

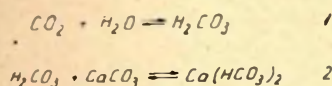
A KARSZTVIZEK TELÍTETTSÉGÉRŐL

A kalcium-magnéziumtartalom a karsztvizek igen fontos jellemzője. Elsősorban azt kell tudni, hogy a víz kalcium-magnéziumra nézve az adott körülmények között telített-e. Ha nem, akkor még korrózióképes, ha igen, akkor inkább üregkitöltő sajátságai vannak, vagyis cseppkő, kalcitbekéregződés, mésztufagát stb. képzésére hajlamos.

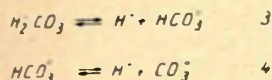
A barlangi vizekre vonatkozó irodalomban a telítettségi viszonyok vizsgálatának általában nem szentelnek kellő figyelmet, ezért célszerűnek látszik foglalkozni a kérdéssel.

A következőkben a mészkőben és az esetleges dolomitban jelenlevő $MgCO_3$ -ot figyelmen kívül hagyjuk egyrészt azért, mert a karsztvizek rendszerint lényegesen több kalciumot tartalmaznak, mint magnéziumot, másrészt, mert megfontolásainkban nem játszik lényeges szerepet az, hogy a víz kalcium mellett magnéziumot is tartalmaz.

A karszttömeg repedéseiben szivárgó szénsavtartalmú vizekben a következő reverzibilis, egyensúlyra vezető kémiai reakciók játszódhatnak le:



és pedig a felső nyilak irányában. A barlangban, illetve a karsztforrásokból előbukkanó vizekben a felszínen ezek a reakciók az alsó nyilak irányában játszódhatnak le, vagyis mészkiválás következik be. Célszerű, ha a 2. reakciót a valóságnak jobban megfelelően részfolyamatokra bontva írjuk fel. A széndioxidból a vízben képződő szénsav két lépésben disszociál:



A hidrokarbonátionok 4. szerinti disszociációja igen kismértékű, vagyis szénsavoldatban a karbonátionok koncentrációja csak igen kicsi lehet.

Ha mármint egy híg szénsavoldat mészkővel kerül érintkezésbe, akkor abból karbonátionok kerülnek az oldatba és emiatt a 4. egyensúly a tömeghatás törvénye szerint az alsó nyíl irányába fog eltolódni, tehát HCO_3^-

ionok keletkeznek, ami a 2. alatt a felső nyíl irányába lejátszódó folyamatnak felel meg. Ugyanakkor a hidrokarbonátionokkal ekvivalens mennyiségű kalciumion kerül oldatba.

Ha a tömeghatás törvényét kvantitatív alakban írjuk fel, kiszámíthatjuk a széndioxid adott parciális nyomásához tartozó egyensúlyi kalciumionkoncentrációt. Eszerint, (ha a koncentrációkat szögletes zárójellel jelöljük)

$$\begin{aligned} \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} &= K_1 & 5 \\ \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} &= K_2 & 6 \\ [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] &= L & 7 \end{aligned}$$

ahol K_1 és K_2 a szénsav disszociációs állandói, (K_1 ún. pseudo-disszociációs állandó) és L a kalciumkarbonát oldhatósági szorzata, amelyek csak a hőmérséklettől függenek. $[H^+]$ -t 6.-ból kifejezve és 5.-be helyettesítve:

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}][CO_2]} = \frac{K_1}{K_2}$$

Jó közelítéssel írhatjuk:

$$[Ca^{2+}] \cdot \frac{[HCO_3^-]}{2}$$

Eszerint 7. figyelembevételével az egyensúlyi kalciumionkoncentráció:

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot L \cdot [CO_2]}{4 \cdot K_2}} \quad 8$$

Az állandókat összefoglalva és figyelembevéve, hogy $[CO_2]$ a széndioxid parciális nyomásával, P_{CO_2} -vel egyenesen arányos, azt kapjuk, hogy

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_1 \cdot L \cdot P_{CO_2}}{4 \cdot K_2} \quad 9$$

tehát az egyensúlyi kalciumionkoncentráció a CO_2 parciális nyomásának köbgyökével arányos.

Ha K_1 , K_2 és L táblázatban (1) 25°C -ra található értékeit, valamint a normális légköri parciális széndioxidnyomáshoz, $3,5 \cdot 10^{-4}$ atm.-hoz tartozó, ugyancsak táblázatban található egyensúlyi CO_2 koncentrációt a 8. képletbe behelyettesítjük, egyensúlyi Ca^{++} koncentrációnak $0,63 \cdot 10^{-3}$ mol/liter-t kapunk. Ez 63 mg/liter CaCO_3 oldhatóságnak felel meg. 1 atm. P_{CO_2} mellett 25°C -nál az oldhatóság 900 mg/liter-nek adódik. Megjegyezzük, hogy K_1 -re csak 18°C -hoz tartozó értéket találunk, de kimutatható, hogy ha ezzel számolunk, az az eredményben $10^0/0$ -os hibánál semmiképpen nem okozhat többet.

A számítás eredményeit a mérések igazolják. W. D. Kline mérései szerint (2) $3,5 \cdot 10^{-4}$ atm. P_{CO_2} és 25°C mellett a CaCO_3 oldhatósága 54 mg/liter. J. P. Miller mérései szerint (3) 1 atm. P_{CO_2} és 23°C mellett 850 mg/liter az oldhatóság. Ezek az adatok, mint látható, számításunk eredményeivel elég jól egyeznek.

Bennünket barlangjaink szempontjából elsősorban a 10°C melletti CaCO_3 oldhatóság érdekel. Erre következtethetünk Miller méréseiből. Az általa alkalmazott legkisebb CO_2 nyomás ugyan 1 atm. volt, de adataiból extrapolált a $3,5 \cdot 10^{-4}$ atm.-hoz tartozó oldhatóságértékekre. Szerinte 25°C -on 44 mg/liter, 0°C -on 81 mg/liter az oldhatóság. (A 44 mg/liter kevésbé egyezik a számított értékkel, mint Kline adata. Ennek feltehetően az extrapoláció az oka.) Lineárisan interpolálva eszerint 66 mg/liter lenne az oldhatóság 10°C -on, ami 3,7 német keménységi foknak felel meg.

Ezzel szemben barlangi vizeken és egyéb karsztvizeken végzett mérések azt mutatják, hogy azok keménysége ennél lényegesen magasabb. A Kinizsi Barlangkutató Szakosztály tudományos adatgyűjtő munkája keretében nemrégén mértük az égerszögi Szabadság-barlangban egy csepegő víz összkeménységét (amelynek túlnyomó része Ca keménység volt) és azt 25 nkf.-nak találtuk. Mások, más barlangban szintén mérték hasonló keménységértéket csepegő vizeken. (4) Köztudomású, hogy a barlangi patakok, karsztforrások keménysége nem-árvizi körülmények között általában 15–20 nkf. körül ingadozik.

Tehát a számítások és mérések egymással megegyezően azt mutatják, hogy a karsztvizek normális körülmények között sokszorosan túltelítettek. Hogy milyen tartósan túltelítettek, arra jellemző, hogy nemrégén a Teresztényei-barlangból kifolyó patak vizének keménységét a barlangszájtól 1 km-re a felszínen ugyanannyinak találtuk, mint a barlangszájnál (17 nkf.-nak).

A túltelítettségi állapot azért olyan viszonylag stabilis, mert a kalciumkarbonátot oldatban tartó fölös CO_2 igen lassan, felületi párolgás révén tud csak a vízből eltávozni.

Ezzel kapcsolatban felvethető a cseppkövek keletkezésének a kérdése is. Az errevonatkozó jelenleg általánosan elfogadott elmélet szerint [lásd pl. (5)] a repedésekben szivárgó vizek a hegy belsejében nyomás alá kerülnek, miáltal szénsavtartalmuk és ezzel mészkő-oldó képességük megnő. Amikor a víz-csepp a barlang mennyezetén kibukkan, újra atmoszféranyomásra jut, a fölös széndioxidot leadja és az ennek megfelelő kalciumkarbonát mennyiség az oldatból cseppkő alakjában kiválik.

Ez az elmélet több szempontból nem kielégítő. Részletesebb bírálatára itt nem kívánunk kitérni, csak azt jegyezzük meg, hogy számításunk alapján sokkal egyszerűbben, az atmoszféricusnál nagyobb nyomáson végbe menő oldás feltételezése nélkül is megmagyarázható a cseppkőképződés folyamata és a karsztvizek nagy keménysége. Feltehető ugyanis, hogy a víz a karszttömegbe való beszivárgás előtt a viszonylag nagy CO_2 tartalmú humuszos talajban *atmoszféra-nyomáson* veszi fel a többlet-széndioxidot. Ezzel azután kifejti oldóhatóságát, majd a barlangban, illetve már a barlangon kívül normális levegő-széndioxid tartalom mellett cseppkőképződés, kalcit- és mésztufalakerakódás közben áll be igen lassan az egyensúly.

Ha a humuszos talaj belsejében a levegő CO_2 tartalma néhány %, vagyis P_{CO_2} néhány-szor 10^{-2} atm., akkor az ennek megfelelő CO_2 oldhatóságot a 8. képletbe behelyettesítve 15–20 nkf. egyensúlyi keménységet kapunk, ami a tapasztalattal jól egyezik.

A cseppkőképződés kérdése természetesen még további vizsgálatokat igényel. Ebből a szempontból különösen érdekesek lesznek a csepegővíz-összetétel és a talajtakaró vastagság, illetve minőség összefüggésének felderítését célzó vizsgálatok.

Köszönettel tartozom Dr. Markó Lászlónak egyrészt egyes CaCO_3 oldhatóság-adatok átengedéséért, másrészt a cikkel kapcsolatos értékes megjegyzéseierért.

IRODALOM

1. C. D. Hodgman: Handbook of Chemistry and Physics, 1955.
2. A. Seidell: Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds. New York, 1940.
3. J. P. Miller: A Portion of the System $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ with geological Implications. (Amer. Journ. of Sci 250 (1952) 16.)
4. Maucha L.: Az ÉKME Jósvafői Kutatóállomásának 1959/60. évi munkáiról. (Karszt- és Barlangkutató Tájé., 1960. 257. o.)
5. Kessler II.: Az örök éjszaka világában, 1957. (13. o.)

Wir haben Berechnungen unternommen um die Gleichgewichts-Kalciumphärte der Höhlenwasser feststellen zu können unter den Verhältnissen des CO₂-Inhalts der normalen Luft und unter den Verhältnissen der allgemeinen Temperatur, die in den ungarischen Höhlen herrscht. Wir sind zu dem Ergebniss gekommen — und das unterstreichen auch die Messungen in der Literatur —, dass die Höhlenwässer das Kalcium in Betracht genommen mehrmals übergesättigt sind. Wir haben auch die Richtigkeit der Annahme bewiesen, dass das Wasser die zum Erreichen des hohen Hartengrades nötigen Überschuss an Kohlendioxyd aus dem Humusboden entnimmt.

Мы произвели расчеты относительно того, какова твердость уравновешенного кальция пещерных вод при нормальном содержании CO₂ в воздухе и нормальной, господствующей вообще в венгерских пещерах, температуре. Мы пришли к выводу — что подтверждается также и фигурирующими в литературе измерениями —, что пещерные воды в отношении кальция, многократно перенасыщены. Нашим расчетом подтверждено также предположение о том, что необходимая для достижения большой твердости двуокись углерода всасывается гумусовой почвой.



*A forrásvíz elektromos ellenállásának mérése
a Kecskékútnál (Szabadság barlang forrása)
(Balázs Dénes felvétele)*

CÖLESZTINT TALÁLTAK EGY ALABAMAI BARLANGBAN

Az északamerikai Alabama állambeli *Tumbling Rock Cave*-ben (Ledőlő Szikla-barlangban) cölesztin-kristályokat találtak. A kristályok a mennyezet hasadékaiban fordulnak elő. Bár a cölesztin előfordulása mészkőben nem túlságosan ritka, barlangi lelőhelye mégis említésre méltó. A cölesztin (stroncium-szulfát, SrSO_4) rombos rendszerben kristályosodik, megjelenése táblás, vagy oszlopos. Színe gyakran égszínkék (neve is erre utal), máskor fehér vagy színtelen stb. (NSS News

XVIII/11., 1960. november, 133. o., V. Reckmeyer közlése után).

Hazánkban a gyöngyösoroszi ércbányából ismerünk cölesztint, nem barlangi előfordulásban. Az ércbányászat során vulkáni kőzetben (andezit) feltárt, érc- és meddőásványokkal bevont falú (kvarc, galenit, szfalerit stb.) kavernákat még nem kutatták át és nem írták le részletesen, így nem lehetetlen, hogy a cölesztin még hazai barlangi lelőhelyről is előkerülhet.

Ozoray Gy.



A Szabadság-barlang Nagy Koszorújának görbe cseppkövei (Balázs Dénes felvétele)

GIPSZ-KRISTÁLYÜREG IRÁNBAN

Teherántól DK-re néhány km-re egy gipszfejtőben fennőtt kristályokkal borított üreget nyitottak meg. A kristályüreg hossza kb. 9, szélessége kb. $1\frac{1}{2}$, legnagyobb magassága kb. 2 m. A falakat sűrűn borították a jól megtermett gipszkristályok. A legnagyobb példány karhosszúságú volt és kb. egy dm vastag. A fennmaradt felületet apró kristálylemezek és tük tömege lepte be. A kristályüreget rövid idő alatt teljesen kifosztották és ezt a

ritka természeti nevezetességet gyakorlatilag megsemmisítették. (NSS News XVIII/11., 1960. november, 131. o., G. D. Weir közlése után).

Sajnos, a felelőtlen pusztítás hasonló példái hazánkban sem ritkák, gondolunk a Sátorkőpusztai- és a Rókahegyi-barlang megcsonkítóira.

Ozoray Gy.