban vannak jelen a huminsavakban (mind szerkezetileg, mind szorpciósan) mint a fulvósavakban. A leggyakoribb heteroatom, az oxigén, döntően karboxil és fenolos hidroxil csoport formájában van jelen a mintákban – a karboxil csoport 9,75-12 ppm-es kémiai eltolódás tartományhoz köthető – sajnos azonban a mintaelőkészítés során a karboxil csoportok deprotonálódnak, így a spektrumokban nem jelenek meg.

A hévíz hőmérséklettel/mélységgel összefüggő változásai a heteroatomos protonok esetén nyilvánvalók, azaz a növekvő hőmérséklettel/mélységgel a heteroatomos protonok mennyisége 40-50%-kal csökken. Az 1905 méteres mélységből származó huminsav heteroatomos protonjainak relatív gyakorisága eltér ettől az iránytól, megközelíti a legsekélyebb kútból származó mintáét. Ez a minta kiugróan nagy N-tartalma következménye, valószínű hogy a heteroatomos protonok többlete aminosavhoz tartozik. A huminsav alifás-I proton aránya kissé nagyobb, míg alifás-II és aromás proton aránya valamivel kisebb ebben a mintában (1905 m), mint a többi huminsavé. A nagy kéntartalmú minta (1851 m) humin frakciói nem mutatnak a többi mintáétól eltérő értékeket. Ez alapján úgy tűnik, hogy a nagyobb kéntartalom nem –S–CH_3, –S–CH_2– vagy –S–CH< csoportok jelenlétéhez kötődik, hanem heteroaromásként, esetleg tiolokként van jelen. Az többi protonféleségek relatív gyakoriságának változását a hévíz hőmérsékletétől/mélységétől függően tekintve úgy tűnik, hogy az aromás protonok relatív gyakorisága kissé, az alifás-I protonoké pedig határozottan nő. Az alifás-II protonok relatív gyakoriságának változása nem egyértelmű. Ezek a változások a makói mintákban jól követhetők. Az alifás és aromás protonok egymáshoz viszonyított arányának változásait a **17. ábrá**n mutatjuk be a hévizek huminanyagainak alifás-I/aromás és (alifás-I+alifás-II)/aromás hányadosainak segítségével (relatív gyakorisági arányok). A huminsavakban a két arány közel állandó, kivételt a nitrogén- és aminosavgazdag (1905 m) huminsav jelent az alifás-I/aromás proton arány tekintetében, melynek értéke 1,5 körüli, azonban az (alifás-I+ alifás-II)/aromás protonok aránya alapján nem mutat különösebb eltérést a többi mintától. Ez alapján úgy tűnik, hogy a minta kimagaslóan nagy H/C atomi aránya nem az alifás-I és alifás-II protonok relatív többletéhez köthető, mivel amennyivel több a –CH_2– és –CH_3 protonok mennyisége, közel annyival kevesebb alifás-II proton van jelen. Fulvósavak esetén az arányok növekvő irányt mutatnak, de a makói és szegedi kutak mintái elkülönülnek, ami eltérő szerves fáciesekre utal.



23. ábra Különböző mélységekből származó huminsav (bal) és fulvósav (jobb) minták alifás és aromás protonjainak aránya (alifás-I : aromás, (alifás-I + alifás-II) : aromás)

A 1**2. ábrá**n bemutatott összehasonlításhoz hasonlóan (FT-IR abszorbancia arányok és a H/C_{at} arányok összefüggései), a ^{1}H-NMR mérések alapján képzett (alifás-I+alifás-II)/aromás proton arány és a H/C_{at} arány közötti kapcsolatot mutatjuk be a **18. ábrá**n. Az egyenesek kijelölik a huminsav és fulvósav minták által elfoglalt tartományt és a változás irányát is mutatják. A huminsavak esetében az NMR mérések arányai nem mutatnak összefüggést az elemi összetételek H/C atomi arányaival. Fulvósavak esetén a makói és szegedi minták elkülönülnek, és a H/C atomi arányok növekedésével az NMR mérések arányai is nőnek, tehát a növekvő H/C arány növekvő alifás és/vagy csökkenő aromás tartalomnak felel meg.



24. ábra Különböző mélységekből származó huminsav és fulvósav minták 1H-NMR vizsgálata alapján meghatározott (alifás I + alifás II) : aromás) protonjainak aránya a minták H/C atomi arányának függvényében

Szénhidrát és aminosav elemzések

A 2007-ben vett hévizekből kinyert huminsav és fulvósav frakciók hidrolízisével felszabaduló szénhidrát és aminosav koncentráció meghatározása történt meg. A minták C-és N-tartalmának ismeretében számítottuk, hogy a hidrolízist követően felszabaduló aminosav és szénhidrát egységek szén, illetve nitrogén és oxigén tartalma mennyiben járul hozzá a huminanyagok teljes szén és nitrogén, valamint oxigén tartalmához.

A szénhidrát (egyszerű cukrok) elemzés során glükóz, galaktóz, xilóz, mannóz, arabinóz, fukóz és ramnóz mérése történt (a 2158 méteres mélységből származó hévíz huminsav és a 2103 méteres mélységből származó hévíz fulvósav frakciója nem került vizsgálatra). Ribóz monoszaharid kimaradt a vizsgálatból. Az eredmények a **14. táblázat**ban µmol/g minta egységben vannak megadva, a referencia minták szénhidrát tartalma a táblázat alján szerepel.

18. Táblázat Az egyes humisav és fulvósav minták, valamint a referencia minta monoszaharid tartalmai és a minták összesített szénhidrát tartalma (µmol g minta -1)

Talpmélység (m)	**Huminsav**							
	glükóz	galaktóz	xilóz	mannóz	arabinóz	fukóz	ramnóz	Össz.
1851	4,3	0,4	0,8	0,5	0,1	0	0	6,1
1905	105,2	44,6	12,8	1,6	5,4	7,6	1	178,2
2103	1,9	0,5	0,3	0,5	0,1	0,05	0,2	3,55
SRHA	*37,8*	*9,4*	*10*	*9,4*	*9,3*	*3*	*20,7*	99,6

Talpmélység (m)	**Fulvósav**							
	glükóz	galaktóz	xilóz	mannóz	arabinóz	fukóz	ramnóz	Össz.
1851	0,6	0,1	0,2	0,1	0,04	0,04	0,04	1,12
1905	10,4	3,2	2,5	0,6	0,8	1,4	0,4	19,3
2158	1,6	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	2,6
SRFA	*17,2*	*3,3*	*2,0*	*2,2*	*4,0*	*0,6*	*3,7*	33

Megállapítható, hogy egyértelműen a glükóz a leggyakoribb cukor a mintákban, a galaktóz pedig a második helyen áll, hasonlóan más forrásanyagokból kinyert huminanyagokhoz. Továbbá, hogy a huminsavak gazdagabbak cukrokban, mint a megfelelő fulvósav frakciók. Különösen nagy cukortartalommal bír az 1905 méteres mélységből származó hévíz huminsav és fulvósav frakciója, mely a három leggyakoribb monoszaharidot

tekintve 2, illetve 1 nagyságrenddel gazdagabb cukorban, mint a másik két-két minta. A hévízi minták cukortartalmát felszíni vízi eredetű referencia mintákkal összehasonlítva látható, hogy a huminsav és fulvósav minták az SRHA és SRFA cukortartalmai nagyon eltérnek. A két-két szegény csak kis hányadát tartalmazza az összehasonlítóknak. Az 1905 méteres mélységből származó hévízből kinyert huminsav gazdagabb, a fulvósav szegényebb, az egyes egyszerű cukrok koncentrációi részben eltérő eloszlást mutatnak. A huminsav frakció azonban egyéb vízi eredetű huminsavakhoz képest is jóval több cukrot tartalmaz, a glükóz és galaktóz mennyisége alapján inkább a talajból kinyert humin frakciókhoz hasonló. A másik három kút (1851, 2158, 2103 m) vizéből kinyert huminsav és fulvósav minták cukor összetételei hasonlítanak. A huminanyagok szénhidrát tartalma az idő előrehaladásával általában bomlik, ez az aminosav tartalomra is igaz.

Az 1905 méteres talpmélységű kút a többi kúthoz hasonlít a legtöbb alapparamétere szerint (**1-6. táblázat**ok), tehát vize rokon a többi kút vizével (azonos áramlási rendszer a felső pannon rétegeken belül). A kifolyási hőmérséklete valamivel kisebb a két szomszédjáétól (1851 és 2158 m), a szerves bruttó mutatói közül kettő kiugró: KOI_b: 68 (mg/l) és kinyert huminsav és fulvósav frakciók aránya: 6:1, mindkettő a legnagyobb a hat minta között. A nagy szénhidrát tartalmának oka csak az eltérő prekurzor anyagai (kezdeti szerves anyag) összetételével magyarázható. Ez a nagy összes cukortartalom összevág mind az elemanalízis, mind a ^{1}H-NMR eredményeivel. A két savminta egyrészt a többi mintához képest jelentős O-tartalommal, és eltérő O/C, N/C és H/O atomi arányokkal bír (azaz HA esetén 31,69 %, 0,43, 0,091, 2,69; és FA esetén 40,53 %, 0,59, 0,020 és 1,79 összehasonlításul az átlagok: HA esetén 30,40 %, 0,38, 0,040, 2,53 és ; FA esetén 37,47 %, 0,51, 0,017 és 2,02), illetve a huminsav ^{1}H-NMR spektrumában a 3,2-4,3 ppm-es sávhoz rendelhető heteroatomos protonok jelentős relatív gyakorisága is jelentős a minták között.

Valamennyi 2007-ből származó minta aminosav elemzése során tizenöt aminosav mennyiségét határoztuk meg (glicin Gly, glutaminsav Glu, alanin Ala, leucin Leu, aszparaginsav Asp, arginin Arg, szerin Ser, valin Val, treonin Thr, lizin Lys, izoleucin Ile, fenil-alanin Phe, hisztidin His, tirozin Tyr, metionin Met). Metionint egyik minta sem tartalmaz, így nem szerepel a táblázatban. Az eredmények μmol/g minta egységben a **15. táblázat**ban szerepelnek, a referencia minták szénhidrát tartalma a táblázat alján szerepel.

19. Táblázat Az egyes huminsav és fulvósav minták, valamint a referencia minták aminosav tartalma és az összesitett mennyiségek (µmol g minta-1)

Talpmélység (m)	**Huminsav1**							
	Gly	Glu	Ala	Leu	Asp	Arg	Ser	$\sum_1$
1851	5,47	2,78	0,40	1,63	1,79	1,00	2,28	15,4
1905	255,99	258,41	277,02	230,92	187,60	161,19	93,50	1464,6
2158	30,42	27,59	27,79	20,01	20,85	15,09	11,61	153,4
2103	1,29	1,47	0,27	0,55	0,54	0,42	0,47	5,0
átlag	73,2925	72,5625	76,37	63,2775	52,695	44,425	26,965	409,6
$\sum$	293,17	290,25	305,48	253,11	210,78	177,7	107,86	
SRHA	*13,0*	*11,0*	-	*3,0*	*14,0*	*11,0*	*12,0*	64,0

Talpmélység (m)	**Huminsav2**									
	Val	Thr	Lys	Ile	Phe	His	Tyr	$\sum H_2$	$\sum H_1$	$\sum H_t$
1851	1,21	0,85	0,93	0,80	0,69	0,23	0,46	5,17	18,0	**23,2**
1905	177,38	100,58	106,81	73,79	85,31	43,03	62,60	649,5	1462,2	**2111,7**
2158	16,84	9,97	10,77	8,15	7,73	4,11	6,87	64,44	156,2	**220,6**
2103	0,42	0,25	0,35	0,37	0,35	0,37	0,19	2,3	4,8	**7,1**
átlag	48,96	27,91	29,72	20,78	23,52	11,94	17,53	48,96	27,91	**29,72**
$\sum$	196	112	119	83	94	48	70	196	112	**119**
SRHA	*6,0*	*2,1*	-	*2,6*	*1,6*	*2,1*	*2,0*	16,4	66,0	**82,4**

Talpmélység (m)	**Fulvósav1**							
	Gly	Glu	Ala	Leu	Asp	Arg	Ser	$\sum F_1$
1851	2,39	1,18	0,50	0,19	0,87	0,30	0,63	6,06
1905	8,34	6,21	4,32	4,04	4,10	2,56	2,33	31,9
2158	4,16	2,17	0,46	1,17	1,42	0,49	0,97	10,84
2103	1,89	0,72	0,18	0,31	0,46	0,14	0,48	4,18
átlag	4,195	2,57	1,365	1,4275	1,7125	0,8725	1,1025	4,195
$\sum$	16,78	10,28	5,46	5,71	6,85	3,49	4,41	16,78
SRFA	*3,9*	*4,8*	-	*1,1*	*6,6*	*3,7*	*3,8*	23,9

Talpmélység (m)	**Fulvósav2**									
	Val	Thr	Lys	Ile	Phe	His	Tyr	$\sum F_2$	$\sum F_1$	$\sum F_t$
1851	0,52	0,35	0,68	0	0,29	0,07	0	1,91	6,06	7,97
1905	3,22	1,91	2,02	1,85	1,12	0,82	1,22	12,16	31,9	44,06
2158	0,86	0,46	0,48	1,04	1,42	0,16	0,43	4,85	10,84	15,69
2103	0,19	0,18	0,15	0,16	0.16	0,05	0,14	0,87	4,18	5,05
átlag	1,20	0,73	0,83	0,76	0,94	0,28	0,45	1,20	0,73	0,83
$\sum$	16,78	10,28	5,46	5,71	6,85	3,49	4,41	16,78	10,28	5,46
SRFA	*2,0*	*0,4*	-	*0,8*	*0,4*	*0,2*	*0,4*	4,2	23,9	28,1

A glicin és a glutaminsav a leggyakoribb aminosavak, mellettük még néhány aminosav található jelentősebb mennyiségben a huminanyagokban. A szénhidrát elemzés eredményéhez hasonlóan megállapítható, hogy a huminsavak gazdagabbak aminosavban, mint a megfelelő fulvósav frakciók. Az 1905 és 2158 méteres mélységből származó hévizek huminsav frakcióinak aminosav tartalma sokszorosa (10-200) a másik két huminsav mintáénak. A mennyiségek más vízi huminsavakhoz képest is kiugróan nagyok, talajból, tőzegből kinyert huminsavakéhoz hasonló. Fulvósavak esetén csak az 1905 méteres mélységből származó minta mutat kicsivel nagyobb aminosav tartalmat, mint a referencia minta, a különbségek azonban nem jelentősek.

Az 1851 és 2103 méteres talpmélységű kutak összehasonlításakor látható, hogy a kisebb mélységű kútvizében az aminosav tartalom nagyobb, mint a mélyebb kút vizében (4 kis koncentrációjú aminosav kivételével). Az aminosav elemzés alapján az is megállapítható, hogy a kénben leggazdagabb hévíz huminsav és fulvósav frakciójának kén tartalma (1851 m: 3,95%, átlag: 1,89%) nem kéntartalmú aminosavakhoz (metioninhez vagy ciszteinhez) köthető.

A továbbiakban számításokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy megállapítsuk a huminanyagok szén, illetve nitrogén és oxigén tartalma hány százalékban van jelen szénhidrát és aminosav formájában. Ehhez a minták C- és N-, O-tartalmának, illetve az egyes egyszerű cukrokban és aminosavakban lévő C és N atomok számának ismerete szükséges. A **16. táblázat** bal oldali részén a korábbiakban tárgyalt elemanalízis eredmények, jobb oldali részén az aminosav és szénhidrát elemzések eredményei szerepelnek, ezt nevezzük a továbbiakban a második elemanalízisnek. A két mérés közötti eltérés a C tartalom esetén kisebb, mint 2,20% 3 mintában. Az 1905 méteres mélységből származó fulvósav minta esetében az eltérés a C-tartalomban 4 % feletti. Ez a minta tartalmaz kiugróan sok szénhidrátot és a legtöbb aminosavat is. A nagyobb eltérés oka részben a jelentősen eltérő prekurzorok/forrásanyagok, illetve az eltérő műszertípuson későbbi időben történt meghatározás számlájára irható, ugyanis a maradék minták kerültek vizsgálatra, tehát inhomogenitás sem zárható ki. A táblázatban látható elemarányok az utóbbi feltevést valószínűsítik. A N-tartalom esetén az eltérés 0,8 % alatti, az N/C_{at} hányadosok közötti különbségek egyes mintákban jelentősek. A C/OHS+ hányados esetében a 2103 talpmélységű huminsav esetében van jelentős eltérés a többi mintánál számított értékek trendjétől, ellenkező irányú a (csökkenő) változás. A fulvósavak esetében az 1905 méteres mélységből származó fulvósav minta esetében észlelt C eltérésnek megfelelő eltérés a C/OHS+ hányados esetében is észlelhető.

20. Táblázat A 2007-es mintavétel során vett hévízekből kinyert huminsav és fulvósav minták CHNS (bal) ill. az aminosav és szénhidrát elemzések során mért és számított CHN (jobb) koncentrációk és mutatók

	Huminsav adatok CHNS mérésekből					Huminsav adatok CHN mérésekből				
Talpmélység	C	N	OHS+	N/C_{at}	C/OHS+	C	N	OHS+	N/C_{at}	C/OHS+
(m)	(%)	(%)	(%)	atomarány	súlyarány	(%)	(%)	(%)	atomarány	súlyarány
1851	58,03	2,05	39,92	0,041	1,45	59,83	2,25	37,9	0,044	1,58
1905	55,36	5,89	38,75	0,124	1,43	57,13	6,22	36,7	0,127	1,56
2158	61,36	2,37	36,27	0,045	1,69	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
2103	64,40	1,84	33,76	0,033	1,91	62,20	2,11	35,7	0,040	1,74

	Fulvosav adatok CHNS mérésekből					Fulvosav adatok CHN mérésekből				
Talpmélység (m)	C (%)	N (%)	OHS+ (%)	N/Cat atomarány	C/OHS+ súlyarány	C (%)	N (%)	OHS+ (%)	N/C_{at} atomarány	C/OHS+ súlyarány
1851	53,97	1,08	44,95	0,023	1,20	55,2	1,40	43,4	0,030	1,27
1905	51,75	1,22	47,03	0,028	1,10	56,3	1,66	42,1	0,034	1,34
2158	56,23	1,00	42,77	0,021	1,31	57,4	1,79	40,8	0,036	1,41
2103	58,01	0,74	41,25	0,015	1,41	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

A huminanyagok hidrolízisét követően felszabaduló szénhidrát és aminosav egységek C- és N-tartalmának hozzájárulása a huminanyagok teljes elemi összetételéhez a **17. táblázat**ban láthatók. A számítások során összehasonlításképpen mindkét elemanalízis eredményeit felhasználtuk. A táblázatban zárójelben szereplő értékek a második elemanalízis C- és N-tartalma alapján számolt eredmények. Az O-tartalomra vonatkozó számításokat a táblázatban nem mutatjuk. Az oxigén szénhidrát egységekhez köthető aránya elenyésző, fulvósavak esetén a teljes oxigén tartalom 0,004-0,071%-a, míg huminsavak esetén 0,013-0,675%-a.

21. Táblázat A 2007-es mintavétel során vett vízmintákból kinyert huminsav és fulvósav minták hidrolízisével felszabaduló szénhidrát és aminosav egységek C és N tartalmának hozzájárulása a minták teljes C- és N-tartalmához százalékban kifejezve

Talpmélység (m)	Huminsav		
	szénhidrát	aminosav	
	C	C	N
1851	0,08 (0,07)	0,18 (0,17)	1,70 (1,55)
1905	2,26 (2,19)	21, 28 (20,62)	66,32 (62,80)
2158	-	1,94	16,66
2103	0,04 (0,04)	0,06 (0,07)	0,74 (0,64)

Talpmélység (m)	Fulvósav		
	szénhidrát	aminosav	
	C	C	N
1851	0,01 (0,01)	0,07 (0,07)	1,26 (0,97)
1905	0,26 (0,24)	0,45 (0,41)	6,35 (4,67)
2158	0,03 (0,03)	0,15 (0,15)	2,52 (1,41)
2103	-	0,04	1,12

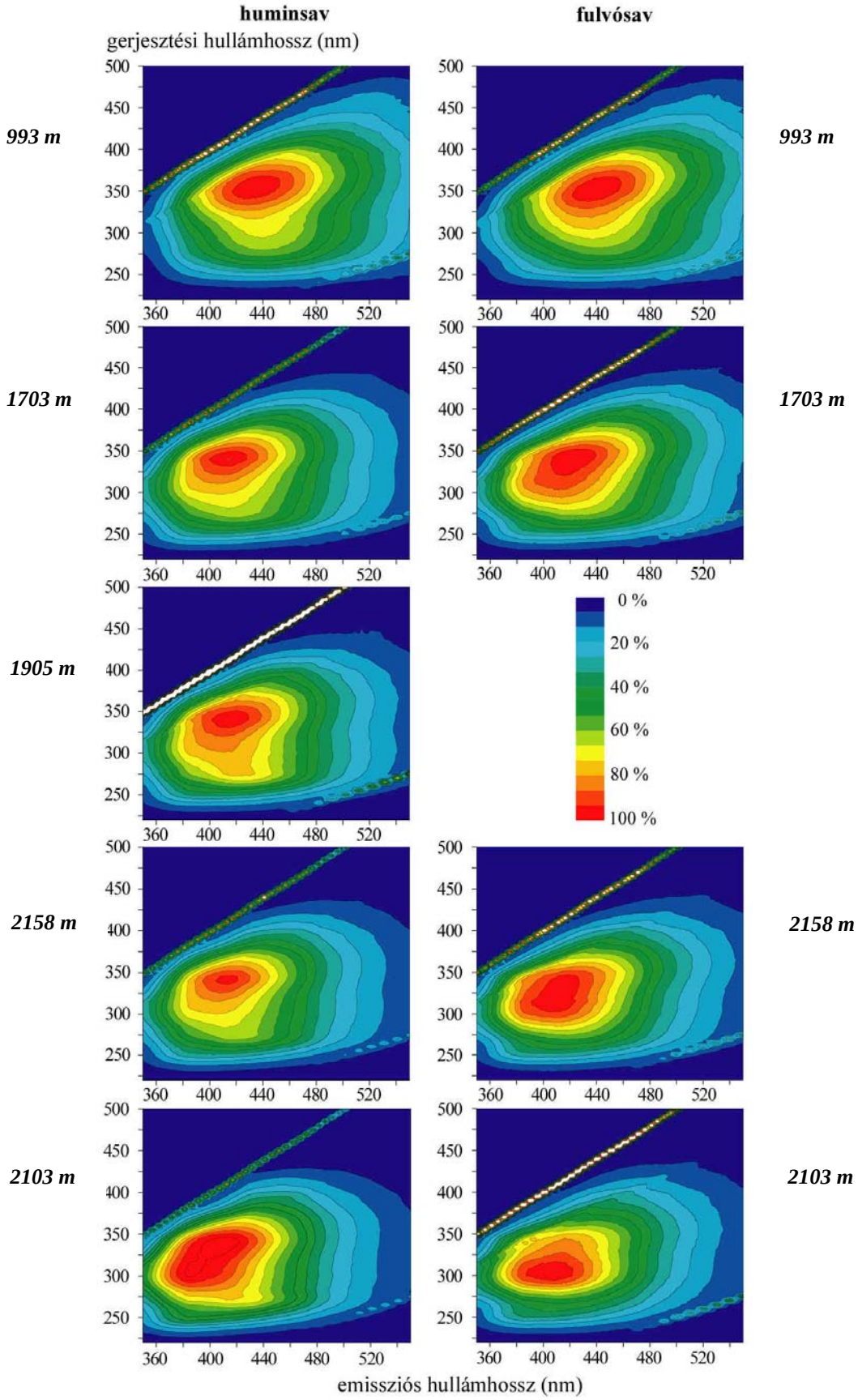
Az 1905 és 2158 méteres talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsavak kivételével a humin minták C-tartalmának kevesebb, mint 1%-a vesz részt a szénhidrát és aminosav részek felépítésében. Az 2158, de különösen az 1905 méteres mélységből származó huminsavak N-tartalmának jelentős része azonban aminosavakban van jelen. A 2,37% és 5,89% N-tartalom átszámítva ez 0,39% és 3,90%-nyi nitrogént jelent.

Az 1905 méteres talpmélységű kút vizéből kinyert huminsavban három aminosav (Arg, Lys, His) tartalmaz egynél több N atomot, ez alapján számítható, hogy a teljes N-tartalom 50,24%-a alkotja az aminosav egységek aminocsoportjait, ehhez hasonlóan a teljes H-tartalom 7,90%-a van jelen az $–NH_2$ csoportokban. Az aminocsoportokat felépítő hidrogén atomok nélkül a minta H/C atomi aránya 1,06-nak lenne. A hidrolízist követően felszabadult összes aminosav valamennyi H atomjával számolva a teljes H-tartalom 38,11%-a, azaz 2,03%-nyi H van jelen az aminosavakban. Ezek nélkül az atomi arány 0,71-nek lenne. A tényleges értékhez ismerni kellene az aminosav egységek kapcsolódását is, így az a számított értékektől eltérő/kisebb lehet. A kétféle H-tartalom szerint számított H/C atomi arány tulajdonképpen az alifás/aromás tartalmat leíró formula minimális és maximális értékeként is értelmezhető, ezt igazolja a többi huminsav H/C atomi aránya is, amely 0,87 és 0,94 közé esik.

Fluoreszcencia spektroszkópia

A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav és fulvósav minták EEM spektrumait a **19. ábrá**n ábrázoltuk. A rendelkezésre álló csekély mintamennyiség miatt az 1851 méteres mélységből származó huminsav és fulvósav minták, valamint az 1905 méteres mélységből származó fulvósav minta nem volt vizsgálható

Az első fontos észrevétel, hogy minden spektrumon csupán egy határozott, 300-350 nm-es hullámhosszú fény hatására gerjesztődő csúcs figyelhető meg. Korábbi tapasztalatok alapján a vízi huminanyagok két fluoreszcenciás csúccsal jellemezhetők. Mivel az összehasonlítás céljából vizsgált referencia minta EEM spektruma is egy csúcsot mutat, mely megfelel a hosszabb hullámhosszú fény hatására gerjesztődő csúcsnak (Alberts and Takács, 2004) így megállapítható, hogy a mérési körülmények nem teszik lehetővé a rövidebb hullámhosszú (230 nm) sugárzás hatására gerjesztődő fluoreszcenciás csúcs mérését (a használt xenon lámpa intenzitása 230 nm-nél kisebb hullámhossznál gyakorlatilag nulla, és még 250 nm-nél is túl gyenge a gerjesztéshez).



25. ábra A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav és fulvosav minták EEM spektrumai a relatív intenzitással jelölve

A humin minták maximális gerjesztési és kisugárzási hullámhossz értékeit a **18. táblázat** tartalmazza.

22. Táblázat A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav és fulvosav minták, valamint referencia fulvósav (SRFA) maximális gerjesztési és emissziós hullámhossza

Talpmélység (m)	**Huminsav**	
	Gerjesztési hullámhossz (nm)	Kisugárzási hullámhossz (nm)
993	355	440
1703	340	410
1851	-	-
1905	340	415
2158	340	410/415
2103	305	385

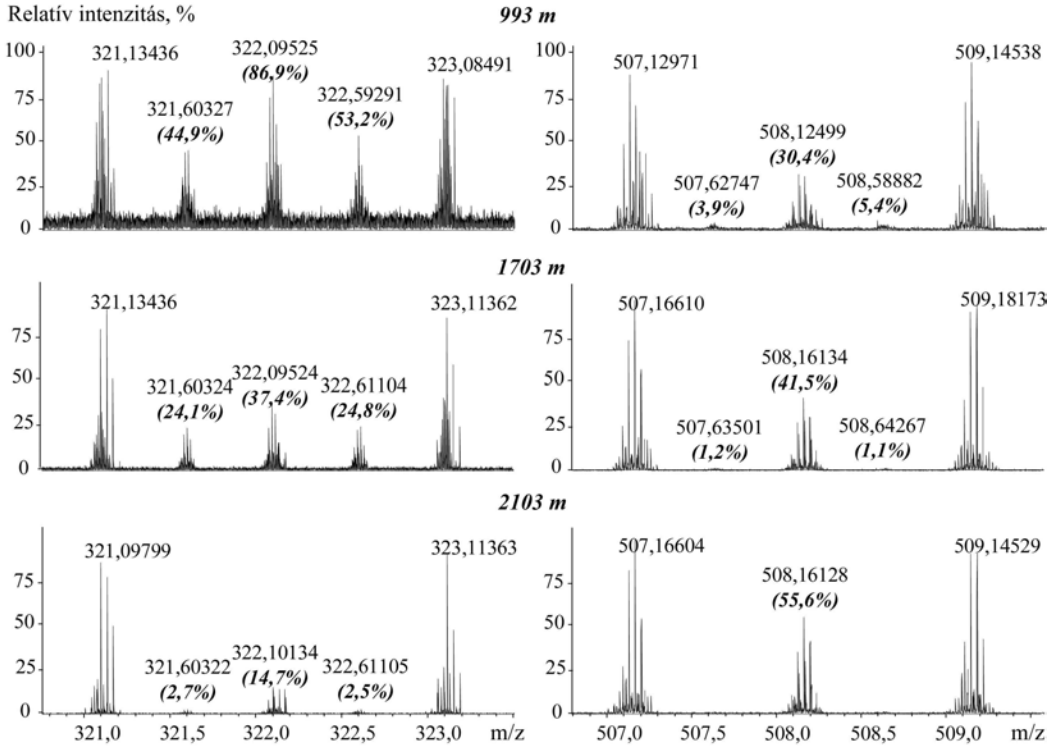
Talpmélység (m)	**Fulvosav**	
	Gerjesztési hullámhossz (nm)	Kisugárzási hullámhossz (nm)
993	355	440
1703	335	420
1851	-	-
1905	-	-
2158	315	410
2103	305	400
SRFA	*340*	*450*

A gerjesztési és kisugárzási hullámhossz értékeket megvizsgálva látható, hogy a hévizek hőmérsékletének (talpmélység) növekedésével a két hullámhossz tendenciájában csökken. A huminsavak 3 csoportba sorolhatók, a legsekélyebb kút vizéből kinyert huminsav a legnagyobb, míg a legmélyebb kút vizéből kinyert huminsav a legkisebb hullámhossz értékekkel bír, a köztes mélységek kútjai pedig ezen értékek között képeznek átmenetet. A fulvósav minták gerjesztési és kisugárzási hullámhossza a hévíz hőmérsékletének/mélységének növekedésével csökken. A 993 méteres talpmélységű kút vizéből kinyert humin frakciók gerjesztési és kisugárzási hullámhossza hasonló a különféle más vízi eredetű huminsavakra és fulvósavakra jellemző hullámhossz értékekhez. A többi minta esetén a hullámhossz értékekben tapasztalt kék eltolódás kisebb molekulatömegű, egyszerűbb szerkezetű komponensek, valamint elektron leadásra képes hidroxil, metoxi és

amino csoportok jelenlétéhez köthető, ugyanakkor kisebb mértékű aromás polikondenzáció és konjugáció is okozhatja (Schwarzenbach et al., 2003).

Humin- és fulvosavak vizsgálata ESI-FT-ICR tömegspektrometriával

A huminanyagok vizsgálata rendkívül összetett spektrumot eredményez: több mint 20000 jel volt észlelhető. A spektrum mintázata visszatükrözi az egyes molekuláris ionok közötti tömegkülönbség értékek ismétlődéseit is. Kétszeres töltéssel bíró molekuláris ionok is jelen vannak, ezt bizonyítja az a megfigyelés, hogy az egész számú m/z értékek között, 0,6 körül is megjelennek csúcsok, azonban ezek intenzitása lényegesen kisebb. A **20. ábrá**n a makói kutak vizéből kinyert fulvósav minták ESI-FT-ICR tömegspektrumainak egy-egy részletét a 321 és 507 m/z körüli tartományról mutatjuk be. A kevésbé intenzív csúcsok esetén a relatív intenzitás értékeket százalékban kifejezve adjuk meg. A páratlan egész számú m/z értékeknél megjelenő csúcsok a legintenzívebbek, a páros egész számú m/z értékekhez tartozó csúcsok egy része a ^{13}C izotópot tartalmazó, illetve a nitrogén-szabály értelmében az 1 N atomot tartalmazó molekuláris ionok. A nem egész m/z értékekhez (0,6) tartozó csúcsok a kétszeres töltéssel bíró, azaz (M-2H)2– molekuláris ionok jelenlétét bizonyítják. Természetesen az egész számú m/z értékekhez tartozó molekuláris ionok között is lehetnek jelen többszörös töltésűek, azonban ezek megkülönböztetése így nem könnyű.



26. ábra A 993, 1703 és 2103 méteres talpmélységű kutak vizéből kinyert fulvósav minták ESI-FT-ICR tömegspektrumainak egy-egy részlete: 321 m/z (bal) és 507 m/z (jobb), zárójelben a relatív intenzitás értékek, százalékban

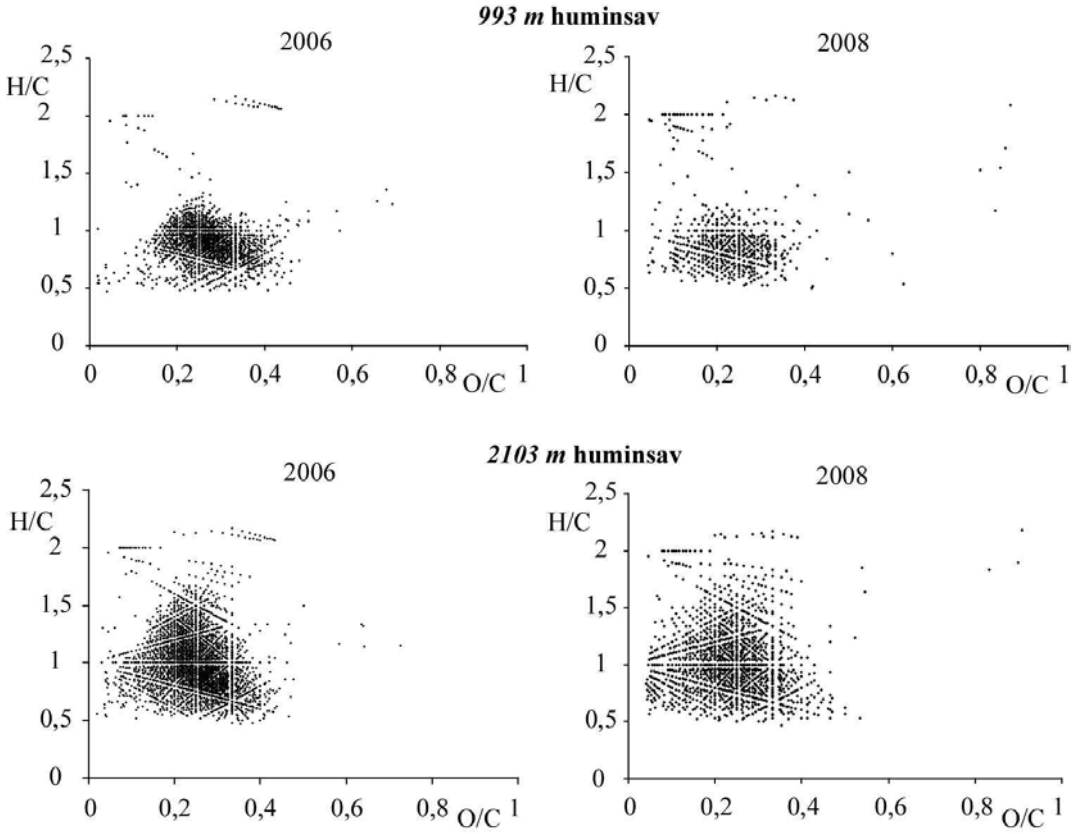
A **20. ábra** spektrumain egyrészt látható, hogy a kisebb m/z értéknél (321) a kétszeres töltésre utaló csúcsok nagyobb intenzitással vannak jelen, mint a nagyobb m/z értéknél (507), másrészt a hévíz hőmérsékletének/mélységének növekedésével ezen csúcsok intenzitása csökken. A spektrumok megjelenése alapján megállapítható, hogy a legkisebb hőmérsékletű kútból származó minta nem egész számú m/z értéknél megjelenő nagyobb relatív intenzitású csúcsai révén nagyobb átlagos molekulatömeggel jellemezhetők, illetve az átlagos molekulatömeg a hőmérséklet növekedésével csökkenő irányt mutat. A szegedi minták esetén a kétszeres töltésű molekuláris ionok jelenlétére utaló csúcsok relatív intenzitása 321 m/z körül 3-8 % közötti, míg 507 m/z érték körül ezek a csúcsok a mérési körülmények között már nem jelennek meg a spektrumokon (külön nem ábrázoljuk). Ezen megfigyelések alapján feltételezzük, hogy a szegedi minták átlagos molekulatömege közelebb áll a 2103 méteres talpmélységű, legnagyobb hőmérsékletű kútból származó vízminta fulvósav frakciójára jellemzőhöz, amit közel hasonlóan nagy hőmérsékletük is indokol. A kétszeres töltésű komponensek további részletes vizsgálatára nem térünk ki.

A molekulaképlet meghatározások után a kémiai feltételek szerinti szűrést, (^{13}C izotópot tartalmazó csúcs (+1,0034Da) tömegspektrumban való jelenlétén alapuló érvényesítést követően) a tömegspektrumok értelmezéséhez a van Krevelen diagramon való ábrázolást

alkalmaztuk, és a komponenseket heteroatomos összetételük alapján osztályokba soroltuk (Gáspár et al., 2009). Valamennyi meghatározott molekulaképlet egyszeres töltéssel bíró $(M-H)^-$ molekuláris iont jelöl.

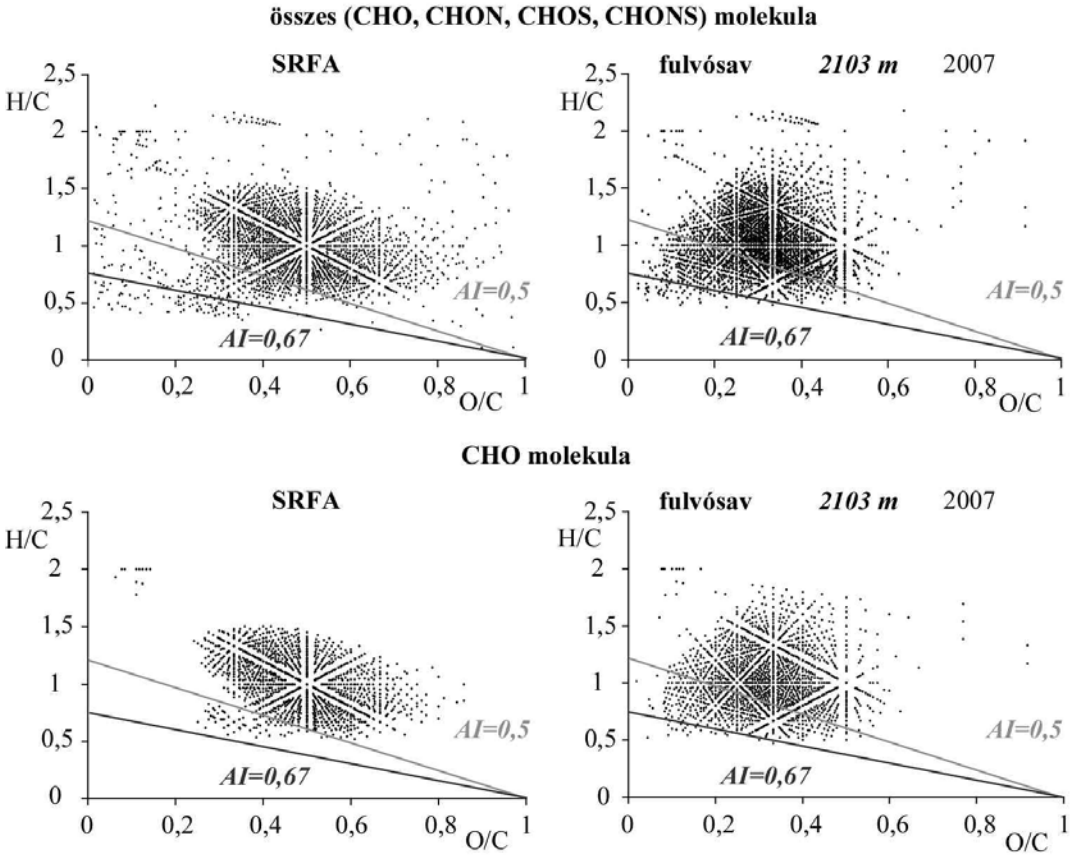
A hévizek humin frakcióinak tömegspektrometriás vizsgálata után az előbbiek szerint átlagosan 2700 csúcs vált azonosíthatóvá. A molekulatömegből meghatározott elemi összetételből számított atomi arányokat a van Krevelen diagramon tüntettük fel. A humin frakciók ESI-MS-sel meghatározható különbségeinek, illetve a hévízi eredetű minták esetén a hévíz hőmérsékletétől/mélységétől függő változásainak felderítésére az elemi összetételbeli különbségek leírásához hasonlóan a H/C és O/C atomi arányok alakulását vizsgáltuk a diagramokon. A H/C atomi arány az egyes molekulák alifás/aromás jellege közötti eltérést tükrözheti, azonban heteroatomok jelenléte befolyásolhatja a molekulák H atomjainak számát, és így H/C atomi arányát is. Ezzel szemben az O/C atomi arány alakulása egyszerűbben értékelhető.

A **21. ábrán** két év utáni új mintavétel eredményeit hasonlítottuk össze. A van Krevelen diagramokon az eltérés az atomi arányokat jelölő pontok számában ±10%-nál kisebb. A pontok diagramon elfoglalt mintázata alapján látszik, hogy a 2008-ban módosított mintavétel nem okozott változást a humin frakciók ESI-MS-sel jellemzett minőségében.



27. ábra Különböző mintavételekből (2006 és 2008) származó huminsav minták ESI-FT-ICR tömegspektrometriás vizsgálata alapján meghatározott van Krevelen diagramok

A referencia fulvósav mintát (SRFA) is összehasonlítottuk (**22. ábra)** a legmelegebb kút vizéből kinyert fulvósav atomi arányaival. A diagramokon feltüntettük az aromássági index két határértékét (0,5 és 0,67) világos és sötétszürke egyenesekkel. Az egyenesek alatti terület jelöli ki az aromás (AI>0,5) és a kondenzált aromás (AI>0,67) szerkezeteket tartalmazó molekulákat. Az felső diagramok az összes molekulára, míg az alsó diagramok a CHO (heteroatomként csak oxigént) tartalmazó molekulákra vonatkoznak. Az egyszerűség kedvéért csak a molekulákat alkotó atomok vegyjelét adtuk meg.

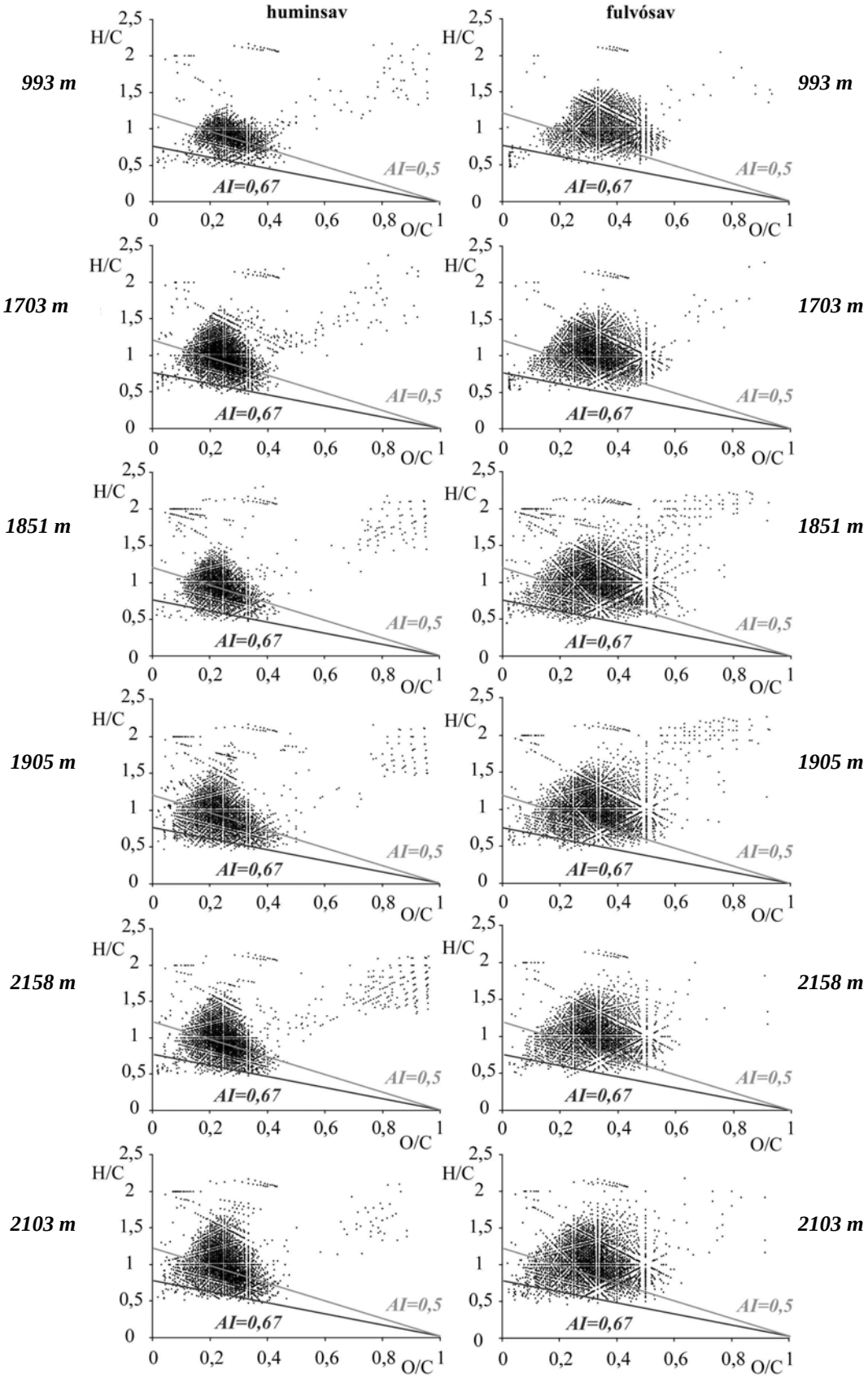


28. ábra Referencia és hévizeredetű fulvósav minta ESI-FT-ICR-MS vizsgálata alapján meghatározott összes és CHO (csak oxigén heteroatomot tartalmazó) molekulák atomi arányai van Krevelen diagramokon ábrázolva. AI: aromássági index 0,5 és 0,67 határértéke

A két fulvósav minta atomi arányait képviselő pontok a van Krevelen diagramon elfoglalt területei eltérnek. A forró hévízből nyert fulvósav esetében nincs különbség az „összes” és CHO molekulák által kijelölt területek között, eltérően a felszíni eredetű SRFA eloszlások karakteres különbségeitől. Az atomi arányok a hévízi eredetű fulvósav esetén a diagram bal, azaz kisebb O/C atomi arányt mutató területe felé tolódtak el a felszíni vízi eredetű mintához képest. A módszerrel meghatározott molekulaképletek hasonló oxigén eloszlást mutatnak, mint az elemanalízis eredményei, azaz a hévízi eredetű humin mintát alkotó molekulák O/C atomi aránya kisebb, mint a felszíni mintáé. A H/C atomi arányok értékelése bonyolultabb, hasonló összefüggés nem ismerhető fel. A minták alifás/aromás jellegét a H/C atomi arányok értékelése helyett az aromássági indexszel jellemezhető. A diagramokon a kondenzált aromás szerkezetek, azaz 0,67-es értéknél nagyobb aromássági indexszel bíró molekulák jelenléte csekély a mintákban. Ez magyarázható, mert az elektrospray ionizáció során a poláris molekulák ionizálódnak. Az „összes” és CHO molekulák diagramjait összehasonlítva: az oxigén mellett egyéb heteroatomot, azaz nitrogént vagy ként tartalmazó molekulákhoz köthető a kisszámú kondenzált aromás szerkezet a diagramokon nem látható, de a nitrogént és

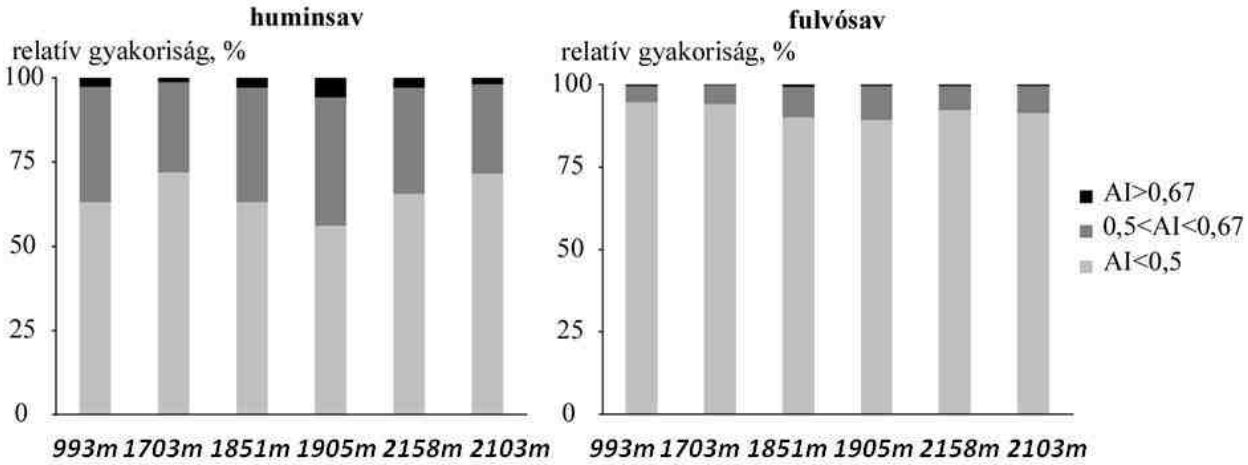
ként is tartalmazó (CHONS) molekulák száma elhanyagolható, ez az összes minta vizsgálataira is igaz. Az ábrán a világos és szürke egyenesek közötti terület jelöli ki a benzoaromás szerkezeteket tartalmazó molekulák helyét. A hévízi fulvósavban nagyobb arányban jelennek meg az aromás molekulák, míg kevésbé alifás karakterű molekulák aránya kisebb a felszíni referencia fulvósavhoz képest.

A hévízek huminsav és fulvósav mintáinak ESI-FT-ICR-MS vizsgálatai alapján meghatározott atomi arányokat mutatjuk be a **23. ábra** diagramjain, az aromássági index két határértékét (0,5 és 0,67) világos és sötétszürke egyenesekkel jelölve. A diagramok az „összes", azaz CHO, CHON, CHOS és CHONS molekulák atomi arányait mutatják (a CHO: csak oxigén heteroatomot tartalmazó molekulák területei a már bemutatott területekkel fedésben vannak, **22. ábra**) A van Krevelen diagramok pontjaiból számított átlagos H/C és O/C atomi arányok (0,94±0,03 és 0,24±0,01) eltérnek az elemanalízissel mért atomi arányoktól. Ez arra utal, hogy az ESI-MS-sel a minták alkotó elemeinek csak egy részéről (az ionizálódottról) nyerhető információ. Érdekes, hogy a számított átlagos H/C atomi arány közel azonos az elemanalízissel kapott aránnyal, míg az O/C arány jóval kisebb. Az aromássági index két határértékéhez tartozó egyenesek a diagramokat három részre osztják, így az aromássági index értékétől függően három csoportba sorolhatók a komponensek (AI<0,5; 0,5<AI<0,67 és AI>0,67). Ezen csoportok relatív gyakoriságát a mért intenzitás értékek segítségével jellemeztük (**24. ábra**), de ki kell emelni, hogy az AI nem az összes, aromás részt tartalmazó molekulát azonosítja és az intenzitások nem kvantitatívak.



29. ábra A különböző hőmérsékletű/talpmélységű hévizekből kinyert huminsavak és fulvósavak ESI-FT-ICR-MS vizsgálatai alapján meghatározott atomi arányok van Krevelen diagramokon ábrázolva, és az aromássági index két határértéke (0,5 és 0,67)

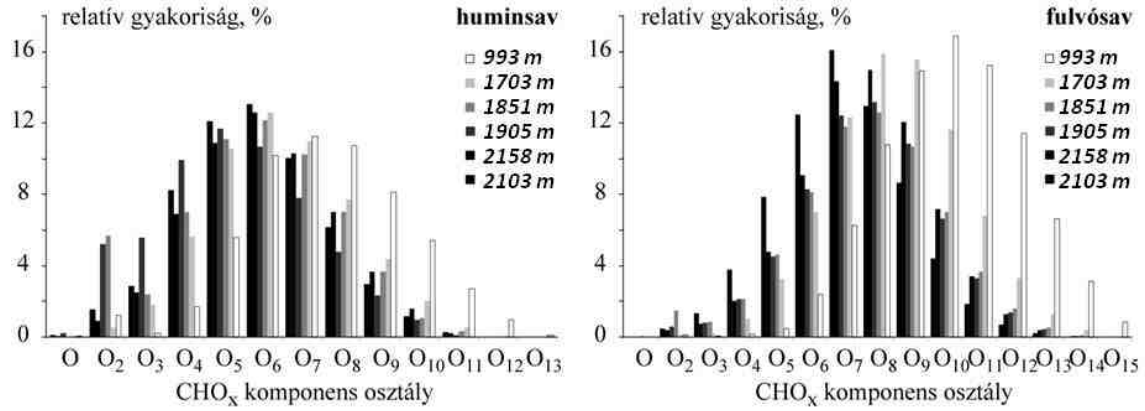
A huminsavak és fulvósavak esetén az egyes csoportokra számított relatív gyakoriság értékeket vizsgálva látható, hogy a huminsavak aromás és kondenzált aromás tartalma jóval nagyobb, mint a fulvósavaké. Azonban a hévíz mélységétől függő változások ezen eredmények alapján nem állapíthatók meg egyértelműen. Érdemes megfigyelni azonban az 1905 méteres talpmélységű kút vizéből kinyert huminsavra kapott értékeket. Valamennyi minta közül a legnagyobb H/C atomi aránnyal (1,16) bír, a nagy N- (5,89%) és aminosav-tartalma, illetve N/Cat hányadosa (0,091) világosan jelzik a jelentős fehérje hozzájárulást a huminsav prekurzoraihoz. A legnagyobb összes aromás (0,5<AI<0,67 és AI>0,67) tartalom is ebben a mintában van (43,8%). Sajnos az aromássági index nem képes a lignin bomlásából származó aromás komponensek azonosítására, tehát a többi minta kapott kisebb aromás tartalmának oka, hogy a főleg szárazföldi növények ligninjéből keletkezett III-as típusú kerogénből származnak huminanyagaik, míg a nagy N-tartalmú huminsav forrásanyaga jelentős fehérje hozzájárulás mutat.



30. ábra A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav és fulvósav minták ESI-FT-ICR-MS vizsgálata alapján meghatározott molekulaképletekből számított aromássági index értékek alapján felállított csoportok becsült relatív gyakorisága

A kinyert humin frakciók O/C atomi arányának a hévíz mélységétől függő változásának elemzéséhez a molekulákat komponens osztályokba soroltuk és azok relatív gyakoriságát a mért intenzitásokból számítottuk. A CHO molekulák csoportosítását mutatjuk be a **25. ábra** oszlopdiagramjai segítségével. A komponens osztályok azonosításához a molekulák oxigén atomjainak számát alsó indexben jelöltük, a C és H atomok számától függetlenül. Mind a huminsav, mind a fulvósav esetén a hévíz mélységének/hőmérsékletének növekedésével a kevesebb oxigén atomot tartalmazó molekulák komponens osztályai nagyobb relatív

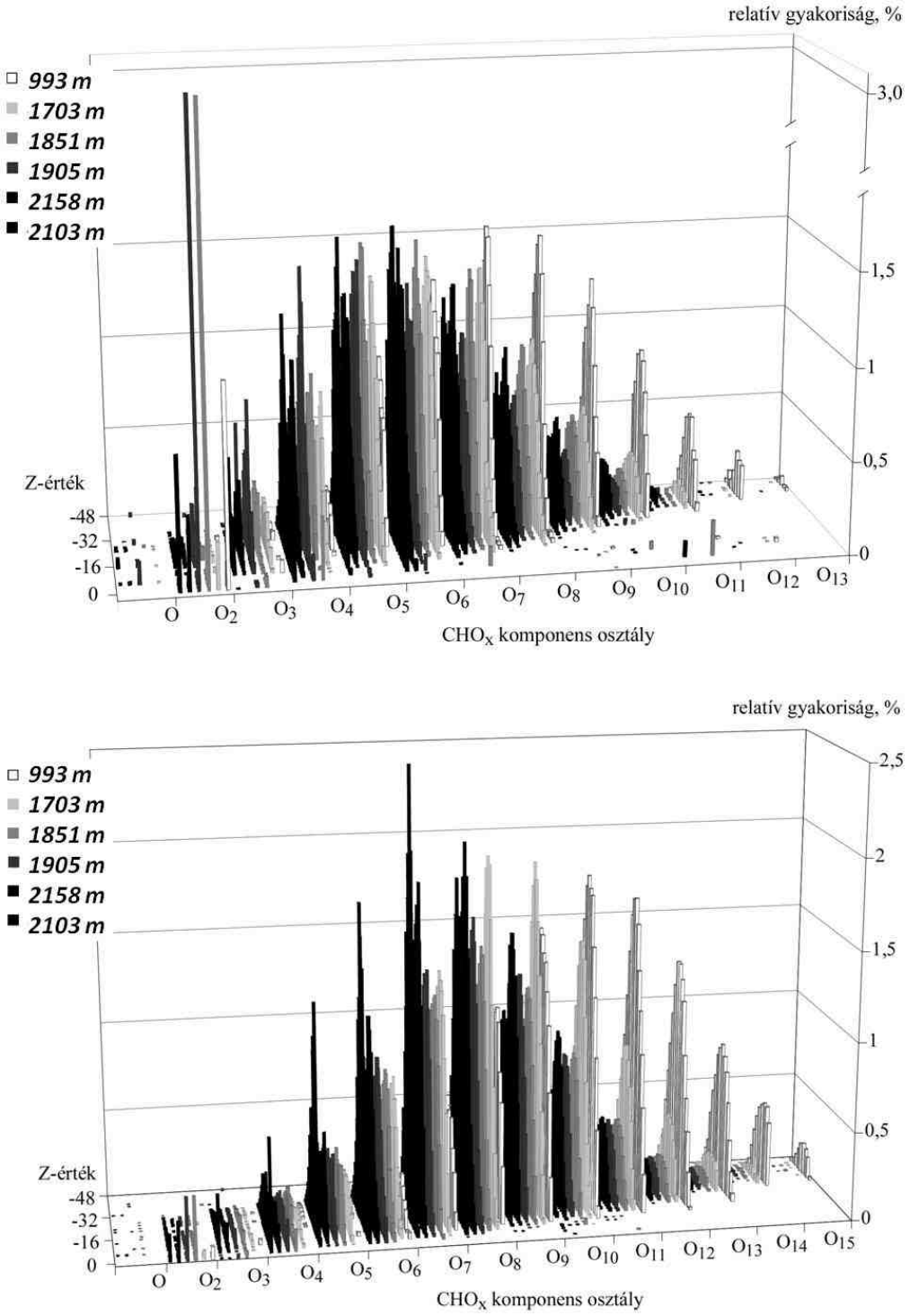
gyakorisággal jelennek meg a mintákban. További gyakori komponens osztályok huminsavakban a CHO_xN_1 és CHO_xN_2, valamint CHO_xS_1, fulvósavakban a CHO_xN_1 és CHO_xS_1. Fulvósavakban CHO_xN_2 molekulák kis valószínűséggel azonosíthatók, nem jellemzőek. Ezek a megfigyelések igazolják az elemanalízis eredményeit, hogy a fulvósavak N-tartalma jellemzően kisebb, mint a huminsavaké (N/Cat hányadosok átlaga: 0,017 ill. 0,040). A nagy S-tartalmú (1851 m) minta huminsav és fulvósav frakciójában (elemanalízis alapján: S/C_{at} HA-ban= 0,026; FA-ban= 0,028, az átlagaik 0,012, illetve 0,013) egyaránt megtalálhatók a nagy gyakoriságú CHO_xS_2 molekulák, melyek a többi mintában a meghatározási feltételeink között nem voltak azonosíthatók. A nitrogént vagy ként is tartalmazó molekulák relatív gyakorisága hasonló változási irányt mutat, azaz a hévíz mélységétől függően a kevesebb oxigént tartalmazó komponens osztályok relatív gyakorisága nő, illetve a különféle komponens osztály együttes relatív gyakorisága is tükrözi a CHO_x komponens osztályok relatív gyakoriságának alakulását, ezeket külön nem mutatjuk be.



31. ábra A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsavak és fulvósavak ESI-FT-ICR-MS vizsgálatai alapján meghatározott CHOx komponens osztályok relatív gyakorisága

A **26. ábrá**n a huminsav és fulvosav minták CHO_x komponens osztályainak relatív gyakoriságát a hidrogén hiányt kifejező Z-érték függvényében háromdimenziós oszlopdiagramok formájában ábrázoltuk. A kisebb oxigéntartalmú komponens osztályok tagjai kevésbé negatív Z-értékűek, a huminanyagban két leggyakoribb funkciós csoport közül a fenolos –OH csoport jelenléte nem módosítja, míg a karboxil csoport 2-vel csökkenti a Z értékét. Tehát minél negatívabb a Z-érték, a molekula annál aromásabb/telítetlenebb és/vagy annál több karboxil funkciós csoportot tartalmaz. Annak eldöntésére, hogy a hévíz mélységétől/hőmérsékletétől függően a molekulák aromássága és/vagy karboxil tartalma

mennyiben járul hozzá a Z-érték alakulásához a legnagyobb relatív gyakoriságú alkotók O atomjainak számát és Z-értékét mutatjuk be (**19. táblázat**).



32. ábra A különböző talpmélységű kutak vizéből kinyert huminsav (fent) és fulvósav (lent) minták ESI-FT-ICR tömegspektrometriás vizsgálata alapján meghatározott CHOx komponens osztályok relatív gyakorisága a hidrogén hiányt kifejező Z-érték függvényében

23. Táblázat A különböző talpmélységű/hőmérsékletű kutak vizéből kinyert huminsavak és fulvósavak ESI-FT-ICR-MS vizsgálatai alapján meghatározott legnagyobb relatív gyakoriságú alkotók O atomjainak száma és Z értéke

Talpmélység (m)	**Huminsav**		**Fulvósav**	
	O_x (osztály)	Z-érték (típus)	O_x (osztály)	Z-érték (típus)
993	7	-32	10	-26
1703	6	-28	8	-22
1851	6	-28	8	-20
1905	5	-20	8	-20
2158	6	-28	8	-20
2103	6	-22	7	-16

A **26. ábra** és a **19. táblázat** közötti eltérések oka, hogy a negatív módban mért tömegek deprotonálódott molekuláris ionokat jelölnek (ezek zsírsavak ill. telítetlen megfelelőik: palmitinsav, sztearinsav, palmitolénsav és olajsav deprotonálódott formái). Jelenlétük okai: a zsírsavak a hévízben szabadon vagy huminanyagokhoz kötött formában fordulhatnak elő, és kinyerési folyamat során felszabaduló a huminsav frakcióban feldúsulhatnak, vagy kötött formában lévő zsírsavak az ESI hatására lejátszódó gyenge kötések felszakadása miatt szabaddá válnak, és megjelennek a spektrumban.

A **19. táblázat**ban alapján a mélység (hőmérséklet) növekedésével csökken a legnagyobb relatív gyakoriságú alkotók O atomjainak száma, illetve a Z-érték kevésbé negatívabbá válik. A Z-érték alakulásához az O atomok számának csökkenésén kívül az is hozzájárul, hogy a hévíz hőmérsékletének/mélységének növekedésével a minták kevésbé telítetlen/aromás jellegűvé is válnak. Erre utal a vártnál kevésbé negatív Z-értékek megjelenése is. A fulvósav frakciók osztály és típus szerint négy csoportba sorolhatók, a makói kutak (993, 1703 és 2103 m) vizéből kinyert fulvósav minták jellemzői a hévíz hőmérsékletének/mélységének megfelelően elkülönülnek, a közel azonos mélységekből származó szegedi minták pedig, ugyanolyan O atomszámmal és Z-értékkel bírnak, illetve átmenetet képeznek a makói 1703 és 2103 méteres talpmélységű kutak vizéből kinyert frakciók jellemzői között. A makói huminsavak esetén a fulvósavakhoz hasonló, a hévíz mélységétől/hőmérsékletétől függő változások figyelhetők meg. A középső makói minta a szegedi mintákkal rokon, bár az 1905 méteres talpmélységből származó frakció bír a legkisebb O-tartalmú osztállyal és a legkevésbé negatív Z-értékkel az összes minta közül.

Huminsavak és fulvósavak közötti jelentős minőségbeli különbséget támasztja alá az a tény, hogy az ugyanolyan O számmal bíró osztályok Z-értéke eltér. A legsekélyebb kútból származó huminsav és a legmélyebb kútból származó fulvósav frakció O_7 komponens osztályának legnagyobb relatív gyakoriságú alkotóinak Z-értéke huminsav esetén –32, míg fulvósav esetén –16. Adott osztályba tartozó molekulákat alkotó O atomok számának azonossága miatt a Z-értékben jelentkező különbség egyértelműen, más vizsgálati módszerek eredményeivel összhangban a huminsavak aromásabb, illetve a fulvósavak kevésbé aromás, alifásabb jellegét bizonyítja.

Irodalomjegyzék

Alberts, J. J. and Takács, M. Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter: comparison of aquatic and terrestrial source terms. Organic Geochemistry, 2004, 35, 243-256.

Amrani A, Turner J W, Ma Qisheng, Tang Yongchun, Hatcher P G 2007 Formation of sulfur and nitrogen cross-linked macromolecules under aqueous conditions Geochimica et Cosmochimica Acta 71 4141-4160

Artinger, R.; Buckau, G.; Geyer, S.; Fritz, P.; Wolf, M.; Kim, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. Appl. Geochem., 2000, 15, 97-116.

Bowles, E. C.; Antweiler, R. C.; MacCarthy, P. Acid-base titration and hydrolysis of fulvic acid from Suwannee River, In: Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Intercations, Properties, and Proposed Structure (Eds. Averett, R. C.; Leenheer, J. A.; McKnight, D. M.; Thorn, K. A.) USGS, Report 87-557, Denver, 1989. 116-127.

Carter P. W and Mitterer R.M. Composition of organic matter associated with carbonate and noncarbonate and sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, 42, pp. 1231-1238.

Gáspár, A.; Kunenkov, E. V.; Lock, R.; Desor, M.; Perminova, I.; Schmitt-Kopplin, Ph. Combined utilization of ion mobility and ultra-high resolution mass spectrometry to identify multiply charged constituents in natural organic matter. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2009, 23, 683-688.

Lis, G. P.; Mastalerz, M.; Schimmelmann, A.; Lewan, M. D.; Stankiewicz, B. A. FTIR absorption indices for thermal maturity in comparison with vitrinite reflectance R0 in type-II kerogens from Devonian black shales. Organic Geochemistry, 2005, 36, 1533-1552.

Perdue, E. M. and Ritchie, J. D. Dissolved organic matters in freshwaters. In: Treatise on Geochemistry; Volume 5: Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, Chapter 10, (Eds. Holland, H. D. and Turekian, K. K.) Elsevier Science, 2003. 273-318.

Rice, J. A. and MacCarthy, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. Organic Geochemistry, 1991, 17, 635-648.

Ritchie, J. D. and Perdue, E. M. Analytical constraints on acidic functional groups in humic substances. Organic Geochemistry, 2008, 39, 783–799.

Santos, E. B. H. ; Esteves, V. I. ; Rodrigues, J. P. C. ; Duarte, A. C. Humic substances' proton-binding equilibria: assessment of errors and limitations of potentiometric data. Anal. Chim. Acta. 1999, 392, 333-341.

Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. Environmental Organic Chemistry, 2nd ed.; Wiley: Hoboken, N. J., 2003.

Stevenson, F. J. and Goh, K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1971, 35, 471-483.

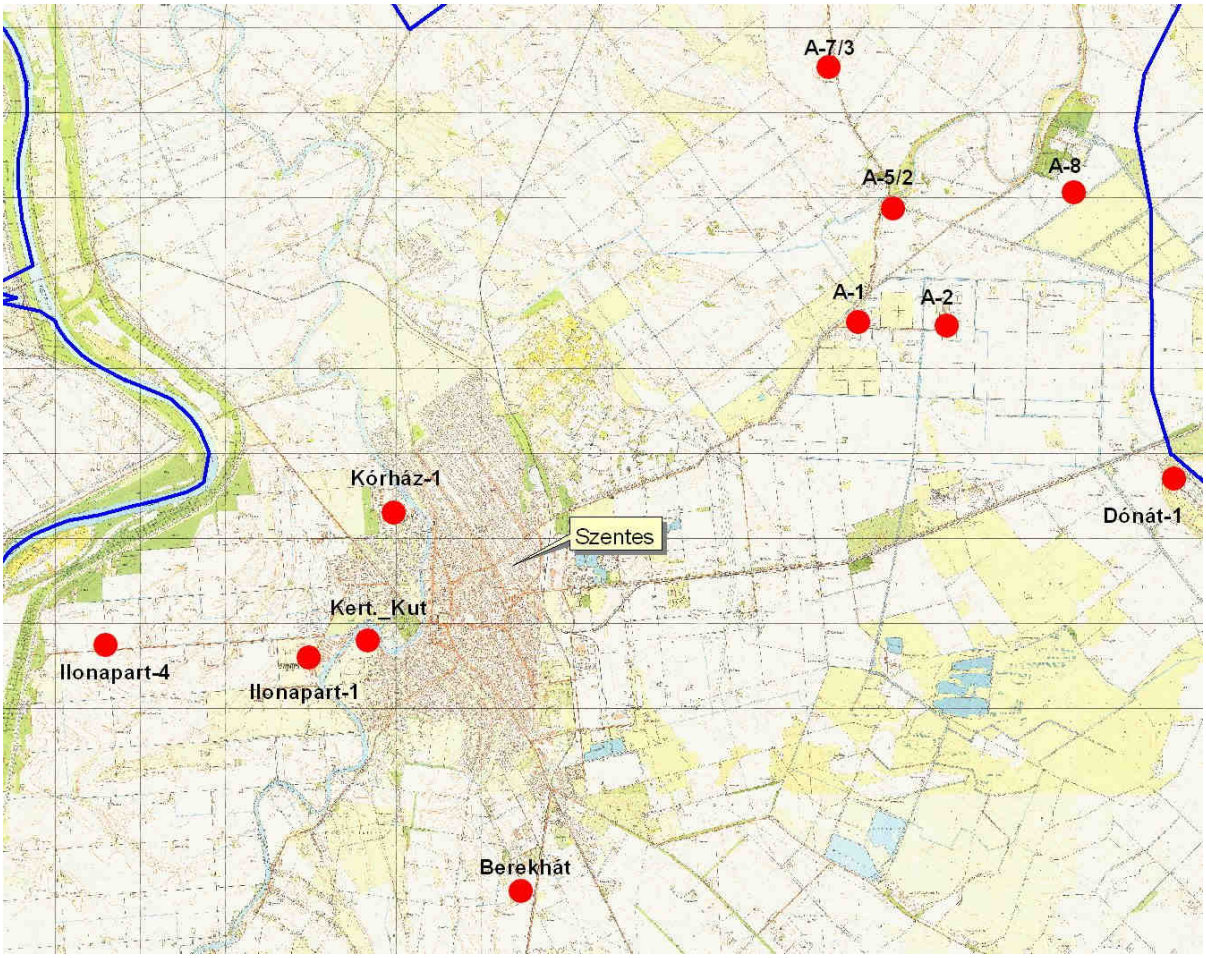
Varsányi, I.; Ó.Kovács, L.; Kárpáti, Z.; Matray, J.-M. Carbon forms in formation waters from the Pannonian Basin, Hungary. Chemical Geology, 2002, 189, 165-182.

3

A kromatografálható szerves vegyületek minőségi és mennyiségi eloszlásának, és hőmérséklet és szerves fáciesjelző szerepének vizsgálata szentesi hévízmintákon

Minták

Szentesről és környékéről vett hévizek vizsgálati eredményeit mutatjuk be röviden az alábbiakban, azért hogy a szerves "vízfácies" változékonyságát szemléltessük. A mintavevő helyek fekvése látható az **1. ábrá**n. Mély rétegekből vett forró hévizeket hasonlítottunk össze. A kutak perforációjának közepes mélysége: 1665-2255 méter és hőmérséklete: 78-101°C között változik.



33. ábra Mintavételi helyek Szentesen és környékén

Hagyományos hidrogeokémiai paraméterek

(szervetlen, izotópos és összegző szerves paraméterek)

A vizek szervetlen ionjaik alapján Na-HCO_3 típusúak, a Ca^{2+} and Mg^{2+} ionok koncentrációja nem haladja meg a 0,12 ill. 0,05 mmol/L értékeket. Az elektromos vezetőképességük 1426 és 2040 µS/cm változik. A nagy vezetőképesség a nagy Na^{+} koncentráció (15,0-31,6 mmol/l) és alkalinitás (15,2-32,3 meq/l) következménye. A vizekben az oldott szervesanyag-tartalom (TOC) értéke 4,2 mg/l és 39,3 mg/l közt változik, fele-fele részben vannak jelen dúsabb és szegényebb minták, a kémiai oxigénigény (KOI) 5,7 – 16,8

mg/L. A vízgőzzel illó fenolok mennyisége 0,06 – 1,52 mg/l. Az NH_4^+ tartalom 0,01 – 0,65 mmol/L tartományban változik. A Cl^- ion koncentrációk meglehetősen kicsik (0,20 – 0,65 mmol/l). A F^- tartalom eléri a 0,12 mmol/L koncentrációt. A hévizek NO_2^- and NO_3^- mentesek, a SO_4^{2}- és a rövidláncú zsírsav anionok mennyisége a kimutathatósági határ alatti. A $^{87}Sr/^{86}Sr$ arányok nagyon hasonlóak, átlaguk 0,71140 (st. dev. = 0.00037). A vizek stabil izotóparányai (δ^2H és $\delta^{18}O$) paleometeorikus eredetre utalnak. A minták izotóposan könnyebbek a modern meteorikus vizeknél, ami jelezheti a kisebb évi középhőmérsékletet. A vizsgált vizekben a megnövekedett alkalinitás segítette/összefügg a szerves anyag átalakulását/val CO_2-vé. A szignifikáns összefüggések (R = 0,93) a TOC és az alkalinitás között, éppúgy mint a TOC és Na^+ (R = 0,86) között jelzik a bikarbonát eredetét, azaz valószínűsítik, hogy a szerves anyag egy része CO_2-vé alakult és az oldott bikarbonát egy része ebből származik. A vizekben oldott CO_2, és a H_2CO_3 disszociációja szolgáltatja a H^+-t a nátriumtartalmú szilikátok mállásához, a nagy F^- tartalom is ennek a folyamatnak a terméke (az OH^-t gyakran helyettesíti F^-, a földpátokban). Elhelyezkedésük és szervetlen- és izotópos paramétereik alapján a vizsgált hévizek két csoportra oszthatók: DNy-ira és ÉK-ire (**1. ábra**). Az ÉK-iben a vezetőképesség, alkalinitás, Na^+, Li^+, Ba^{2+}, F^-, TOC, KOI, huminsav és a vízgőzzel illó fenolok mennyisége nagyobb, mint DNy-iban. Az említett Na^+ és alkalinitás közötti eltérésre a két területen két magyarázat van: eltérő áramlási sebességek (más áramlás rendszer) következtében eltérő érintkezési/reakció idők a vizek és ásványok között, vagy eltérő szerves anyagok (szerves fácies) jelenléte az üledékes kőzetekben. Hosszabb érintkezési idő esetén a kőzet-víz kölcsönhatás intenzívebb lehet, a szerves anyag átalakulás több CO_2-t termel, és megnő a mállásból származó Na^+ mennyisége is. A területen a kutak hasonló mélységből termelnek, a felszín alatti vízrezsimben nagy eltérés nem feltételezhető. Valószínűleg az eltérő szerves fácies az oka a kémiai paraméterek eltérésének. Ezt a feltevést a két területen eltérő NH_4^+ tartalom is megerősíti. A DNy-i területen nagyobb az NH_4^+/TOC arány, mint az ÉK-i víztároló rétegekben. Az NH_4^+ tartalom a fehérjékhez kötődik, tehát valószínűleg a DNy-i területen több vízi eredetű fehérje és kevesebb szárazföldi eredetű növényi anyag rakódott le az üledékekben és a vízi eredetű fehérje anyag gyorsabban bomlott, mint a magasabbrendű szárazföldi eredetű növényi anyag, így ezek együttesen hozták létre a jelenlegi arányokat.

24. táblázat A szentesi hévizek legfontosabb paraméterei (n.m.: nem mért adat)

Kút neve	*Phen/An	[1]Perf (m)	[2]T °C	Na^+ mmol/l	Cl^- mmol/l	[3]Σbenz µg/L	[4]ΣPAH µg/L	[5]Σphen µg/L	[5]Σmenny. azon. µg/L	[6]TOC mg/l	[7]hum mg/l	[8]$\delta^{13}C$ ‰
Árpád I (II/1)	2.4	1896	99	23.2	0.21	1109.8	30.0	2957	4096	19.5	2.3	-5.27
Ilonapart IV	4.7	2255	96	15.0	0.29	259.8	17.1	6342	6619	7.5	0.7	-2.18
Árpád VII/3	5.0	1900	99	25.1	0.23	1464.5	23.7	852	2340	26.4	2.1	-2.94
Árpád VI/2	6.2	1842	97	25.0	0.24	964.1	12.6	681	1658	17.8	2.0	-3.73
Árpád V/2	8.7	1889	101	26.9	0.23	1524.7	16.3	1624	3165	25.5	2.7	-3.21
Árpád II (II/2)	9.7	1717	86	16.8	0.20	155.8	9.9	1836	2002	4.7	1.3	-3.21
Dónát I	13.0	1930	96	31.6	0.22	1565.9	12.8	13312	14891	39.3	3.2	-4.01
Ilonapart I	32.2	1901	86	19.5	0.21	332.8	9.3	550	893	6.4	1.1	-4.64
Berekhát	40.1	1875	86	17.9	0.65	226.9	3.8	8589	8820	4.2	1.0	n.m.
Kórház I	103.5	1677	87	21.0	0.32	593.2	10.0	10078	10681	5.6	0.7	-4.66
Kert.Kut.I	625.9	1665	78	17.3	0.40	197.8	12.1	11254	11464	7.7	0.7	-4.81

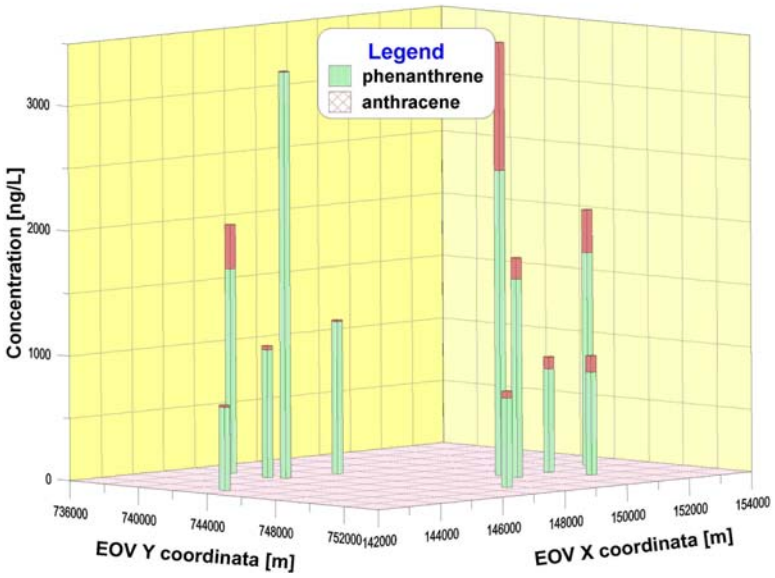
A táblázat oszlopai a következők: *Phen/An: fenantrén és antracén hányadosa; [1]Perf.: a szűrőzött szakasz középmélysége; [2]T: kifolyási hőmérséklet; [3]Σbenz.: benzol + 14 azonosított alkilbenzol (C_1-C_4) koncentrációja; [4]ΣPAH: a 18 azonosított PAH (2-5 gyűrűs) koncentrációja; [5]Σphen: fenol + 12 azonosított alkilfenol (C_1-C_4) koncentrációja; [5]Σmenny. azon.: összes mennyiségileg azonosított szerves vegyület koncentrációja (46 komponens) = [3]Σbenz.+ [4]ΣPAH+[5]Σphen; [6]TOC: Összes szerves szén; [7]hum: huminsav tartalom; [8]$\delta^{13}C$: oldott bikarbonát $\delta^{13}C_{PDB}$ értéke ‰-ben.

Szerves fácies jellemzők

Az adatokat a továbbiakban a szemléletesség és könnyebb áttekinthetőség érdekében leginkább ábrákon mutatjuk be. Az ábrákhoz fűzött rövid szövegeket az **Összegzés** c. részben foglaljuk össze és értelmezzük a kapott eredményeket.

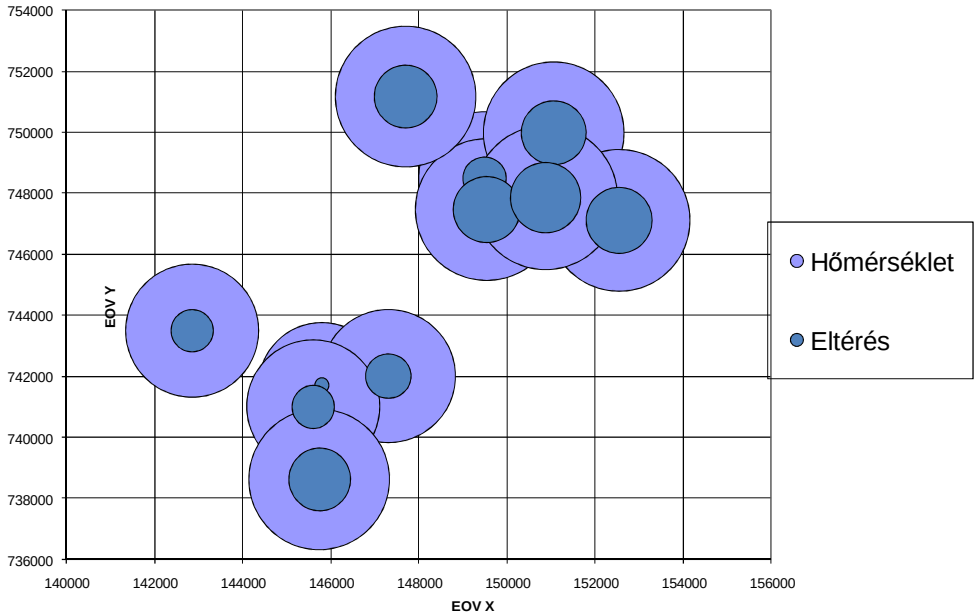
Szerves vegyületek területfüggése

A közel 50 mennyiségileg meghatározott szerves vegyület (alkil-benzolok: 13 db., PAH: 18 db. és alkil-fenolok: 16db.) közül a legjellemzőbbnek talált mutató a fenantrén/antracén hányados szerint csoportosítottuk a mintákat az **1. táblázat**ban. A fenantrén és antracén koncentrációit az **2. ábrá**n mutatjuk be.

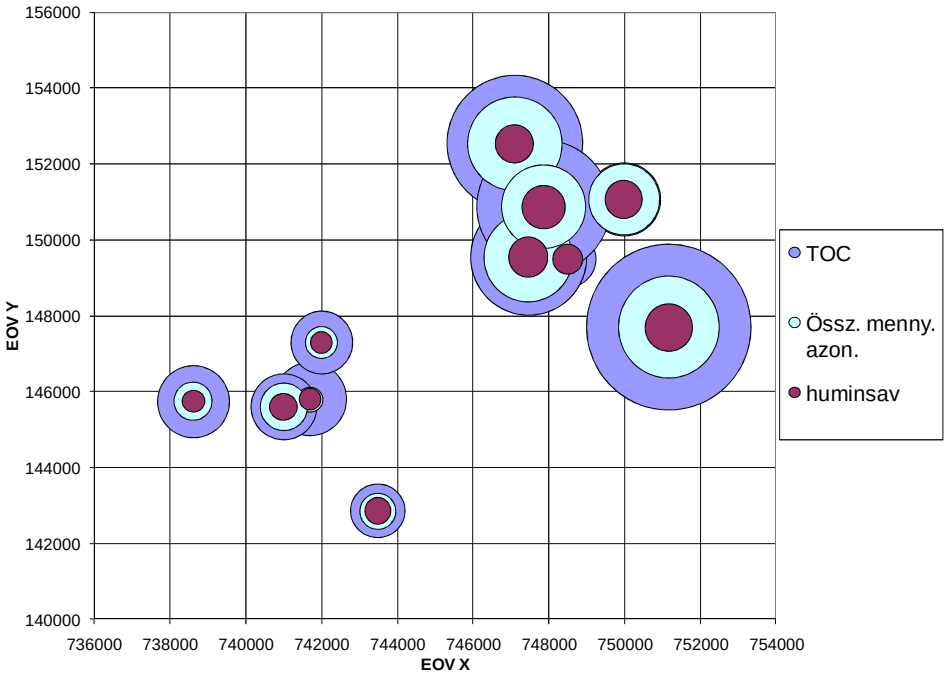


34. ábra Fenantrén és antracén koncentrációk a szentesi hévizekben

A szerves fácies alapú csoportosítás hasonlít a szervetlenhez, de nem azonos azzal. A **2. ábrá**n látszik, hogy a DNy-i területen legnyugatibb Ilonapart-IV minta (egyben a legmélyebb rétegekből származó), az ÉK-i vizek közé tartozik. Az ÉK-i vizek hőmérséklete egy kivétellel [Árpád II (II/2)] lényegesen nagyobb, mint a DNy-iaké. A **3. ábrá**n tüntettük fel a hőmérsékleteket, illetve az eltéréseket. A belső körök jelzik a leghidegebbtől való eltérést.

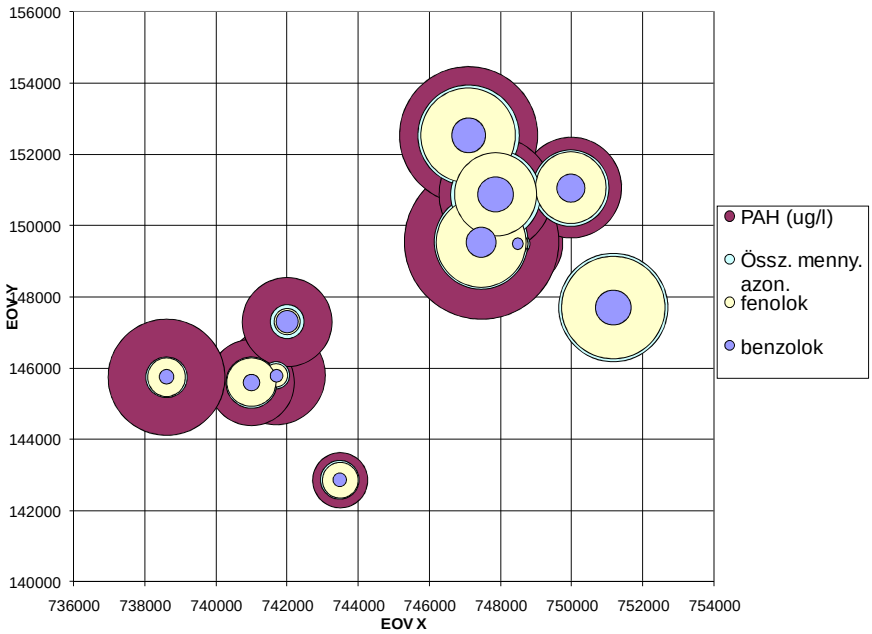


35. ábra A szentesi hévizek hőmérséklete



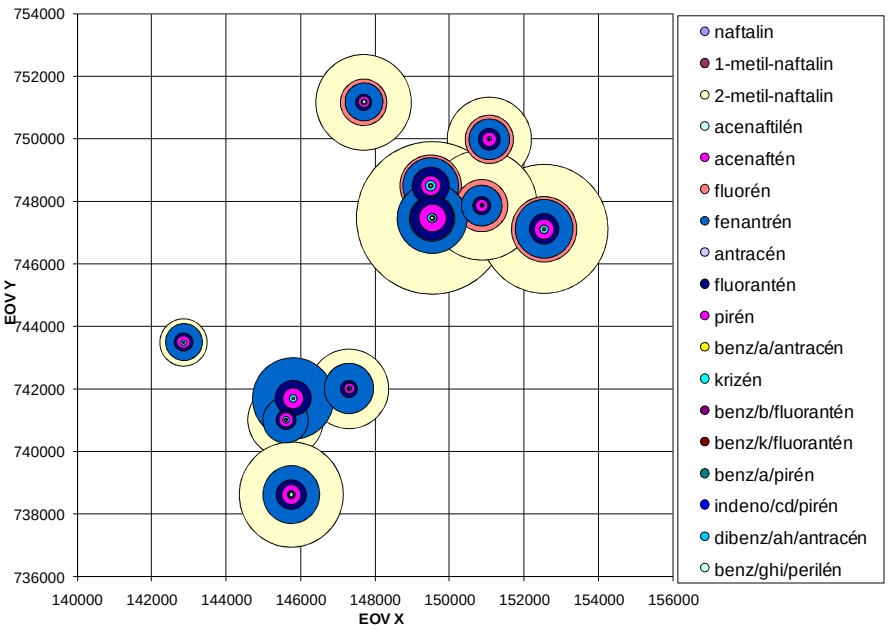
36. ábra A szervesanyagok megoszlása különböző frakciók között

A különböző szerves anyag csoportok/típusok jelenlétét, mennyiségét különböző hatók befolyásolják. A **4. ábrá**n láthatók a TOC, a huminsav és a mennyiségileg meghatározott vegyületek összesített mennyisége. Az ÉK-i vizek közül a leghidegebb: Árpád II (II/2) üt el a többitől, a másik csoportban Kert. Kut.I különül el az ábrán.



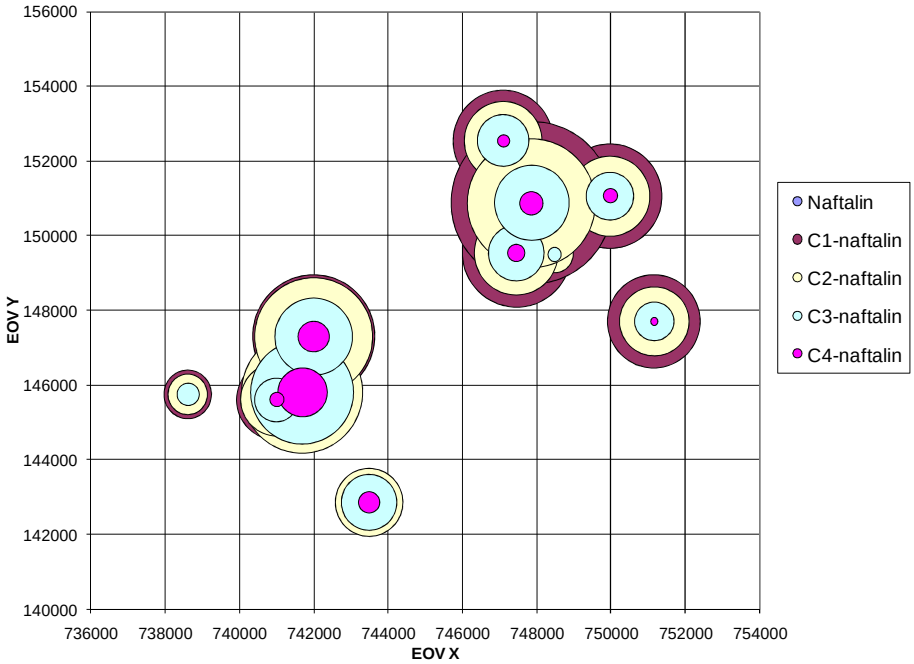
37. ábra Homológ sorok aránya a szentesi hévizekben

A **5. ábrá**n a mennyiségileg meghatározott homológok mennyiségei és összesített mennyiségük látható. A DNy-iak között a Kórház-I és az ÉK-i vizek közül Dónát-I összetétele jellegzetesen más, mint a többi.



38. ábra PAH-ok a szentesi hévizekben

Az **6. ábrá**n a két- és háromgyűrűs aromások területi megoszlásait mutatjuk be. A DNy-iak között a Kórház-I és az ÉK-i vizek közül az Árpád V/2 a legeltérőbbek csoportjaikon belül, érdekes viszont hogy a két kiugró minta összetétele egymáshoz hasonlít.



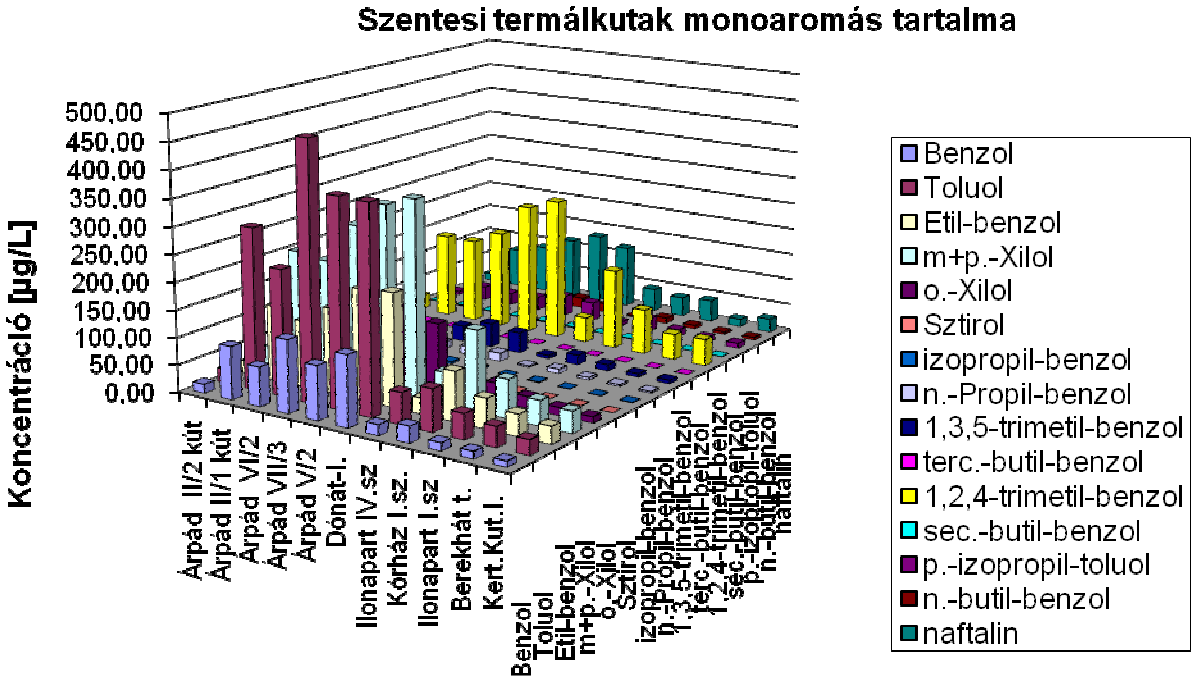
39. ábra A szentesi hévizek naftalintartalma

A **7. ábrá**n a naftalin és homológjainak relatív koncentrációi láthatók. A **2. ábrá**hoz (szerves fácies jellemzése: fenantrén/antracén hányadoshoz) hasonló a minták „rokoníthatósága”: a legnyugatibb Ilonapart-IV minta itt is az ÉK-i vizekhez hasonlít.

A szerves vegyületek hőmérsékletfüggése

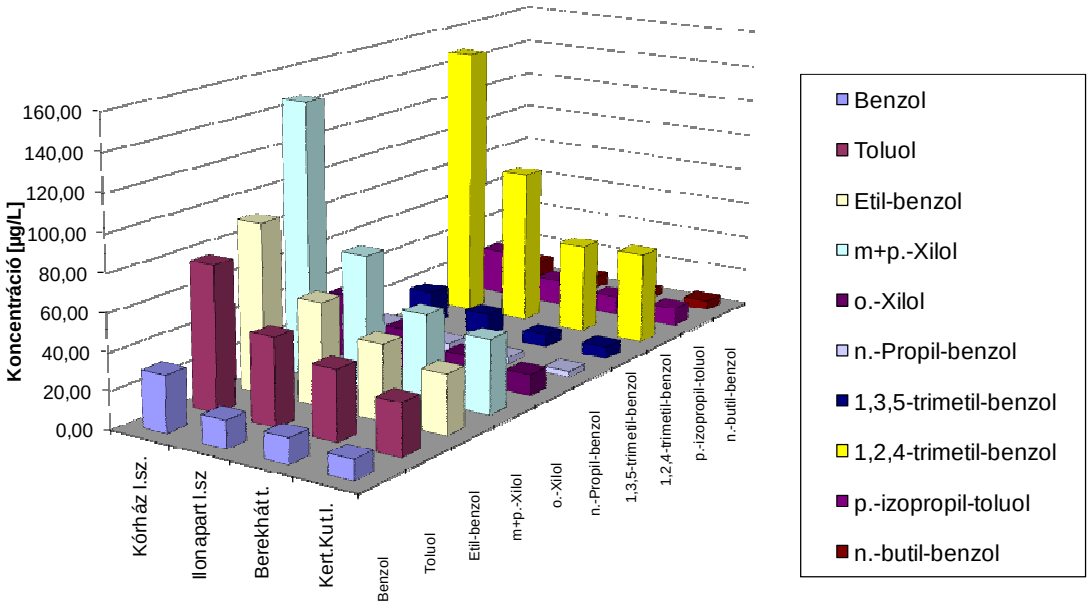
A következőkben a szerves vegyületek hőmérsékletfüggését, ill. a fácies és hőmérséklet közös hatásait tárgyaljuk, külön vizsgálva az illékony (monoaromás) homológok, a naftalin homológok és a PAH-ok viselkedését.

Benzol és homológjai



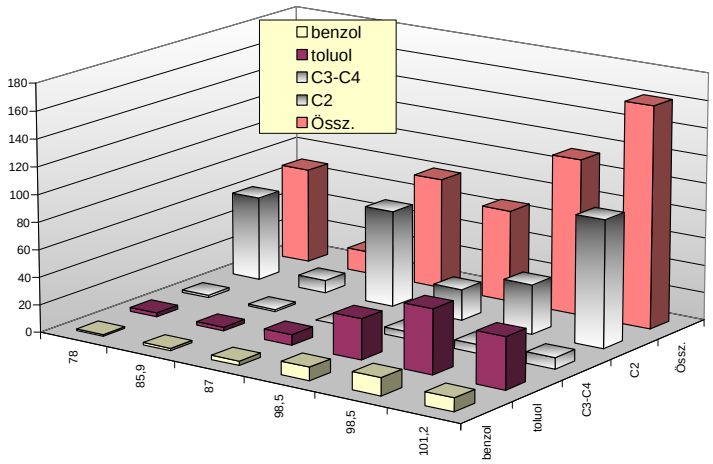
40. ábra Monoaromás vegyületek (benzol és homológjai) a szentesi hévizekben

A **8. ábrá**n összefoglaltuk a benzol és benzol homológjainak koncentrációit. A láncrövidülés (helyettesítő szénatomszám csökkenés) a hőmérséklet-függőségét jellemzi, de az eltérő koncentrációk miatt vegyes eredetű/fáciesű mintákban ez nehezen követhető. A fenantrén/antracén hányadoshoz rendelt csoportosítás és a területi csoportosítás alapján is jól elkülönülnek a minták.



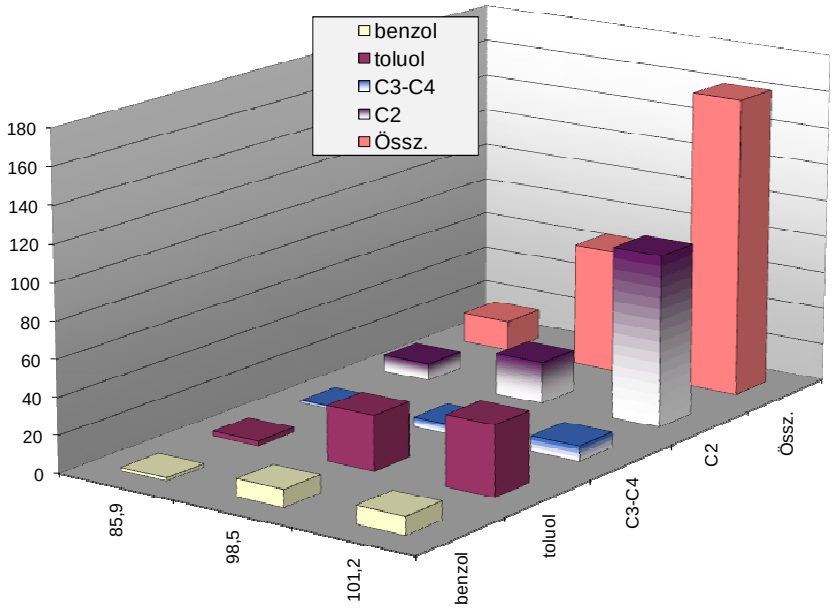
41. ábra Monoaromások eloszlása a DNy-i mintákban

A benzol homológok hőmérséklet növekedés hatására lejátszódó láncrövidülését látjuk a **9. ábrán**. A DNy-i mintákban mutatjuk be a nagyobb koncentrációjú komponensek változásait. A Kert.Kut.I és Kórház I minták között növekszik a hőmérséklet (78-87°C) és a koncentrációk is.



42. ábra Láncrövidülés a monoaromás komponenseken a hőmérséklet hatására

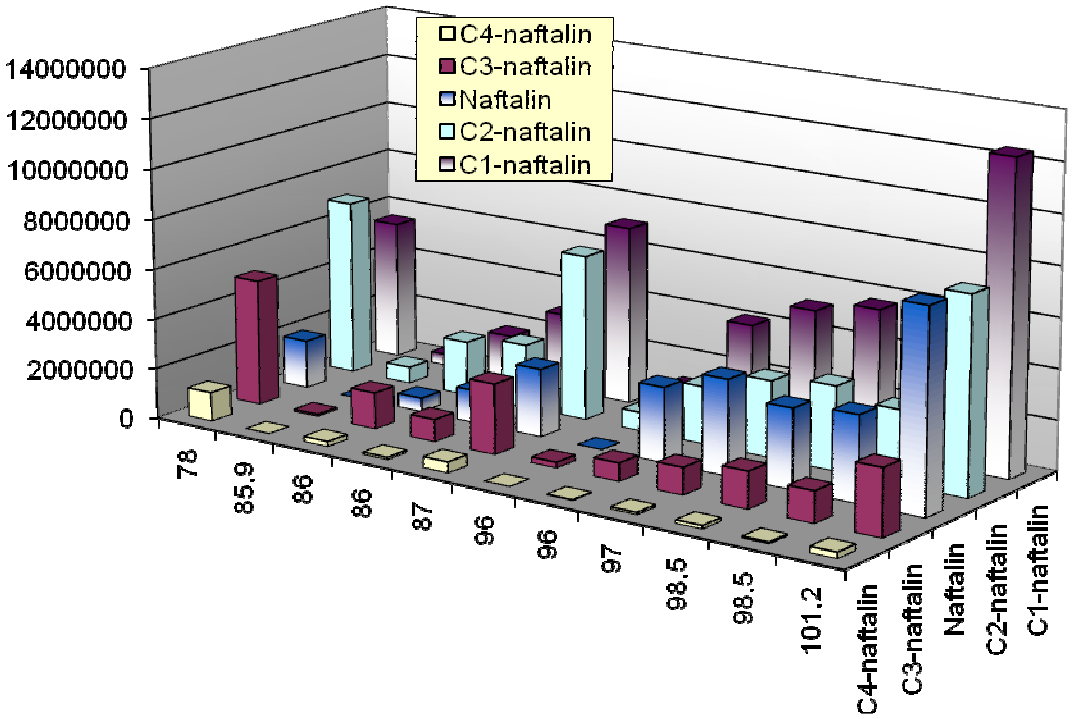
A **10. ábrán** a benzol és homológjainak szénatomszám szerint összegzett koncentrációinak alakulását mutatjuk be a minták egy részénél. A láncrövidülés (helyettesítő szénatomszám csökkenés) a hőmérséklet-függőséget mutat, de az eltérő koncentrációk miatt vegyes eredetű/fáciesű mintákban ez nehezen követhető.



43. ábra Láncrövidülés a hőmérséklet hatására az ÉK-i mintákban

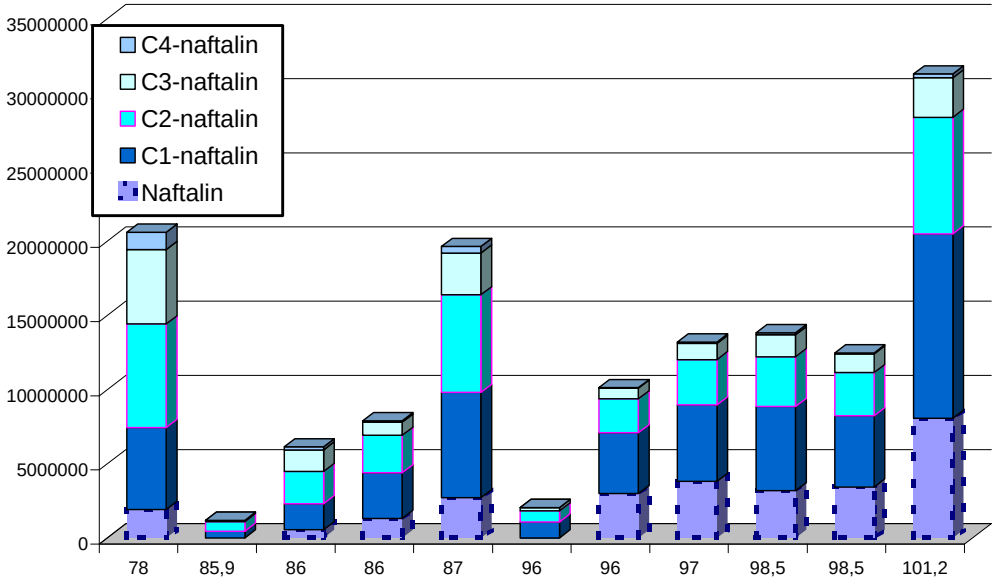
A **11. ábrá**n az alkil-benzol csoport arányainak a láncrövidülés hőmérséklet-függését látjuk az ÉK-i vizek egy részénél (Árpád II (II/2), Árpád I (II/1) és Árpád V/2). Az emelkedő hőmérséklettel növekszenek a összegzett koncentrációk.

Naftalin és homológjai



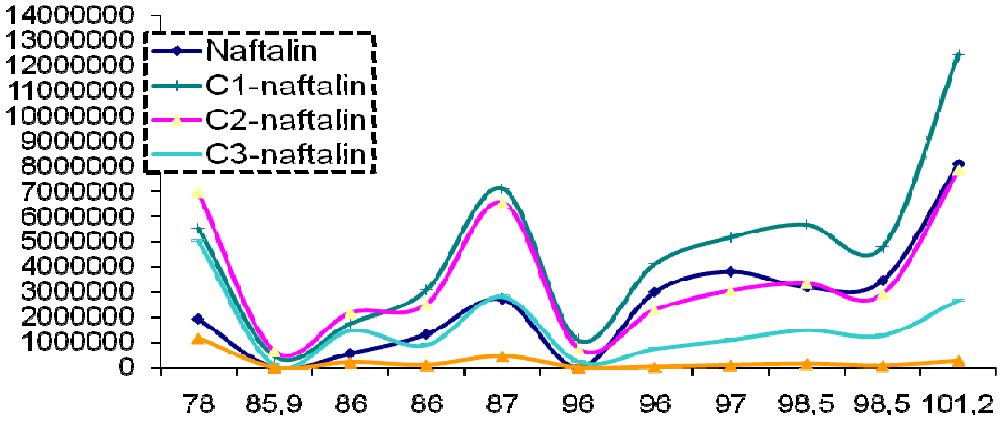
44. ábra Naftalin és alkilnaftalinok mennyisége a szentesi hévizekben

Az alkil-naftalin csoportok arányai (**12. ábra**), a **9. ábrá**hoz hasonlóan a láncrövidülés hőmérséklet-függőségét jellemzik, de az eltérő koncentrációk miatt nehéz bemutatni a mintánkénti megoszlásokat.



45. ábra Naftalin és homológjainak összesítése

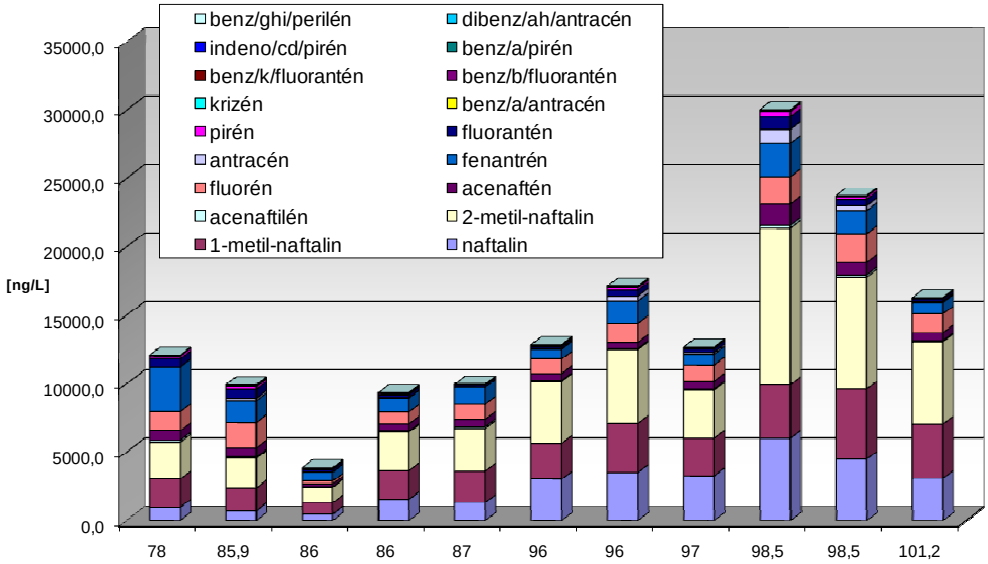
A minták naftalin homológjainak összesített oszlopdiagramjai láthatók a **13. ábrá**n. Az eltérő fácieseknek homológ soronként alcsoportjai is felismerhetők. A DNy-i mintacsoportban (a **2. ábrá**n a fenantrén/antracén hányadoshoz rendelt csoportosítás szerint) a 78°C, 86°C, 86°C és 87°C hőmérsékletűek között a Kert.Kut.I és Kórház-I, illetve Berekhát és Ilonapart-I a hasonló. Az ÉK-i hévizek csoportjában a Dónát-I és az idesorolt Ilonapart-IV alkotnak alcsoportot, a többiek (az Árpád kutak) hasonlítanak egymásra, bár mennyiségi alapon a legforróbb kiugrik (Árpád V/2).



46. ábra Naftalin homológok láncrövidülése a hőmérséklet függvényében

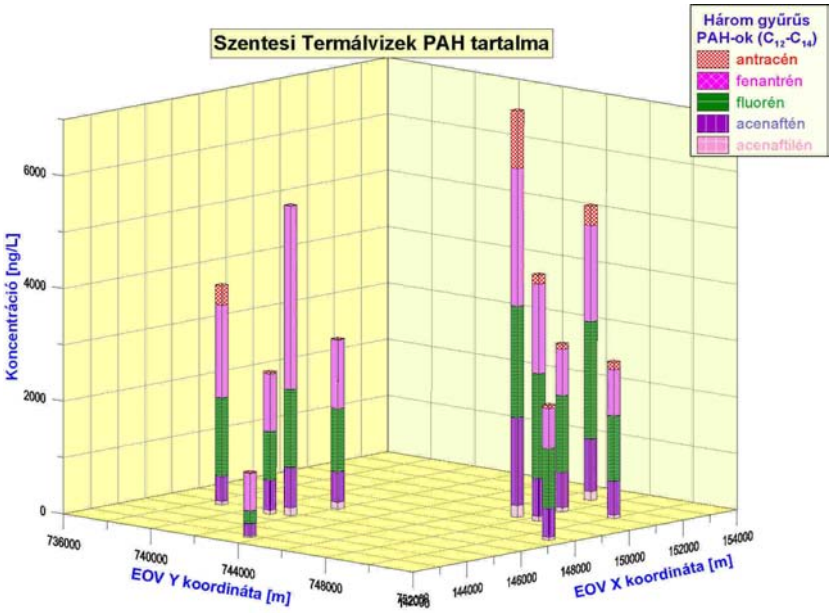
A **14 ábrá**n a naftalin homológok szénatomszám szerinti összegzett relatív koncentrációinak emelkedő hőmérséklet függvényében való változásait látjuk. A láncrövidülés (krakkszerű változás) 86-96°C között válik határozottá (az együtt mozgó C1-naftalin és C2-naftalin görbe futása is jelzi).

Poliaromás szénhidrogének (PAH-ok)



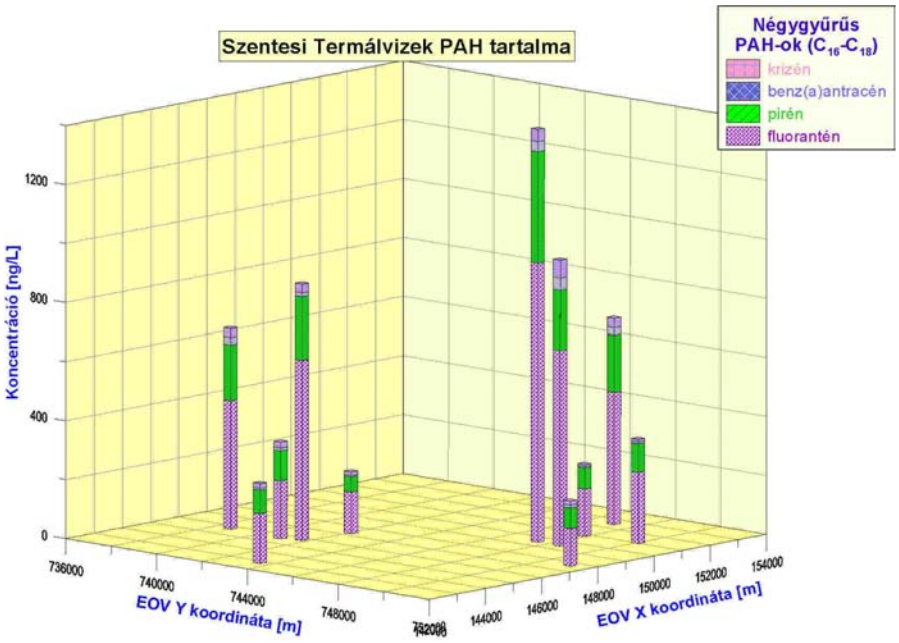
47. ábra PAH-ok eloszlása a hőmérséklet függvényében a szentesi hévizekben

A **15. ábrá**n a különféle PAH vegyületek hőmérséklet függése látható. A két- és háromgyűrűs vegyületek dominálnak. Mind a fácies, mind a hőmérsékleti hatások felismerhetőek a hasábokon. A mennyiségileg mért (standardok alapján) PAH vegyületek koncentrációi nagyon változékonyak, ezért a különféle gyűrűszámú PAH-okat külön-külön egyszerűbb bemutatni.



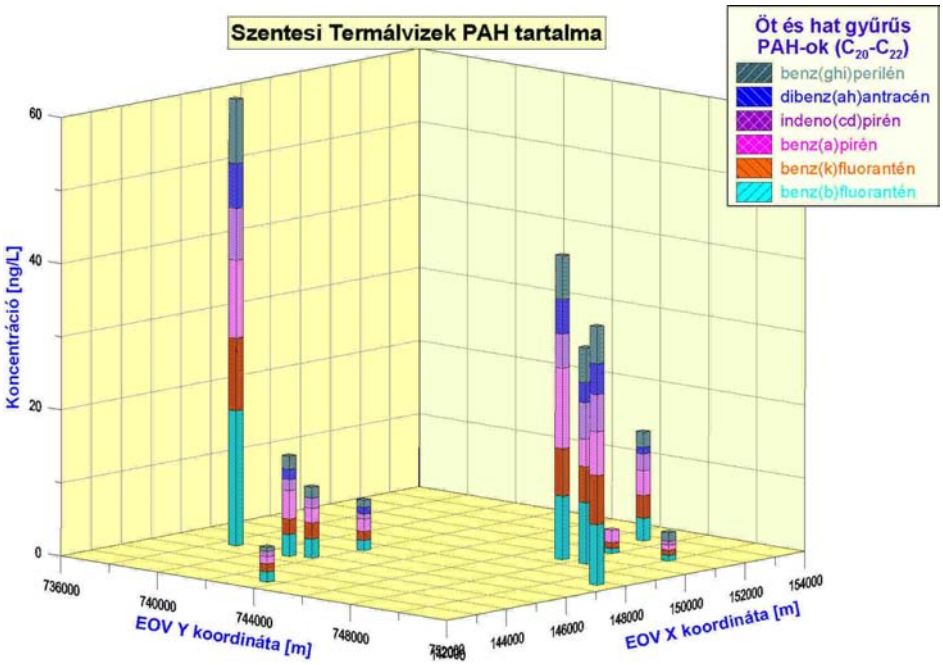
48. ábra Három gyűrűs PAH-ok koncentrációi

A háromgyűrűs aromások relatív arányai és abszolút mennyiségei láthatók a **16 ábrá**n a két szentesi területen. Az antracén és fenantrén mellett a fluorén, acenaftén és acenaftilén mennyisége, illetve arányaik további változékonyságot mutatnak. Az összmennyiségek arányai hasonlóak, de a kép bonyolultabba a **2. ábrá**n láthatótól.



49. ábra Négygyűrűs PAH-ok

A négygyűrűs aromások (fluorantén, pirén, benzo(a)antracén és krizén) relatív arányait és abszolút mennyiségeit mutatjuk be a **17. ábrá**n. Az összmennyiségek arányai hasonlóak a **2. ábrá**n tapasztaltakhoz, ami arra utal, hogy a négygyűrűs aromások hasonló koncentrációkban vannak jelen az egyes hévízmintákban, részletesebb értékelésükre más feldolgozásban kerül sor.

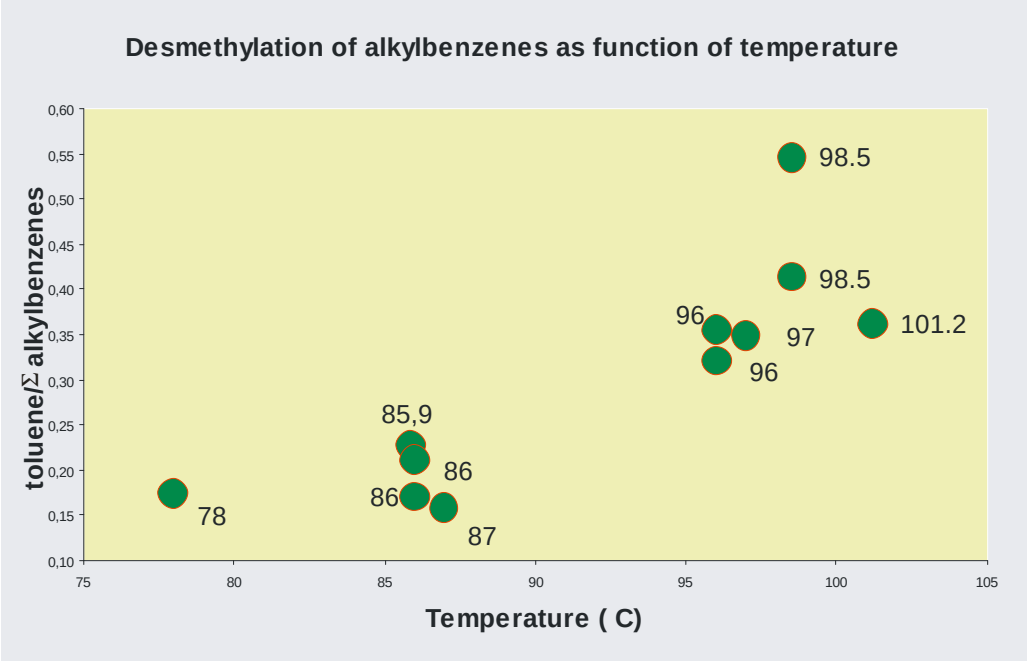


50. ábra Öt- és hatgyűrűs PAH-ok eloszlása

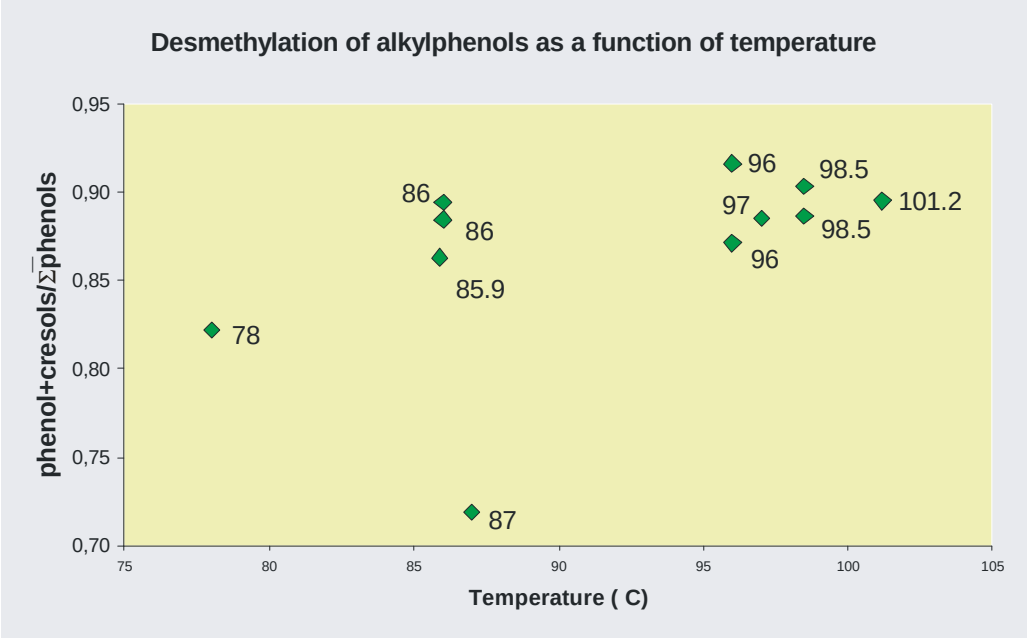
A **18. ábrá**n az öt és hatgyűrűs aromások relatív arányait és abszolút mennyiségeit mutatjuk be. A DNy-i hévizek között a Kórház-I az ÉK-i vizek közé tartozik. A DNy-iak között a Ilonapart-IV, Ilonapart-I és Kórház-I ill. Kert. Kut.I és Berekhát mutatnak rokonságot, az ÉK-i vizek közül Árpád V/2, Árpád II (II/2) üt el a többitől. Az összmennyiségi arányok eltérőek a **2. ábrá**n tapasztaltaktól, ami arra utal, hogy a öt- és hatgyűrűs aromások koncentrációarányai (relatív dússáguk) mások az egyes hévízmintákban, mint a három- és négygyűrűseké.

Hőmérséklet hatására bekövetkező láncrövidülés

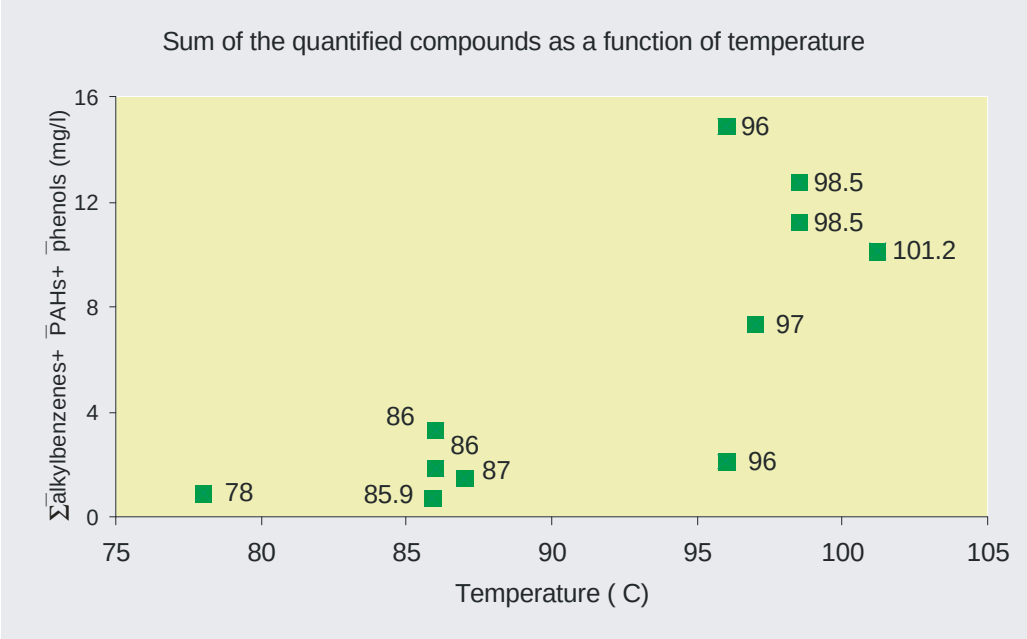
A „láncrövidülés” (helyettesítő alkil-csoportok szénatom-számcsökkenése) hőmérsékletfüggését két különböző vegyülettípus esetében képzett hányadosok esetében mutatjuk be.



51. ábra Toluol/összes alkilbenzol hányadosa



52. ábra (Fenol+krezolok)/összes alkilfenol hányadosa



53. ábra A mennyiségileg azonosított homológ sorok összesített koncentrációja a hőmérséklet függvényében (alkilbenzolok + PAH-ok + alkilfenolok)

A **21. ábrán** bemutatott változás a legbonyolultabb, mert a hévizek mért szerves vegyületeinek relatív mennyisége elsősorban szerves anyagot szolgáltató kőzetek szerves fáciesétől függ, azaz a forrásanyag prekurzoraitól: minőségüktől, mennyiségüktől és sorsuktól a diagenetikus és kora katagenetikus folyamatok során.

Összegzés

11 db. forró, pliocénkorú kőzetből származó szentesi hévízminta szerves geokémiai célú vizsgálatait végeztük el, különös tekintettel szerves fáciesükre és a hőmérséklet hatására bekövetkező vegyi összetételben lejátszódó változásokra.

A szerves vizsgálatok során a fenantrén/antracén hányadost találtuk megbízható eredetmutatónak. A hányados értéke kőolajokban: ~50, a kőszenekben: <1, ez egyértelműen utal az eredet hatására. A fenantrén mind szteroidokból, mind triterpenoidokból örökölhető szerkezet. Pirolízis során keletkezhet mindkét szerkezetből, másrészt oxidációval, vagy szűkebb terminussal, dehidrogenációval is létrejöhet. A fenantrénből átrendeződéssel antracén is keletkezhet. Tehát a két vegyület akár egy forrásból is keletkezhet a körülményektől (pl. redox viszonyok, katalizátorok) függően eltérő arányban. A fenantrén/antracén hányados alapján végzett csoportosítás hasonló eredményre vezetett, mint a szervetlen oldott anyagok alapján történő.

Az egymáshoz közeli kutakból származó hévizekben a szerves vegyületek jelentős változékonyságát találtuk. Ez mind a fácies viszonyok (mennyiségi és minőségi), mind a hőmérsékleti/érettségi eltérések eredményeként jöhetett létre.

Az emelkedő hőmérséklet, hatására végbemenő összetétel változásokat három példán is bemutattuk. A „láncrövidülés” (helyettesítő alkil-csoportok szénatom-számcsökkenése) hőmérsékletfüggését két különböző vegyülettípus (alkil-benzolok és alkil-fenolok) esetében képzett hányadosok esetében mutattuk be. Továbbá a mennyiségileg meghatározott vegyületek: alkil-benzolok, PAH-ok és alkil-fenolok összmennyiségének változásait (melynek értelmezése összetettebb) az emelkedő hőmérséklet függvényében is bemutattuk.

4

Oldott szerves aromás vegyületek eredetének tisztázásához végzett kísérletek előzetes eredményei

Bevezetés

A kutatási projekt egyik célja vizsgálni a korábbi vizsgálatok keretében azonosított aromás vegyületek feltételezett lehetséges forrás anyagaiból történő keletkezését kísérleti körülmények (emelkedő hőmérséklet hatására) között.

A kísérletek végzéséhez szükséges berendezés beszerzésre került: Parr-4768-as típusú általános célú rozsdamentes acél reaktor (600 ml-es, 80-350°C tartomány, max. üzemi nyomás 170 bar), Parr-4830-as hőmérséklet-szabályzóval.

Modellanyag mintáknak kiválasztottunk egy- egy humin- és fulvósavat, egy lignitet, egy bitument és egy szűrőn hévizekből kiváló szerves anyagot (szénhidrát jellegű).

A végzett kísérletek során az anyagokon 220°C felett észleltünk mérhető változásokat a 150°C-tól kezdett kísérletek során. A kísérleteket: 220°C-on, 250°C-on, 300°C-on és 320°C-on folytatjuk. Eddigiekben illékony vegyületeket (benzol-naftalin tartományban) és poliaromás szénhidrogéneket (PAH-okat: naftalin- benzo(b)fluorantén tartományban) mértük mennyiségileg, standardok alapján és minőségileg azonosítottuk az eljárás során a megadott illótartományban található csúcsokat.

A kísérleti körülmények beállítása hosszabb időt vett igénybe. A 600 ml-es reaktorba $NaHCO_3$ tartalmú desztillált vízbe helyeztük/oldottuk a modellanyagokat (100 mg). Előzetesen a 250 ml $NaHCO_3$ tartalmú (3 g/l) desztillált vizet 300°C-on hőkezeltük, majd N_2-vel próbáltuk kiűzni az oxigént, de szükség volt további oxigénmegkötő anyagra is, 50 mg aszkorbinsavat használtunk. Ennek hiányában oxidálódtak a modellanyagok 250°C-tól kezdve, 300°C-on már majdnem minden vegyület bomlott vagy erősen csökkent a koncentrációjúk. A 72 órás kísérleti idők bizonyultak legcélszerűbbnek.

Az elért kezdeti eredmények rövid összefoglalása:

	szén220	szén250	szén300	csap220	csap250	csap300	bit220	bit250	bit300
aromás (CH) %	14,31	9,27	3,74	6,8	6,99	6,69	37,49	47,18	53,13
sav+észter (%)	9,87	4,34	0	2,04	2,11	0	0	0	0
vegyes (%)	75,82	86,39	96,26	91,16	90,9	93,31	62,51	52,82	46,87
biszfenol (%)	39,16	57,59	75,87	64,71	63,96	71,06	14,06	16,46	18,54
Σaromás CH(μg/l)	45,2	54,6	47,2	40,9	55,7	47,4	42,5	60,5	41,5
$n_{\text{aromás vegy.}}$	9	9	9	11	10	10	13	12	15

1. ábra A keletkezett szerves vegyületek eloszlása oxidatív körülmények közt

Először az oxidációs példaként: szén, csapadék (hévizekből szűrőn kiváló szerves anyag, szénhidrát jellegű) és bitumen (tiszapalkonyai lignitből, 1600 m-ből, extrahált) hőkezelése után mért PAH-ok (naftalin, 2-metil-naftalin, 1-metil-naftalin, acenaftilén, acenaftén, fluorén, fenantrén, antracén, fluorantén, pirén, benzo[a]antracén, krizén, benzo[b]fluorantén, benzo[k]fluorantén, benz[a]pirén, indeno[1,2,3,cd]pirén, dibenzo[a,h]antracén, benzo[g,h,i]perilén]) koncentrációk összegét és azonosított vegyületek számát, illetve más azonosított termékek mennyiségeinek relatív %-ait adtuk meg a táblázatban. A vegyes aromások biszfenol vagy oxidációs termékek vagy szennyeződések (vízből, laboratóriumi háttérből, GC állófázisból, stb.).

A 3 minta eltérően viselkedik. A szénmintának a legnagyobb az oxidálhatósága (oxigén kapacitása), így benne az aromás szénhidrogének mennyisége az oxidáció ellenére növekszik az emelkedő hőmérséklettel. A csapadék és bitumen minták esetében a keletkező PAH-ok oxidációja következtében 250°C-on a legnagyobb a termékmennyiség, és 300°C-on már visszaesik. A szénből keletkezett a legkevesebb PAH vegyület és a bitumenből a legtöbb. A legnagyobb molekulák: indeno[1,2,3,cd]pirén, dibenzo[a,h]antracén, benzo[g,h,i]perilén] egyik mintából sem keletkeztek. Antracén és benzo[a]antracén csak a bitumenből keletkeztek. Az aszkorbinsav hozzáadásával megismételt mérések aromásokban lényegesen gazdagabbak, de értékelésük még nem fejeződött be.

Az illékony vegyületek (benzol-naftalin tartományban) jóval nagyobb koncentrációban keletkeztek humin- és fulvósavakból aszkorbinsav jelenlétében, mint hiányában. A következő táblázatban foglaltuk össze főbb termékcsoportokat.

	FAred220	FAred250	FAred300	HAred220	HAred250	HAred300
$C_{4\text{-}7}$karbonil %	57,95	59,17	51,7	68,52	52,51	53,78
ill. aromás CH %	36,94	37,98	43,03	24,95	42,96	45,73
szulfidok$_{szerves}$ %	n.m.	n.m.	n.m.	2,89	0,64	n.m.
vegyes %	5,12	2,85	5,26	3,64	3,9	0,52
Összes vegy.	100,01	100	99,99	100	100,01	100,03
gyűrűs_karbonil	3,55	13,03	14,83	12,56	12,65	20,24
ö$C_{4\text{-}7}$karbonil	57,95	59,17	51,7	68,52	52,51	53,78
karbonil$_{gy/össz}$	0,06126	0,220213	0,286847	0,183304	0,240906	0,376348

2. ábra A keletkezett szerves vegyületek eloszlása reduktív körülmények közt

A $C_{4\text{-}7}$-karbonil vegyületek (aldehidek és ketonok) a főtermékek. Arányuk a humin- és fulvósavakban eltérően változik a hőmérséklettel. A benzol és naftalin tartományba eső aromás és heteroaromás szénhidrogének relatív és abszolút mennyiségei nőnek az emelkedő hőmérséklettel, bár különbözőképpen a humin- és fulvósavakban. A szerves szulfidok csak a

reduktívabb (kisebb O-tartalmú) huminsavban jelennek meg 220°C-on és 250°C-on. Érdekes összehasonlítani a gyűrűs (főleg ciklopentán és ciklohexán) karbonil vegyületek relatív mennyiségeinek (karbonilgy/össz) változását az emelkedő hőmérséklet függvényében, különbözőképpen növekednek a huminsavakban és a fulvósavakban.

A beindult vizsgálatsorozat ígéretes a két vegyület csoport esetében egyaránt. Fenolok és savak vizsgálatát is tervezzük elvégezni, hogy megismerjük a hévizekben található vegyületek lehetséges forrásanyagait és a keletkezési viszonyok hatását a reakciótermékekre.

Előzetesen már megállapíthatjuk, hogy a természetes körülmények között 80-140°C tartományban észlelt/feltételezett keletkezési hőmérséklet helyett a 72 órás laboratóriumi szimulációs kísérletekben legalább 220-320°C hőmérséklet tartomány szükséges hasonló termékek előállításához.

Összefoglalás

A hazai hévizek szerves anyagainak vizsgálatát végeztük el (minőség, eredet, viselkedés). A kutatás négy fő területe: 1) a hévizek szerves és szervetlen fáciesének, ezek egymásra hatásának és hőmérséklet-, mélység-, időfüggésének vizsgálata; 2) a humin anyagok (az aromás vegyületek lehetséges prekurzorai) vizsgálata; 3) a szerves vegyületek minőségi és mennyiségi eloszlásának, és hőmérséklet és szerves fáciesjelző szerepének vizsgálata; 4) lehetséges prekurzor anyagok vizsgálata laborkísérletekkel.

Megállapítottuk, hogy a szervesanyagok bomlása során CO_2, C2+ szénhidrogén gázok, ammónia, és a 80°C körüli hőmérsékleti küszöböt elérve aromás szerves vegyületek keletkeznek. A folyamat a szervetlen komponensekre is hat. A vizek szervesanyag-tartalmát nem csak a hőmérséklet, hanem a vizek kora (az áramlási útvonal hossza) is befolyásolja.

A humin anyagok (humin- és fulvósavak) vizsgálatával megállapítottuk, hogy a huminsav nagyobb C és N, és kisebb O tartalommal bír, míg a fulvósav minták alifásabb (kevésbé aromás) jellegűek és karboxil csoportokban jóval gazdagabbak. A huminsavak gazdagabbak cukrokban és aminosavakban. A melegebb mintákban a molekulák kevesebb oxigén, nitrogén, kén, és több H atomot tartalmaznak.

Hévízminták szerves geokémiai vizsgálatai során bevezettük az eredetmutató fenantrén/antracén hányados használatát. Az emelkedő hőmérséklet mennyiségi hatásait közel 50 vegyület segítségével jellemeztük.

Különféle forrásanyagokból (humin- és fulvosav, lignit, bitumen és szerves csapadék) 72 órás szimulációs kísérletekben 220-320°C hőmérséklet tartományban sikerült illékony (benzol-naftalin) és PAH (naftalin- benzo(b)fluorantén) vegyületeket előállítani, amelyek a természetben 80-140°C-on keletkeznek.

További várható publikációs tevékenység

Eddig az eredményeinket elsősorban konferenciákon mutattuk be, ennek megfelelő kiadványokban jelentek meg a kapcsolatos közleményeink, csak két folyóirat cikk került leadásra (feltöltve).

A következő 3-5 hónapban benyújtásra kerül további 3-5 cikk és egy PhD értekezés. 2011-ben egy PhD és egy MTA doktori értekezés, valamint a 2010-ben benyújtott cikkek számától függően további 2-3 cikk benyújtását tervezzük.

A kutatás megmérettetése a fenti készülő dolgozatok elkészülte után lehet valós, a témavezető a projekt elbírálásával javasolja, legalább félévvel késleltetni.