



ROMANIA EUROPEANA

GUVERNUL ROMÂNIEI
ROMANIA

Ministerul Educației și Cercetării
ROMANIA

Ministerul Educației și Cercetării
ROMANIA

Ministerul Educației și Cercetării
ROMANIA

Ministerul Educației și Cercetării
ROMANIA



UNIVERSITATEA “BABE -
BOLYAI” - CLUJ-NAPOCA
Facultatea de Știința și Ingineria
Mediului



HIDROGEOCHIMIA APELOR MINERALE DIN ZONA DE CONTACT DINTRE CARPAȚII ORIENTALI ȘI BAZINUL TRANSILVANIEI

- Rezumatul Tezei de doctorat -

Conducător științific:

Prof. univ. dr. Clăuș-Lăușțiu Baciu

Doctorand:

Boglárka-Mercedesz Kis

CLUJ-NAPOCA - 2013



This PhD thesis has been performed with the financial support of the project **“DOCTORAL STUDIES FOR EUROPEAN PERFORMANCES IN RESEARCH INOVATION (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

The **“DOCTORAL STUDIES FOR EUROPEAN PERFORMANCES IN RESEARCH INOVATION (CUANTUMDOC)”** project POSDRU/107/1.5/S/79407, is a strategic project which has as general objective *„The implementation of the managerial, research and educational strategies for the improvement of the initial training of the future researchers through doctoral studies program, according to the Bologna process, by the development of the research specific proficiency, but also of some other common outcomes: research management, linguistic and communication skills, scientific documentation, elaboration, publication and scientific communication, modern ITC equipment utilisation, entrepreneurship transfer of the research results. The human capital development for research and innovation will contribute to long-term doctoral training at European Union level with interdisciplinary concern. The PhD students financial support will provide their participation to national doctoral programs, as well as the research internship in European Union universities and research institutes. The project main objective is the training of a young researcher adapted to the new economic and technological environment having theoretical, practical, economic and managerial knowledge, which will be able to promote the sustainable development and the environmental protection principles.”*

Strategic project funded for period 2010 - 2013

Project funding: **16.810.100,00** RON

Beneficiary: “Gheorghe Asachi” Technical University of Ia i

Partner: University „Babe Bolyai” of Cluj-Napoca

Project manager: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Partner project manager: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

Acknowledgements

This thesis was realised with the support of POSDRU CUANTUMDOC “DOCTORAL STUDIES FOR EUROPEAN PERFORMANCES IN RESEARCH AND INOVATION” ID79407 project funded by the European Social Found and Romanian Government.

I would like to express my sincere gratitude to my scientific advisor **Prof. Călin Baciu** for the continuous support of my Ph.D. study and research, for his implication and patience. His guidance helped me in all the time of research and writing of this thesis. I also thank the opportunity for being involved in Project PN-II-ID-PCE-2011-3-0537 of the Romanian National Research Council.

My sincere thanks goes to **László Kékedy-Nagy** who offered me the opportunity to work in the laboratory of the Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, for guiding me through the chemical analyses of all the samples investigated, for his patience, enthusiasm and immense knowledge.

I am deeply grateful to **Italiano Francesco** for offering me the internship opportunities in Palermo, the Instituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, for making possible to realize valuable analysis for this research and helping me in data interpretation and understanding geochemical processes. I also thank the staff from INGV, especially **Andrea Rizzo, Mauro Martelli, Francesco Salerno, Mariano Tantillo, Fausto Grassa, Francofonte Salvatore and Marcello Liotta.**

Furthermore I would like to acknowledge with much appreciation the crucial contribution of **Krisztina Kármán**, from the Institute for Geological and Geochemical Research, Budapest and **László Palcsu**, from the Institute for Nuclear Research Debrecen for supporting me in isotopic analyses and helping me in data interpretation.

I would particularly thank to my teachers and mentors, **Ferenc Wanek, Zoltán Imecs, Sándor Szakács, Csaba Szabó, Tamás Weisburg, Márton Venczel, Csaba Krézsek, Lóránd Silye, Zoltán Pál, István**

Márton, Zsombor Bartos-Elekes, Ferenc Forray, Emilia Mosolyi, Ágnes Gál and many others for sharing their knowledge, helping me understand geodynamic processes and use the connections between geosciences. Special thanks also to **Róbert Tomas, Alpár Kovács, Ferenc Kristály and Attila Tóth** for their useful comments and ideas given during my research.

I thank my colleagues from the Mineral Water Database of the Eastern Carpathians research group, **Czellecz Boglárka, Ágnes Boér, Árpád Szász**, my colleagues from the university, **Nicolae Frunzeti, Lazăr Laura, Iurian Andra, Betty Burghel, Andreea Drăguș, Andreea Pop, Adrian Piticar, Gabi Popița, Botond Papp, Ildikó Varga, Carmen Roba** for working together in these three years. I also appreciate all the kind people who helped me during field work to map and find the mineral water springs and wells.

Last but not the least, I would like to thank my family, **Ildikó Spáda, Klára Kis, Zsombor Péter** and my friends **Júlia Deák, Orsolya Major, Bernadett Faluvégi, Szabolcs Kövecsi, Júlia Andorkó, István Oláh, Pál Nagy** and many others for supporting me in this research and not letting me give up.

Cuvinte cheie: ap mineral , izotopi stabili, gaze nobile,
Carpații Orientali, Bazinul Transilvaniei

Conținutul rezumatului

1. Introducere	6
2. Cadrul geotectonic al zonei studiate	8
3. Geochimia apelor minerale și a gazelor dizolvate din Carpații Orientali	10
Stadiul actual al cunoașterii despre apele minerale și gaze asociate din Carpații Orientali (definiția apelor minerale).....	10
Tipuri chimice de ape minerale din Carpații Orientali.....	11
Izotopi în studiul apelor minerale din Carpații Orientali	12
Gaze naturale asociate apelor minerale	12
<i>Gaze naturale comune</i>	13
4. Materiale și metode	14
5. Geochimia fluidelor din zona de cercetare	15
Hidrogeochimia apelor minerale carbogazoase din aria Rodna-Bârgu i Munții Călimani	15
<i>Chimia apelor</i>	16
<i>Izotopi stabili și originea apelor minerale</i>	17
Hidrogeochimia apelor minerale carbogazoase din Munții Gurghiu-Harghita	18
<i>Chimia apelor</i>	18
<i>Izotopi stabili și originea apelor minerale</i>	19
Hidrogeochimia apelor minerale cu saline din Bazinul Transilvaniei	20
<i>Chimia apelor</i>	20
<i>Compoziția izotopică</i>	21
Geochimia gazelor dizolvate	21
<i>Compoziția chimică</i>	22
<i>Compoziția izotopică a heliului</i>	22
6. Concluzii	24
Bibliografie selectivă	25

1. Introducere

Carpații Orientali, renumiți pentru peisajul minunat dețin resurse minerale importante dintre care apele minerale sunt cele mai bine valorificate. Datorită proceselor din trecutul geologic care au dat naștere lanțului Carpatic apa infiltrată străbate diferite tipuri de roci și este îmbogățită de compuși chimici, ioni și gaze dizolvate. Aceasta este istoria pe scurt a apelor minerale din Carpații Orientali, renumite încă din timpuri istorice pentru valori terapeutice și balneare.

De-a lungul timpului, apele minerale au avut un impact social, economic și cultural asupra Transilvaniei.

Consumul apelor minerale îmbuteliate față de apa de la robinet a crescut în ultimele două decenii (Birke et al., 2010; Fügedi et al., 2010; Dinelli et al., 2012). Datorită acestei creșteri comunitatea științifică a arătat mare interes pentru geneza, apariție, trăsături geochemice și calitatea apelor minerale (Cartwright et al., 2002; Gros, 2003; Schofield and Jankowski, 2004; Afsin et al., 2006; Cruz et al., 2006; Bodis et al., 2010; Ma et al., 2010; Mondal et al., 2010; Dowgiallo, 2012; Dupalova et al., 2012).

Cele mai multe branduri de ape minerale din România sunt îmbuteliate în Carpații Orientali; de asemenea aici se află și cele mai multe băi balneare.

De la îmbutelierea apelor minerale a sprijinit valorificarea resurselor de apă minerală, cunoștințele despre originea și circulația apelor minerale sunt încă insuficiente pentru o exploatare durabilă.

Area studiată reprezintă zona de contact dintre lanțul Neogen-Cuaternar al Carpaților Orientali și Bazinul Transilvaniei. Complexitatea geologică (depozite vulcanice, hidrocarburi, evaporite) este perceptibilă în trăsăturile geochemice ale apelor minerale.

Stând pe umărul uriașelor, ca Johann Crantz, Lucas Wagner, István Kibédi Mátyus, János Bányai, Artemiu Pric și multe altele care au pus baza hidrogeochimiei apelor minerale din Carpații Orientali, cu tot respectul

pentru contribuția lor, această teză urmărește să construiască pe descoperirile anterioare.

Teza intitulată **Hidrogeochimia apelor minerale din zona de contact dintre Carpații Orientali și Bazinul Transilvaniei** are ca scop cercetarea apelor minerale pentru o mai bună înțelegere a proceselor geochimice care sunt implicate în existența apelor minerale.

Utilizând metode analitice inovatoare furnizăm date noi despre 104 ape minerale cu trăsături chimice diferite, urmărind lanțul Carpatic de la nord la sud acoperind zona de contact cu Bazinul Transilvaniei. În zona Munților Rodna-Bârgului și Călimani am investigat 28, în Munții Gurghiu-Harghita 35 ape minerale carbogazoase, iar în Bazinul Transilvaniei am analizat un număr de 41 de ape salin, între 2011-2013.

Furnizăm date noi despre compoziție chimică, ioni principali și elemente minore, investigăm sursa compușilor dizolvați precum și compoziția izotopică (^{18}O , D) pentru a determina originea apelor minerale. Pentru o analiză mai complexă încercăm caracterizarea și definirea originii gazelor dizolvate, gaze comune și gaze nobile, în apele minerale investigate.

Este important de menționat atașamentul și motivația mea personală pentru studiul apelor minerale în domeniul geochimiei. Din copilărie am fost curioasă știu mai multe despre fenomenele ce contribuie la existența apelor minerale.

2. Cadrul geotectonic al zonei studiate

Carpații Orientali ocupă un areal de 33 500 km² limitat în nord de granița cu Ucraina și Valea Prahovei în sud. Arealul studiat acoperă zona de contact dintre Bazinul Transilvaniei și partea vestică a Carpaților Orientali începând la nord de Munții Rodnei-Bârgăului-Călimani până la Munții Gurghiu-Harghita și Perani în sud, pe o lungime de 200 km între Someșul Mare și Valea Oltului.

Altitudinile geografice variază între 2000-2100 m în Munții Rodnei și Călimani, între 1300-1900 m în Munții Bârgău, Gurghiu și Harghita, între 700-800 m în Munții Perani la Defileul Racoș și între 290-700 m în Bazinul Transilvaniei (Pop, 2006).

Clima reprezintă o tranziție între clima tipică din zone muntoase spre climat mai temperat din bazin. Temperatura medie anuală înregistrată este de 7°C la poalele munților și scade la 0 grade în apropierea vârfurilor. Precipitațiile medii anuale sunt în jur de 800 mm/an în zone bazinale și 1400 mm/an pe versanții munților, influențat de orientare și poziție geografică. Versanții din vest sunt de obicei mai expuși maselor de aer umed din vest. Hidrografia râurilor are un caracter radial. Micile pârâuri sunt colectate de râurile principale ca Someșul Mare, Bistrița, Mureș, Târnava Mare, Târnava Mică, Homorodul Mare, Homorodul Mic și Olt rivers (Pop, 2006).

Tectonica Alpină în regiunea Carpato-Panonică a început în cretacic cu închiderea Oceanului Tethys. Intensificarea forțelor compresionale în Neogen a fost urmată de subducția rămășiței de crustă oceanică din periferia plăcii Eurasiatice sub microplăcile Tisia-Dacia, luând naștere lanțul vulcanic Neogen-Quaternar (Rădulescu and Dumitrescu, 1982, Seghedi et al, 1995).

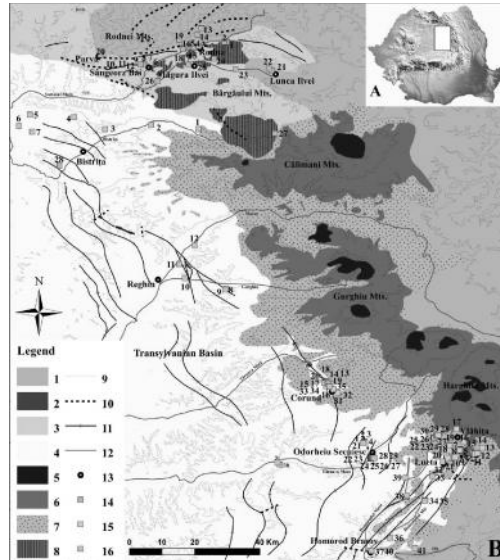


Fig.1. A. Schița României cu arealul de studiu marcat cu pătrat alb. B. Harta geologică a zonei de studiu, #1 Carpații Orientali, #2 Diapire și aflorimente de sare, #3 Depozite sedimentare paleogene din Munții Bârgău, #4 Depozite Miocene din Bazinul Transilvaniei, #5,6,7 lanțul eruptiv neogen-quadernar Călimani-Gurghiu-Harghita: #5 Facies proximal al depozitelor vulcanice, cratere vulcanice, #6 Facies intermedial (lava, vulcanite masive), #7 Facies distal, depozite vulcanogen-sedimentare, #8 Intruziuni magmatice, #9 Topografie, curbe de nivel #10 Fracturi și falii, #11 Anticlinale și sinclinare, #12 Râuri, #13 Localități, #14,15,16 Ape minerale, #14 Ape saline NaCl, #15 Ape carbogazoase din Munții Rodna-Bârgău-Călimani, #16 Ape minerale carbogazoase din Munții Gurghiu-Harghita.
(modified after Bleahu et al., 1968; Ianovici et al., 1968; Joja et al., 1968; Marinescu et al., 1967; Mureșan et al., 1968; Peltz et al., 1983; Popescu et al., 1968; Ticleanu et al., 1980).

În cadrul lanțului eruptiv se deosebesc trei segmente principale de la nord la sud: Munții Oaș-Gutâi, Munții Țibleș-Rodna-Bârgău – numit și zona subvulcanică – și Munții Călimani-Gurghiu-Harghita. Primul și al treilea sunt caracterizate de activitate vulcanică, al doilea prin procese magmatice intruzive (Băncilă, 1958; Rădulescu and Dumitrescu, 1982).

3. Geochimia apelor minerale și a gazelor dizolvate din Carpații Orientali

La definirea apelor minerale trei aspecte sunt luate în considerare, aspecte geologice, medicale și sociale. Aceste aspecte odată cu definiția actuală a apelor minerale s-a schimbat mult de-a lungul istoriei.

Prima definiție a apelor minerale a apărut în volumul scris de Hintz și Grünhut, în 1907 intitulat *Deutscher Bäderbuch*. Odată cu această definiție, apa minerală a însemnat apă conținând compuși dizolvați de 1000 mg/l sau mai mult, sau concentrații însemnate de elemente chimice minore, temperatură ridicată sau gaze dizolvate. Urmărind tradiția germană, această definiție a fost adoptată și de autori din Transilvania (Hankó 1896; Bányaï, 1934a, b; Straub, 1950; Pric jani, 1972).

Astăzi Parlamentul și Comisia Europeană au definit apa minerală în Directiva 2009/54/EC, urmărind de *Water Framework Directive* (2006/60/EC) și o serie de regulări privind consumul, îmbutelierea și protecția apelor minerale (2006/118/EC, 80/777/EC, 80/778/EC și 76/160/EC).

Aceste directive au fost adoptate de Guvernul României în Ordinul nr. 87, articolul 403 din Monitorul Oficial, Mai, 2008.

Stadiul actual al cunoașterii despre apele minerale și gaze asociate din Carpații Orientali (definiția apelor minerale)

În România, pentru apele minerale carbogazoase s-au adoptat termeni specifice folosiți în diferite zone ale țării. De exemplu expresia „borcut” este folosită în partea nordică a lanțului Carpatic, în județul Bistrița-Năsăud, iar termenul „borvív” s-a adoptat în județele Harghita și Covasna, denumind același tip de apă.

Apele minerale din Carpații Orientali sunt renumite încă din timpuri vechi, când au luat naștere primele băi de la Sărțel, Anieș (Chintuan, 1998), Borsec, Vâlcele, Odorheiu Secuiesc (Téglás, 1897; Pricjan and Airinei, 1979) și biele saline din Depresiunea Transilvaniei documentat de Fischer, 1887.

Primele cercetări privind locația și valoarea terapeutică a apelor minerale datează din secolul al 18-lea. Balneologia era caracterizată de existența unor mici băi folosite în special de aristocrați sau localnici. Aceste băi erau amenajate la Anieș (Biele Dombhat), Rodna, Sângerz Băi, Borsec, Vâlcele, Biele Tu nad, Sovata, Biele Selters, Lueta și Biele Chirui.

Unele ape minerale erau folosite pentru cură internă, astfel încât a început îmbutelierea apelor minerale de la Corund, Biele Seiche, Odorheiu Secuiesc, Biele Homorod (Chintuan, 1998; Zepezaner, 2009)

La sfârșitul secolului al 19-lea și începutul secolului al 20-lea cercetarea apelor minerale se axa pe sinteza și definiția apelor minerale, bazată pe trăsături chimice și geologice.

În secolul al 20-lea contribuții importante sunt aduse privind clasificarea apelor minerale, compoziție izotopică, originea apelor minerale și a gazelor dizolvate.

Tipuri chimice de ape minerale din Carpații Orientali

Originea apelor minerale este o temă îndelung dezbătută de cercetători. Originea apelor minerale, fiind ape juvenile se referă la ape provenind din deshidratarea magmei la ascendență. Teoria apelor meteorice, mai mult acceptată descrie apele minerale fiind ape meteorice de infiltrație care în urma reacției cu roca gazdă s-au îmbogățit cu săruri dizolvate.

Apele minerale din România au o varietate hidrochimică mare datorită structurii geologice variate. În zona Carpaților s-au identificat trei unități majore care influențează chimismul apelor minerale: lanțul Carpatic, Depresiunea Transilvaniei și vulcanitele neogene.

Mulți autori au încercat gruparea apelor minerale după caracterele hidrogeochimice. Bányai (1934a) a definit 5 tipuri de ape minerale: ape minerale carbogazoase în proximitatea vulcanilor, ape saline din Depresiunea Transilvaniei, ape sulfuroase din fliul Carpatic, ape mixte și ape geotermale.

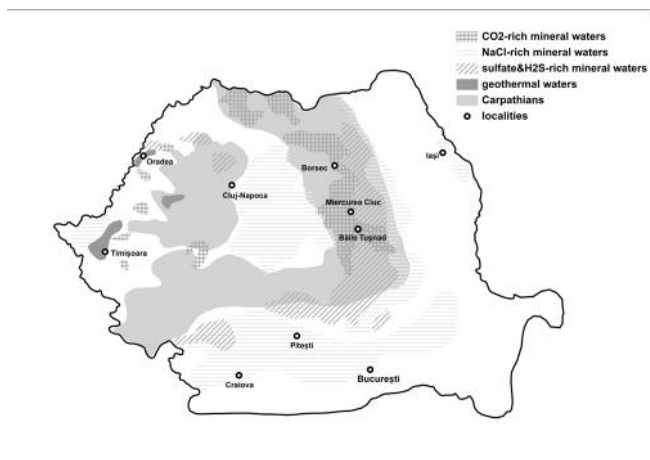


Fig.2. Tipurile principale de ape minerale în Carpații Orientali. (modificat după Pricjan, 1972)

Izotopi în studiul apelor minerale din Carpații Orientali

Utilizarea izotopilor stabili în cercetarea apelor minerale este o metodă relativ nouă. Această metodă este potrivită pentru determinarea originii apelor și pentru a dezvălui procese geochimice precum interacțiunea apă-rocă gazdă, fenomene de amestec între diferite acvifere etc. Izotopii stabili sunt elemente conservative și aduc informații noi despre circulația apelor subterane, astfel completând datele chimice.

Gaze naturale asociate apelor minerale

Termenul “gaz natural” denotă o substanță ce la 1 bar presiune și temperatura ambientală este în stare gazoasă. În geosferă abundența gazelor

difer după tipul lor. Universul de exemplu este alcătuit în mare parte de H_2 (89.2%) și He (10.7%). Toate celelalte elemente sunt într-o cantitate mult mai redusă .

Gaze naturale comune

În România, Depresiunea Transilvaniei este cea mai mare zonă a depozitelor de hidrocarburi, în formă de metan pur, cantonată în sedimente badeniane și sarmațiene. Ele apar la suprafață de-a lungul fracturilor la Cristuru Secuiesc, Odorheiu Secuiesc și Praid, din zona studiată .

4. Materiale și metode

Probele de apă minerală au fost strânse de-a lungul lanțului Carpat, în zona de contact cu Bazinul Transilvaniei. Au fost trânse probe din împrejurimile următoarelor localități: Valea Vinului, Șanț, Rodna, Anieș, Parva, Sângeorz Băi, Lunca Ilvei, Măgura Ilvei, Ilva Mare, Colibița, Mureni, Bârg ului, Josenii Bârg ului, Mintiu, T ure, Bljenii de Jos, Dumitra, Viișoara, Jabelnița, Aluniș, Idelciu de Jos, Corund, Odorheiu Secuiesc, Bile Homorod, Vihița, Băile Chirui, Lueta, Merești, Mărtiniș, Sânpaul, Homorod Braov, Raco .

Metodele și etapele cercetării sunt descrise în următoarea schiță:

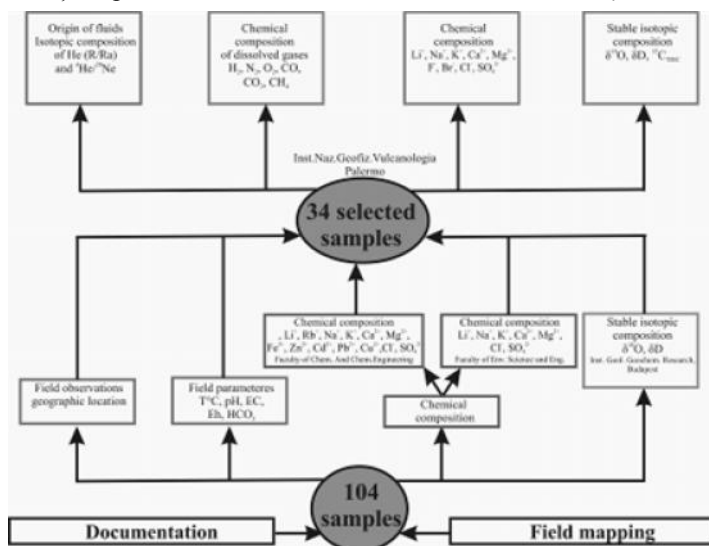


Fig.4. Summarizing sketch figure of the methodologies applied within the research.

Determinarea compoziției chimice a fost efectuată simultan la Cluj-Napoca, la Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică precum și la Facultatea de Știință și Ingineria Mediului din cadrul Universității Babeș-Bolyai. Compoziția izotopică a apelor minerale a fost analizată la Budapesta, la

Institute for Geological and Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences. Analizele de tritium au fost efectuate la Debrecen la **Institute for Nuclear Research of the Hungarian Academy of Sciences, Debrecen.**

Compoziția chimică și izotopică a gazelor dizolvate a fost efectuat în Italia, la **Palermo, în Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV)** în timpul stagiului de cercetare.

5. Geochimia fluidelor din zona de cercetare

În total 104 de ape minerale, izvoare și foraje au fost investigate din punctul de vedere al compoziției chimice, izotopice și al gazelor dizolvate (Tabelele 1, 2, 3, 4, 5, 6, din Appendix). Pentru analiza detaliată a gazelor dizolvate au fost alese 34 de ape minerale, iar pentru analize izotopice ale gazelor dizolvate au fost alese 23 de ape minerale.

Zona studiată a fost împărțită în trei, pentru o mai bună înțelegere a fenomenelor în plan local. Astfel, în partea nordică am investigat apele minerale carbogazoase din Munții Rodna-Bârgului-Călimani, în partea sudică apele minerale din Munții Gurghiu-Harghita și pe toată lungimea Carpaților Orientali apele minerale salin.

Hidrogeochimia apelor minerale carbogazoase din aria Rodna-Bârgău și Munții Călimani

Partea nordică a zonei de studiu acoperă apele minerale carbogazoase pe un transect de ~60 km, în Valea Someșului Mare, Valea Ilvei și Valea Bistriței. Localitatea, rezultatele măsurătorilor de teren precum analizele chimice și izotopice sunt descrise în Tabelul 1. Rezultatele analitice cuprind analiza ionilor principali, Cl, SO₄, HCO₃, F, Br, Na, K, Mg, Ca, Rb, Li, elemente minore Fe, Zn, Cd, Cu și Pb și analize izotopice δ¹⁸O și δD.

Chimia apelor

Datele fizico-chimice de pe teren dezvăluie o mare varietate hidrogeochimică. Temperatura variază între 3 – 12.4°C, pH între 5.04 și 7.86, potențialul redox între -106.6 și 92.8. Suma compușilor chimici (TDS) variază între 290 și 10463 mg/l (Tabel 1, 2, Appendix). Cele mai mari valori au fost înregistrate la Anie (#5), Sângeorz B I (#6, 7, 8, 9, 10, 11 și 12), Lunca Ilvei (#21, 22) și Poiana Ilvei (#26).

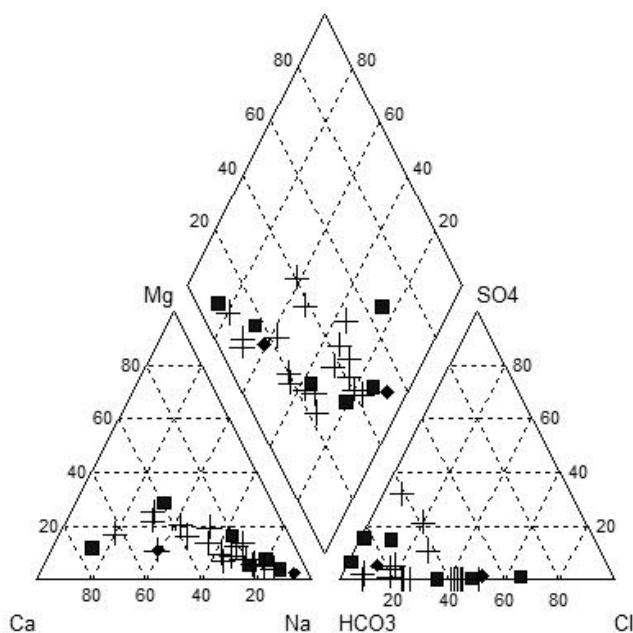


Fig. 6. Compoziția chimică a apelor minerale din zona Rodna-Bârgu-Cilieni.

Ioni cele mai abundente din ape minerale sunt Na^+ și Cl^- , ale căror concentrații variază între 0.08 și 62.39 meq/l și 0.70 – 141.1 meq/l, respectiv. Celelalte cationi precum Ca^{2+} (1.12 – 24.65 meq/l), K^+ (0 – 4.41 meq/l), Mg^{2+} (0.49 – 10.83 meq/l), și Li^+ (0 – 1.87 meq/l) sunt echilibrate de

anioni precum SO_4^{2-} (0 – 2.78) meq/l i HCO_3^- (m surat pe teren, având valori între 2.5 – 81 meq/l. Datorit concentrațiilor ridicate de compuși dizolvate, am definit tipurile de ape minerale dup diagramele Piper i Langelier-Ludwig (Figs.6, 7). Au fost identificate trei grupuri majore de tip Ca–Mg– HCO_3 , Na–K– HCO_3 i Na–Cl.

Izotopi stabili și originea apelor minerale

Pe diagrama D- ^{18}O (Fig. 10 i 11) apele minerale sunt puse în comparație cu Linia de Precipitație Globală și Linia de Precipitație Locală. Compoziția izotopică arată valori cuprinse între –10.61 i –7.70‰ vs. V-SMOW pentru oxigen i –75.28 i –59.80‰ vs. V-SMOW pentru deuteriu. Valorile sugerează originea meteoric a apelor.

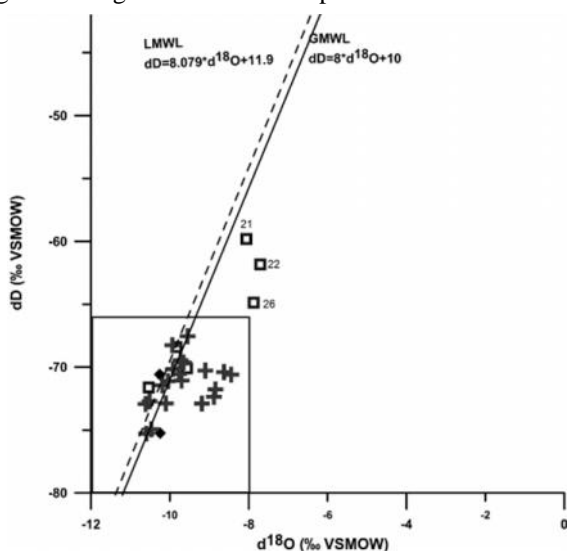


Fig.10. Compoziția izotopică de D vs. ^{18}O a 28 de ape minerale din aria Rodna-Bârg u-C limani. Linia de Precipitație Locală definit cu ecuația $\text{D}=8.079*^{18}\text{O}+11.9$, înregistrat la Râmnicu Vâlcea area (Costinel et al., 2009) i Linia de Precipitație Globală având ecuația $\text{D}=8*^{18}\text{O}+10$ (Craig, 1961). Simbolurile: cruce-probe din Valea Somei, p trate-probe din Valea Ilvei, romb-probe din Bistrița

O deviație spre concentrații izotopice mai ridicate se observă în cazul unor izvoare de la Lunca Ilvei (# 21 and 22), Poiana Ilvei (# 26) și Sângeorz Băi (# 6, 7, 9, 10, 11 and 12). Majoritatea probelor însă se situează în apropierea liniilor de precipitație.

Hidrogeochimia apelor minerale carbogazoase din Munții Gurghiu-Harghita

Partea sudică a zonei studiate cuprinde 40 km, acoperind zona de contact dintre Munții Gurghiu-Harghita și Depresiunea Transilvaniei caracterizat prin prezența simultană a depozitelor vulcanice și sedimentare.

Rezultatele măsurătorilor efectuate pe teren și locația punctelor de prelevare în număr de 35 este listat în Tabelul 3. Rezultatele analitice ale elementelor principale și minore: Cl, SO₄, HCO₃, F, Br, Na, K, Mg, Ca, Rb, Li, Fe, Zn, Cd și Pb) precum și compoziția izotopică ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) este detaliat în Tabelul 4.

Chimia apelor

Datele fizico-chimice ne arată o varietate spațială a apelor studiate: temperatura are valori cuprinse între 9.5 – 25.0°C, pH între 5.48 și 7.45, potențial redox între -29.0 și 85.4. Conținutul dizolvați totali (TDS) au valori cuprinse între 295 și 48188 mg/l (Tabel 3, 4, Appendix). Cele mai mari valori au fost înregistrate la Lueta (#5, 7, 9 și 10) în Vălișoara (#21) și în cazul izvoarelor minerale de la Odorheiu Secuiesc (#3 and 4).

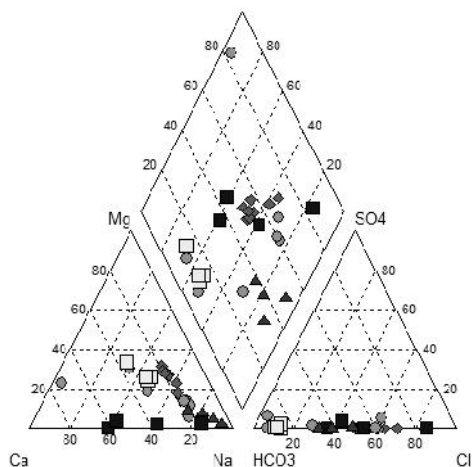


Fig. 15. Compoziția chimică a apelor minerale din zona Gurghiu-Harghita.

Elementele majore, Na^+ și Cl^- variază între 1.10 și 723.56 meq/l și 0.08 – 678.18 meq/l, respectiv. Restul cationilor dizolvate, Ca^{2+} (1.04 – 30.14 meq/l), K^+ (0.04 – 5.60 meq/l), Mg^{2+} (0.09 – 26.38 meq/l), și Li^+ (0 – 0.64 meq/l) sunt echilibrate de SO_4^{2-} (0 – 4.28) meq/l și HCO_3^- (3.5 – 109 meq/l). Asemenea apelor minerale din partea nordică a zonei de cercetare, apele minerale din partea sudică se diferențiază în trei grupe chimice: Ca–Mg– HCO_3 , Na–K– HCO_3 și Na–Cl.

Izotopi stabili și originea apelor minerale

Compoziția izotopică a apelor (δD , $\delta^{18}\text{O}$) dezvăluie origine meteorică a acestora. Valorile izotopice variază între -11.58 and -1.35‰ vs. SMOW pentru oxigen, și valori de D între -80.7 și -44.3‰ . Deviație izotopică este observată în cazul apelor minerale de la Lueta (# 5, 6, 7, 8, și 9), Odorheiu Secuiesc (# 1, 4) și Vlăhița (# 20, 21). Deviație extremă spre valori ridicate se observă în cazul izvorului #10 de la Lueta, cu o compoziție izotopică între $^{18}\text{O} = -1.35\text{‰}$ și $\text{D} = -44.3\text{‰}$ (Tabel 4, Fig. 19, 20).

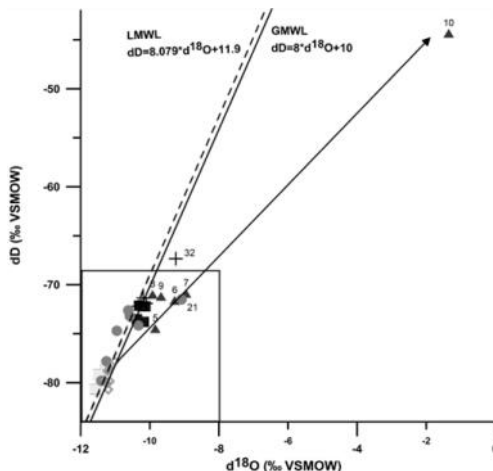


Fig.19. Compoziția izotopică (δD vs. $\delta^{18}O$) a apelor minerale din aria Gurghiu-Harghita.

Hidrogeochimia apelor minerale cu saline din Bazinul Transilvaniei

Urmind arcul volcanic de la nord spre sud pe o distanță de 200 km, 41 de ape minerale cu salinitate ridicată au fost cartate și investigate. (Fig. 23, Tabel 5 și 6, Appendix).

Izvoarele, fântânile, forajele cu apă salină provin din locațiile: Bistrița Bârgăului, Josenii Bârgăului, Mintiu, Ture, Dumitra, Blăjenii de Jos, Livezile, Orșova, Jabelnița, Idelciu de Jos, Aluni, Corund, Odorheiu Secuiesc, Cristuru Secuiesc, Lueta, Mereti, Craciunel, Merchea, Păuleni, Martini, Homorod Brașov și Răcoșul de Jos.

Chimia apelor

Temperatura apelor variază între 3 – 22.2°C, pH are valori cuprinse între 5.68 și 8.49, potențial redox între -94.5 și 71.7. TDSul are valori cuprinse între 1244 și 383 048 mg/l (Tabel 5, 6 Appendix), majoritatea apelor saline având valori în jur de 300 000 mg/l.

În aceste ape saline principalele componente sunt Na^+ și Cl^- , care au valori cuprinse între 18.80 și 7892.89 meq/l și 16.70 – 5915.43 meq/l.

Restul ionilor au următoarele valori: Ca^{2+} (3.10 – 189.34 meq/l), K^+ (0.17 – 94.22 meq/l), Mg^{2+} (0.23 – 142.62 meq/l), Li^+ (0 – 12.30 meq/l), SO_4^{2-} (0.04 – 88.04) meq/l și HCO_3^- (2 – 123.6 meq/l). Toate apele sunt de tip Na–Cl.

Compoziția izotopică

Compoziția izotopică a apelor saline este relatată în Tabelul 6. Valorile variază între -82.46 și -12.13 pentru D și -11.52 și +8.67 pentru ^{18}O , cu majoritatea probelor situând pe Liniile de Precipitație, iar o parte din ape având o compoziție deviată spre valori ridicate, chiar pozitive pentru oxigen (#13, 14, 15, 16, 17, 18 și 19 de la Corund, #21 de la Odorheiu Secuiesc, #39 de la Mărtini și #37, 40 de la Homorod Brașov).

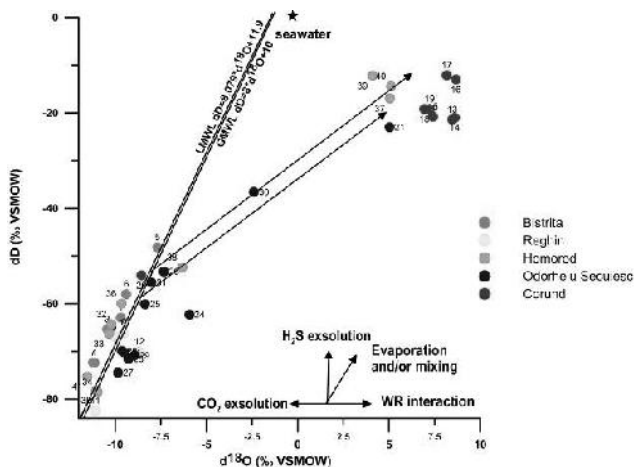


Fig.25. Compoziția izotopică a apelor saline

Geochemia gazelor dizolvate

Datorită varietății geologice a zonei o mare varietate de elemente volatile pot fi produse care interacționează cu apa infiltrată. În urma analizelor de apă am ales probe semnificative pentru analiza componentului gazos, și anume gazele dizolvate.

Compoziția chimică

În urma analizei am investigat 34 de ape minerale care prezentau în componență gaze dizolvate, barbot ri.

Analizele chimice ale gazelor dizolvate arat abundența de CO_2 , cu valori cuprinse între 9 to 1987 $\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$. Ansamblul de gaze dizolvate conține și alți compuși precum N_2 (2.4 - 15.8 $\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$), O_2 (0.01-7.6 $\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$), CH_4 (1.6×10^{-4} - 7.3 $\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$) și He (3×10^{-5} - 2.3×10^{-2} $\text{cm}^3/\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$).

Compoziția izotopică a heliului

Tabelul 8 relatează rezultatele obținute în urma investigării compoziției izotopice ale heliului. Valorile corectate la atmosferă, R/Ra variază între 0.18 și 0.96. Valorile izotopice de $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ au valori cuprinse între 0.3 and 126.2. Analiza chimică a gazelor dizolvate precum și analiza izotopică a gazelor nobile sugerează prezența a trei surse de volatile, magmatice, crustale, care se amestecă cu gazele din atmosferă, purtate de către apele subterane.

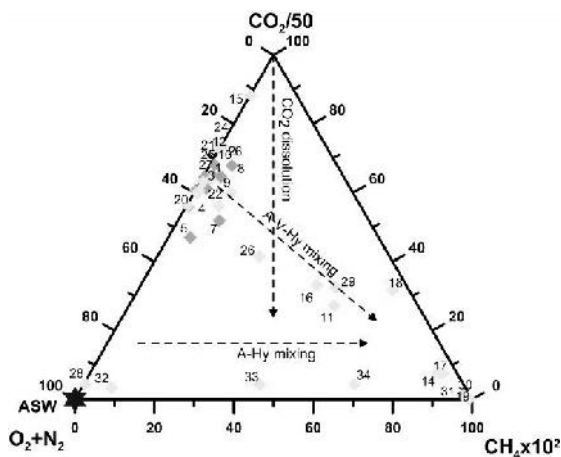


Fig.37. Compoziția chimică a gazelor dizolvate.

6. Concluzii

Urmărind arcul Carpatic dinspre nord la sud am investigat în total 104 de ape minerale din punct de vedere chimic, izotopic și a geochimiei gazelor dizolvate. Un număr de 28 ape minerale aparțin zonei nordice de cercetare, a Munților Rodnei-Bârgău-Climani, 35 ape minerale carbogazoase aparțin grupei sudice din Munții Gurghiu-Harghita, toate în contact cu Depresiunea Transilvaniei, precum și 41 de ape minerale din Depresiunea Transilvaniei cu salinitate extrem de ridicată.

Din punct de vedere chimic apele minerale sunt grupate după tipul lor, astfel ape minerale de tip Ca-Mg-HCO₃, Na-K-HCO₃ și Na-Cl.

Compoziția izotopică a apelor minerale dezvăluie originea lor meteorică cu excepția unor ape saline care prezintă deviații neobișnuite spre valori pozitive. Aceste ape se situează la marginea Depresiunii Transilvaniei cu arcul Carpatic, la Corund, Odorheiu Secuiesc și Homorod Brașov.

Varietatea chimică și izotopică a apelor minerale constrânge diversitatea gazelor dizolvate. Amestecul dintre diferite componente, de origine magmatică, crustală și atmosferică a fost înregistrat în cele 34 de ape minerale selectate pentru analiza gazelor dizolvate.

Bibliografie selectivă

Books

1. Bányai, J., 1938. Székelyföld természeti kincsei és csodás ritkaságai, A Székelység melléklete, Odorheiu Secuiesc, p. 224.
2. Berszán, I., Jánosi, Cs., Jánosi, K., Kristály, F., Péter, É., Szakáll, S., Üt, G., 2009. Székelyföld borvizei. Polgár-Társ Alapítvány, Csíkszereda.p.239.
3. Boleman, I., 1887. Förd tan. Kiváló tekintettel a Magyarhoni gyógyhelyekre. Magyar Orvosi Könyvkiadó Társulat, Franklin Társulat Könyvnyomdája, Budapest, p.601.
4. Chintuan, I., 1998. Bistrița-Năsăud-Ape minerale și stațiuni. Muzeul Județean Bistrița-Năsăud, Bistrița, p.185.
5. Clark, I.D., Fritz, P., 1998. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York, p.328.
6. Crantz, H.J., 1777. Gesundbrunnen der Oesterreichischen Monarchie. Vienna p.339.
7. Fichtel, J. E., 1780. Beytrag zur Mineralgeschichte von Siebenbürgen. I. Nachricht von den ersteinerungen des Großfürstenthums Siebenbürgen – Raspische Buch., Nürnberg, p. 159.
8. Fischer, S., 1887. Magyarország konyhasós vizei. Magyar Királyi Földtani Intézet, Budapest, p.136.
9. Filipescu, M.N., Hum, I., 1979. Geochimia gazelor naturale. Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, p.175.
10. Hem, J., 1989. Study and interpretation of chemical characteristics of natural water. USGS, Alexandria. p.272.
11. Hoefs, J., 2009. Stable isotope geochemistry. Springer, Berlin-Heidelberg, p.285.

12. Jánosi, Cs., Péter, É., Herczeg, Á., Potozky, L., Köll, M., Kolumbán, G., Unger, Z., Somlósi, L., Jánosi, K., 2005. Székelyföldi fürdők, gyógyhelyek. BKL Kiadó, Szombathely, p.179.
13. Ministerul Sănătății, Institutul de Balneologie și Fizioterapie Eds., 1970. Apele minerale și nămolurile terapeutice din Republica Socialistă România. Editura Medicală Vol I, II, III. București, p. 526.
14. Mook, W., 2001. Environmental Isotopes in the hydrological cycle. Principles and Applications. IAEA. Amsterdam, p.541.
15. Sandulescu, M.1984. Geotectonica României. Editura Tehnică, București, p.366.

Papers

1. Airinei, Șt., Pricăjan, A., 1972. Corelații între structura geologică adâncă și aureola mofetică din jud. Harghita, cu privire la zonele de apariție a apelor minerale carbogazoase. St. cerc. geol. geof. geogr.. Seria Geologie, 1, 17, nr.2, 245-258.
2. Airinei, Șt., Pricăjan, A., 1974. Some geological correlations between the mineral carbonic and thermal waters and the post-volcanic manifestations correlated with the deep geological structure of the East Carpathians-Romania. Ins.Geol.Geofiz, Stud. Tehn.Econ. Hidrogeologie. Ser.E 12, 1-19.
3. Althaus, T., Niedermann, S., Erzinger J. 2000. Noble gas studies of fluids and gas exhalations in the East Carpathians, Romania. Chem. Erde. 60. 189-207.
4. Băciu, C., Caracausi, A., Etiope, G., Italiano F., 2007. Mud volcanoes and methane seeps in Romania: main features and gas flux. Annals of Geophysics. 50, 501-512.
5. Bányai, J., 1929. Adatok a hargitai ásványvizek geológiájához. Székely Nemzeti Múzeum. Emlékkönyv, Sepsiszentgyörgy.p.7-14.
6. Bányai, J., 1942. A hazai gyógyvizek eredete. Kül. Hidrológiai Közlöny. XXII, 230-255.

7. Clayton, R.N., Friedman, I., Graf, D.L., Mayeda, T.K., Meents, W.F., Shimp, N.F., 1966. The origin of saline formation waters, I. Isotopic composition. *Journal of Geophysical Research*. 71, 3869-3882.
8. Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric water. *Science*. 133, 1702-170. doi: 10.1126/science.133.3465.1702.
9. Craig, H., 1963. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In: Tongiorgi E. Eds. *Nuclear Geology on Geothermal Areas*. Spoleto, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 17-53.
10. Cuna, S., Baciuc, C., Cuna, C., Berdea, P., Balas, G., 2007. Isotopic approach to the mineral water dynamics in the Eastern Carpathians area. *Environment and Progress*. 9, 149-153.
11. Etiope, G., Baciuc, C., Caracausi, A., Italiano, F., Cosma, C., 2004. Gas flux to the atmosphere from mud volcanoes in eastern Romania. *Terra Nova*. 16, 4, 179-184.
12. Etiope, G., Baciuc, C.L., Schoell, M., 2011. Extreme methane deuterium, nitrogen and helium enrichment in natural gas from Homorod seep (Romania). *Chemical Geology*. 280, 89-96. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.10.019.
13. Giggenbach, W F., 1992. Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters*. 113, 495-510. doi: 10.1016/0012-821X(92)90127-H.
14. Hitchon, B., Friedman, I., 1969. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. 1. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 33, 1321-1349.
15. Holocher, J., Peeters, F., Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M., Brennwald, M., Kinzelbach, W., Kipfer R., 2002. Experimental investigations on the formation of excess air in quasi-saturated porous media. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 66, 23, 4103-4117.

16. Horita, J., 2005. Saline waters, In: *Isotopes in the water cycle*. 271-287.
17. Italiano, F., Martinelli, G., Rizzo, A., 2004. Geochemical evidence of seismic-induced anomalies in the dissolved gases of thermal waters: a case study of Umbria (Central Apennines, Italy) both during and after the 1997-1998 seismic swarm. *G-Cubed* 5, 11 doi: 10.1029/2004GD000720
18. Italiano, F., Bonfanti, P., Ditta, M., Petrini, R., Slejko, F., 2009. Helium and carbon isotopes in the dissolved gases of Friuli Region (NE Italy): Geochemical evidence of CO₂ production and degassing over a seismically active area. *Chemical Geology*. 266, 76-85. doi: 10.1016/j.chemgeo.2009.05.022.
19. Italiano, F., Bonfanti, P., Pizzino, L., Quattrocchi, F., 2010. Fluids-Faults relationships over the seismic area of Southern Apennine (Calabria region, Southern Italy): geochemical information from thermal and sulphurous water discharges. *App. Geochem.* 25,4, 540–554. doi: 10.1016/j.apgeochem.2010.01.011.
20. Italiano F., Sasmaz A., Yuce G., Okan O., 2013. Thermal fluids along the East Anatolian Fault Zone (EAFZ): geochemical features and relationships with the tectonic setting. *Chemical Geology*. 339, 103-114. doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.027.
21. Krézsek, Cs., Bally, A.W., 2006. The Transylvanian Basin (Romania) and its relation to the Carpathian fold and thrust belt: Insights in gravitational salt tectonics. *Marine and Petroleum Geology*. 23, 405–442.
22. Papp, D.C., 2000. Deuterium content and salinity of the present free waters from the Rodna-Bârg u Mts., Romania: an assessment for their origin and underground dynamics. *Journal of Geochemical Exploration*. 69-70, 429-433. 10.1016/S0375-6742(00)00089-3.
23. Papp, D.C., Nitoi, E., 2006. Isotopic composition and origin of mineral and geothermal waters from Tu nad-B i Spa, Harghita Mountains, Romania. *Journal of Geochemical Exploration*. 89, 314-317. 10.1016/j.gexplo.2005.12.008.

24. Pric jan, A., Airinei ., 1979. Ape minerale de consum alimentar din România. Editura Științifică și Enciclopedic , Bucure ti p.133.
25. Pric jan, A., Ștefan A., 1981. Bogăția hidrominerală balneară din România. Editura Științifică și Enciclopedică, București, p.127.
26. Pric jan, A.,1972. Apele minerale i termale din România. Ed.Tech., Bucure ti, p.296.
27. Seghedi, I., Szakács A., 1994. Upper Pliocene to Quaternary basaltic volcanism in the Per ani Mountains. Rom. J. Petrology. 76, 101-107.
28. Seghedi, I., Szakács, A., Mason, P.R.D., 1995. Petrogenesis and magmatic evolution in the East Carpathian Neogene volcanic arc (Romania). Acta Vulcanologica. 7,2, 135-143.
29. Seghedi, I., Szakács, A., 1997. The C limani-Gurghiu-Harghita (CGH) volcanic chain. Field trip guide, 4th National symposium on Mineralogy, 3-8 October, 1997, Ia i, D.S. Inst. Geol.Geofiz. 78, suppl.2, 14-17.
30. Seghedi, I., Downes, H., Szakács, A., Mason, P.R.D., Theilwall, M.F., Rosu, E., Pécskay, Z., Márton, E., Panatoiu, C., 2004a. Neogene-Quaternary magmatism and geodynamics in the Carpathian-Pannonian region: a synthesis. Lithos. 72, 117–146.
31. Seghedi, I., Szakács, A., Snelling, N.J., Pécskay, Z., 2004b. Evolution of the Neogene Gurghiu Mountains volcanic range (Eastern Carpathians, Romania), based on K-Ar geochronology. Geologica Carpathica. 55, 4, 325-332.
32. Seghedi, I., Szakács, A., Pécskay, Z., Mason, P.R.D., 2005. Eruptive history and age of magmatic processes in the C limani volcanic structure (Romania). Geologica Carpathica. 56, 1, 67-75.
33. Szakács, A., Seghedi, I., Pécskay, Z., 1993. Peculiarities of South Harghita Mts. as terminal segment of the Carpathian Neogene to Quaternary volcanic chain. Rev. Rom Geologie. 37, 21–30.
34. Szakács, A., Seghedi, I., 1995a. Tipuri genetice de vulcanoclastite în lanțul eruptiv CGH. Genetic types of volcanoclastics in the Călimani-

Gurghiu-Harghita volcanic chain (Eastern Carpathians). *Romanian Journal of Stratigraphy*. 76,7, 157–159.

35. Szakács, A., Seghedi I., 1995b. The C limani-Gurghiu-Harghita volcanic chain, East Carpathians, Romania: volcanological features. *Acta Vulcanologica*. 7,2, 145–153.

36. Szakács, A., Seghedi, I. 1996. Volcaniclastic formations around andesitic stratovolcanoes, East Carpathians, Romania. *Workshop Guide, Rom. Journ. Petrology*, vol 77, Suppl. No.1, 1-55.

37. Szakács, A., Krézsek, Cs., 2006. Volcano-basement interaction in the Eastern Carpathians: Explaining unusual tectonic features in the Eastern Transylvanian Basin, Romania. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 158, 6-20.

38. Vaselli, O., Minissale, A., Tassi, F., Magro, G., Seghedi, I., Ioane, D., Szakács, A., 2002. A geochemical traverse across the Eastern Carpathians (Romania): constraints on the origin and evolution of the mineral waters and gas discharge. *Chemical Geology*. 182, 637–654.

39. Wanek, F., 2000. Ásványvízkutatás és szénhidrogének a Keleti-Kárpátokban, 1908 el tt. *K olaj és Földgáz* 33, 133 évf., 7-8 szám, 74-80.

40. Weiss, R.F., 1971. Solubility of Helium and Neon in Water and Seawater. *J. Chem. Eng.Data*, 16 (2), 235–241. doi: 10.1021/je60049a019.

41. Zuber, A., Chowaniec, J. 2009. Diagenetic and other highly mineralized waters in the Polish Carpathians. *App.Geochem*. 24, 1889-1900.