

**OTKA 35006**

**Pályázat címe:** A karsztbeszivárgás fulvosav-transzport feltárása az aggteleki monitoring rendszer működésének keretében

**Témavezető:** dr. Zámbó László

## Zárójelentés, szakmai beszámoló

A kutatási programban meghatározott módon a 2001-2002 években megvalósult az Aggteleki-karszt béke-barlangi vízgyűjtőjén a fulvosav-vizsgálatokra is alkalmas, szivárgási folyamatok révén a karsztvízszintig eljutott és ott zárt rendszerű, automatikus gyűjtőkben felfogott, csepegő vizekből származó vízminták folyamatos működésű rendszere. Ennek a munkának a szakaszairól a 2001. évi és 2002. évi részjelentés adott részletes képet. A vizsgálat terepi részét 2002 augusztus-szeptemberben nemzetközi konferencia keretében, amerikai, japán, kínai, szlovák és magyar – a témában érdekelt – kutatók részvételével megvizsgáltuk és résztvevők elismerésével megvitattuk. A konferencia előadásairól angol nyelvű külön kötetben számoltunk be (Horváth G., Zámbó L. (edt): Soil effect on karst processes – ELTE, Budapest, 2003, 141 p., ISBN 9634636403). A pályázat keretében végzett kutatásaink eredményeiről 2004-ben a karsztok környezeti vizsgálatával foglalkozó szakmai szimpóziumon számoltunk be Japánban a Fukuoka székhelyű Kyushu Egyetemen rendezett konferencián.

A vízminták laboratóriumi vizsgálata az ELTE Környezetkémiai Tanszék munkatársainak közreműködésével valósult meg. Az analízisek eredményeit magyarországi konferenciákon és karsztológiai annalesekben, továbbá a legrangosabb angolnyelvű szakmai folyóiratokban (Geoderma, Applied Geochemistry) tettük közzé.

A kutatást 3 vonatkozásban végeztük:

- 1) Huminanyagok (fulvosavak) elkülönítése és meghatározása karsztvizekből.
- 2) A karsztbeszivárgás fulvosav-koncentrációjának, valamint a vele kapcsolatban lévő tényezők (Ca, Mg-tartalom, pH, hőmérséklet) alakulása a karszt vertikális zónáiban és a tipikus karsztalajokban.
- 3) A beszivárgó vizek fulvosav (és karbonát) tartalmának szezonális alakulása.

### A fulvosavak elkülönítése infiltráló vizekből

Modellkísérleteinkből és a terepen gyűjtött karsztvizekből a vízben oldható, ezért a korrózióban elsősorban számításba vehető fulvosavak kimutatására és mennyiségének mérésére megfelelő módszert kellett kidolgozni.

A huminanyagokat általában abszorbens gyanták segítségével választják el a természetes vizekből. A vízmintákat pH=2-re savanyítás után engedik át a gyantát tartalmazó oszlopon és az abszorbeálódott fulvosavakat NaOH oldattal elválasztják a gyantáról.

A fluoreszcens spektroszkópia is elterjedt vizsgálati módszer a huminanyagok kutatásában, ami annak köszönhető, hogy a mérések előkészítése nem igényel sok munkát, a mintaelőkészítés gyakran csak szűrésből és pH beállításból áll. A kis munkaigényű mintaelőkészítéssel összefügg, hogy ezzel a módszerrel kis koncentrációk mérése valósítható meg, így környezeti minták közvetlen vizsgálata is megvalósítható.

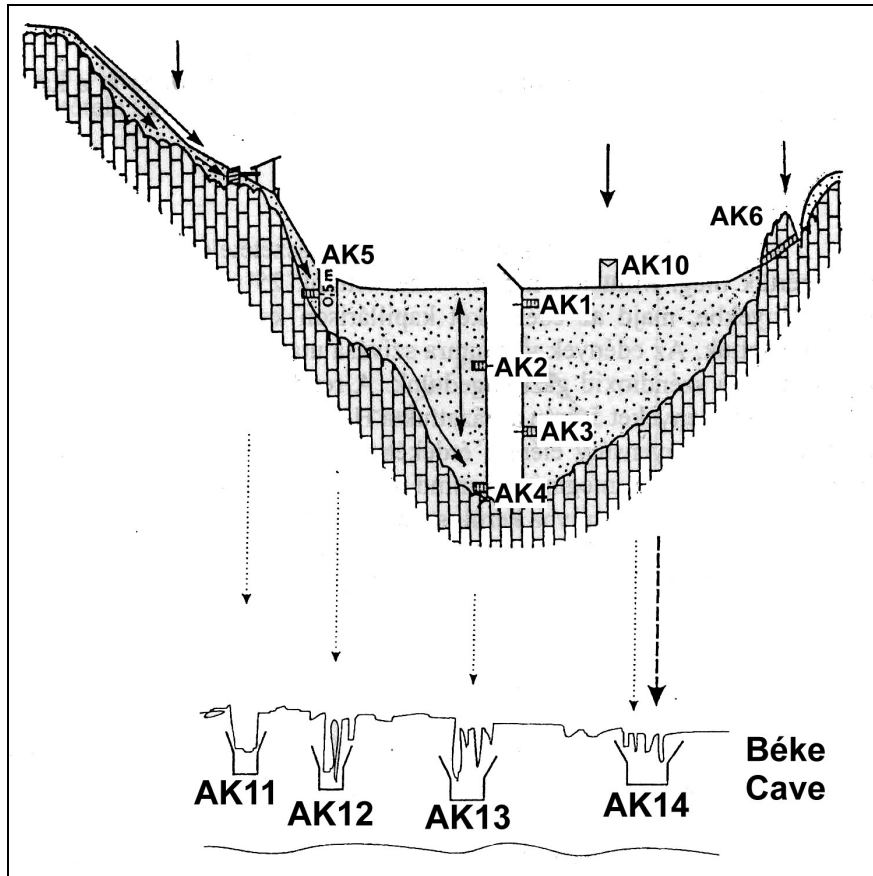
A kromatográfias módszerek közül a huminanyagok vizsgálatára általában a méretkiszorításos (vagy más néven gél-) kromatográfiát (SEC) és a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiát (HPLC) alkalmazzák.

A géلكromatográfia a molekulák mérete szerinti elválasztást tesz lehetővé. Az oszloptöltetet alkotó gél szemcsékben eltérő méretű pórusok vannak. A mintában lévő, különböző méretű molekulák egy része olyan nagy, hogy egyetlen pórusba sem fér bele, a szemcséből teljesen kizáródik. Ez a frakció közvetlenül áthalad az oszlopon és létrehozza a kromatogram első csúcsát. Más molekulák olyan kicsinyek, hogy minden pórusba beleférnek, azaz az egész szemcsét átjárják. E vegyületek retenciója a legnagyobb, ezek haladnak át leglassabban az oszlopon, ezek alkotják a kromatogram utolsó csúcsát. A közbülső méretű molekulák a pórusok egy részébe be tudnak hatolni, más részébe nem. Ezek tehát közepes sebességgel haladnak át az oszlopon. Ideális esetben tehát a géلكromatográfiában az elválasztás csak a molekulák méretén alapul.

**A karsztbeszívárgás fulvósav (és karbonát, CO<sub>2</sub>, stb.) koncentrációjának alakulása vertikális zónák (talaj, epikarszt, epifreatikus öv) és a karsztok fő talajtípusa szerint**

Az Aggteleki-karszt béke-barlangi vízgyűjtőjén működő monitoring rendszer egy vertikális karsztszelvény mentén telepített mérő állomásai a felszíntől a karsztvízszintig folyamatos mintagyűjtést tesznek lehetővé a beszívárgó vizekből.

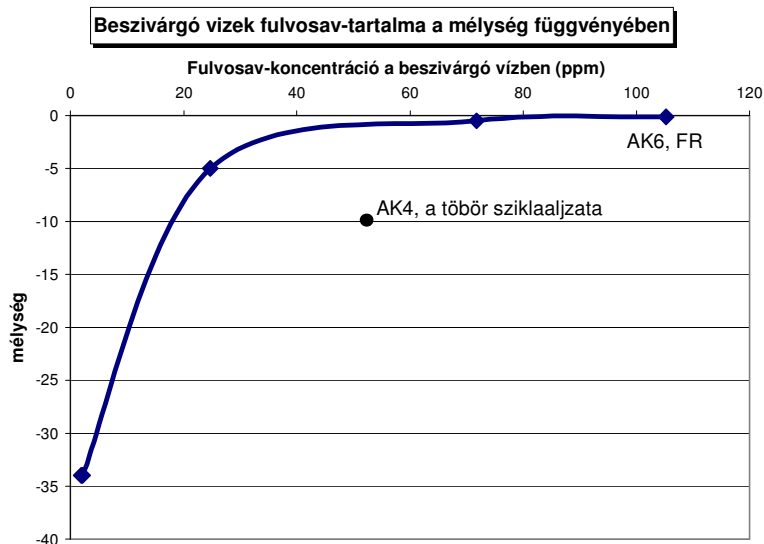
A gyűjtőrendszer skémáját az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A gyűjtőrendszer skémája

Az AK-1 az aktív talajtakaró 0,5m-es szintjéből, az AK-3 és AK-4 a vastag málladék 5,0 m-es illetve 8,5 m-es mélységéből, az AK-6 egy felszíni sziklakibukkanás lefolyó és a mélyedéseiben helyet foglaló fekete rendzina talajból, míg az AK-12 és AK-14 a karsztvízszint feletti epifreatikus zónából, a Béke-barlang repedéseiből, cseppköveiből kibukkanó szivárgó vizeket mintázta.

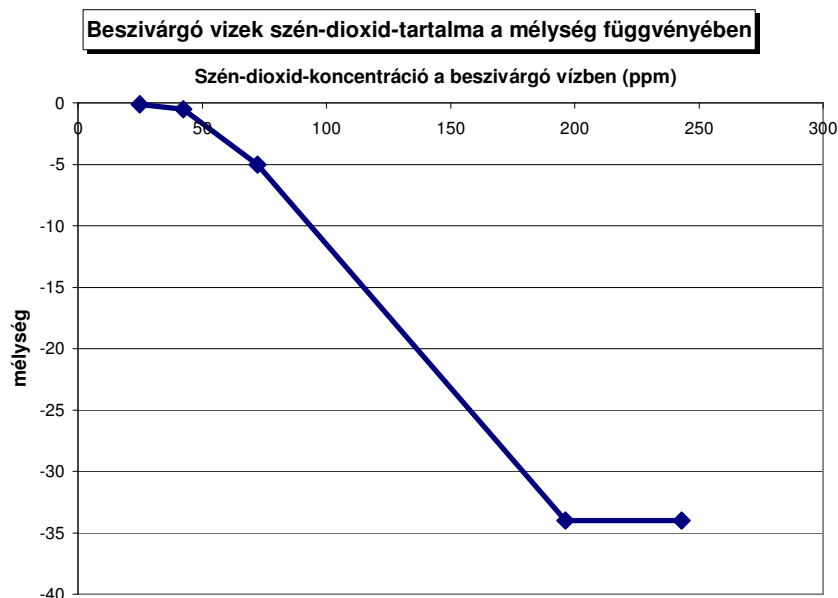
A sajátos – a fulvósavak gélkromatográfiás módszerrel való meghatározásához előírt – módon végzett vízmintázás és a laboratóriumi vizsgálat a 2. ábra szerinti eredményeket adta.



2. ábra: A beszivárgó vizek fulvosav-tartalma

Megállapítható, hogy a fekete rendzina talajokban (AK-6, 0,2m) felvett legmagasabb fulvosav koncentrációk a vörösayagos rendzinák (AK-1, 0,5m) vastagabb felhalmozódásában már kissé alacsonyabb értékkel, a málladékvonalán át kb. 5m mélységig (AK-3) lassan csökkennek, majd a karsztosodó kőzet repedéseiben lefelé szivárgó vízben koncentrációjuk gyorsan csökken és a gravitációs zónán áthaladva – közel lineárisan – a karsztvízszintig (AK-12, AK-14) nagyságrenddel alacsonyabb lesz. A töbörkitöltő málladék és a karsztosodó kőzet határfelületén (AK-4) megfigyelt magas fulvosav koncentráció a sziklalejtő mentén alászivárgó vizek keveredésével magyarázható.

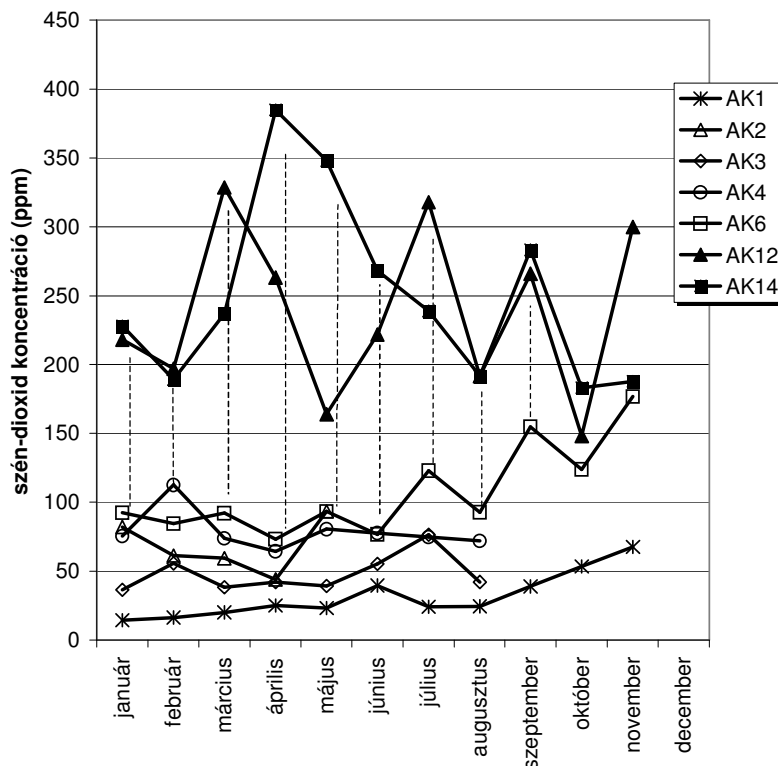
A beszivárgó víz oldóképességének alakulását és a vízben oldott karbonátsók mennyiségét is jól jellemzi a víz összes CO<sub>2</sub>-tartalma. A fenti észlelőhelyeken egyidőben mért CO<sub>2</sub>-értékek a fulvosav koncentráció változásával ellentétes tendenciát mutatnak (3. ábra).



3. ábra: A beszivárgó vizek CO<sub>2</sub>-tartalma a mélység függvényében

Feltételezhető, hogy az összes CO<sub>2</sub>-tartalomban kifejezett korróziós képesség alakulásában a fulvosavas oldódás is bennfoglaltatik (4. ábra), mivel az eddigi vizsgálatok szerint a fulvosav funkciós csoportja (pl. COOH) kationokkal (pl. Ca<sup>2+</sup>) komplexeket alkot CO<sub>2</sub> és H<sub>2</sub>O keletkezése mellett. Az így fellépő CO<sub>2</sub> pedig további korróziós képességet jelent, tehát a fulvosav kettős oldási folyamat elindítója lehet.

**A beszivárgó vizek teljes szén-dioxid-koncentrációjának szezonális változása a mélység szerint**



4. ábra: A beszivárgó vizek teljes CO<sub>2</sub>-tartalmának szezonális változása a mélység szerint

Megállapítható tehát, hogy

- A karsztbeszivárgás fulvósav koncentrációja nagymértékben függ a talaj típusától, amelyen a víz átszivárog. Amennyiben a további vizsgálatok bizonyítják a fulvósav közvetlen korróziós hatását, úgy a talajtípusok különböző morfológiai hatása is elemezhetővé válik.
- A karsztvízben oldott fulvósav lejut a karsztvízszintig, tehát feltételezett kettős oldóhatása csak fokozatosan használódik fel, így feltételezett korróziós képessége a CO<sub>2</sub>-nál elnyújtottabban, kiterjedtebb üregtérben érvényesülhet.
- A fulvósavak feltételezett korróziós hatásának kimutatására a mesterségesen elválasztott fulvósav preparátumok nem alkalmasak.
- A közvetlen fulvósav-korrózió olyan kísérletekkel tárható fel, amelyekben a víz a természetes huminanyagokból (a talajban) oldja ki a huminsavakat és ezek feltételezett karbonátoldó-képességét a vízben oldott egyéb karbonát-agresszív vegyületek oldóképességeitől elválasztva lehet mérni. Ezek megvalósítása azért is fontosnak látszik, mivel eddigi vizsgálataink bizonyították, hogy a huminanyagok közvetve befolyásolják a karszt-korróziót: a fulvósavak redukáló és komplexképző képessége a vas és alumínium karsztbeli mozgásában játszik szerepet (bevonatok képződése), a huminsavak pedig inkább, mint inhibitorok szerepelnek a Ca mozgásában.

#### A karsztbeszivárgás fulvósav-tartalma és a karsztot fedő talajtípusok

A fenti tényezők közti összefüggést a négy legelterjedtebb aggteleki talajtípus kisminta kísérleteivel vizsgáltuk. Ezek a humusztartalom csökkenésének megfelelő sorrendben: fekete rendzina, barna rendzina, vörösayagos rendzina és vörösayag. A rendzina talajok tömör, szénsavas meszet tartalmazó kőzet alakulnak ki és a kőzet málladéka viszonylag kevés szilikátos anyagot tartalmaz. Tipikus rendzinaképző

kőzet a mészkő, de kialakulhat rendzina tömör márgán és dolomiton is. A rendzinák képződésére jellemző az erőteljes humuszosodás és a gyenge kilúgzás. Jó vízgazdálkodási tulajdonságokkal és tápanyagszolgáltató képességgel rendelkeznek. A rendzinák altípusait a talajképző kőzet tulajdonságai és a képződés körülményei alapján különböztetik meg.

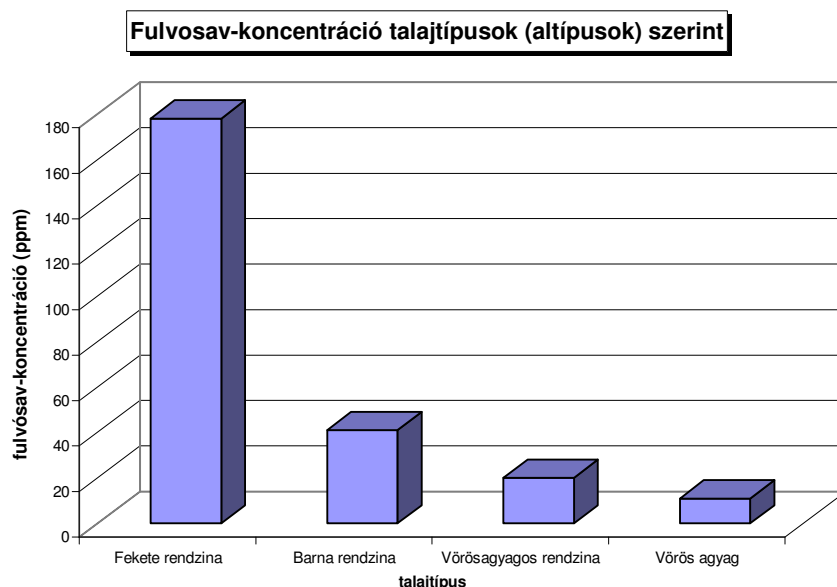
Kétféle kísérletsorozatot hajtottunk végre, amelyekben a talajoldatok képződését modelleztük. Egy üvegcsőbe töltött talajszelvényen keresztül csorgattuk a desztillált vizet, mintegy az esőzést szimulálva. Az üvegcsőben a talajszelvény magassága 7,0 cm a cső belső átmérője 4,5cm volt. Az első kísérletsorozatban a talajszelvények alá márványkockákat helyeztünk el, így az oszlopról lejövő talajoldat már a barlangba jutó karsztvíznek felel meg.

A modell-talajoldatokban talált huminanyagok túlnyomórészt fulvósavak voltak, de kis mennyiségben nagy moláris tömegű komponens is található a mintákban, ami valószínűleg huminsav.

Az általunk vizsgált négy modell talajoldat fulvósav-koncentrációit az 1. táblázat és az 5. ábra foglalja össze. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a fekete rendzina talajoldat mintegy négyszeres mennyiségű fulvósavat tartalmaz, mint a sorrendben utána következő barna rendzina talajoldat. Az ezt követő vörösayagos rendzina talajoldatban a barna rendzinához viszonyítva feleződik a fulvósav koncentráció és ugyanez a tendencia figyelhető meg a vörösayagos rendzina és a vörösayag között is. A talajoldatok fulvósav-tartalma összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy a talajféleségek biológiai aktivitása és humusztartalma a fekete rendzinától fokozatosan csökken a vörösayag felé.

1. táblázat: a talajoldatok fulvósav-koncentrációi

Modell-talajoldat	FA koncentráció/mg cm <sup>3</sup>
FR07	0,178
BR013	0,041
VR021	0,020
VA031	0,011



5. ábra: Fulvósav-koncentrációk talajtípus (altípus) szerint

### A béke-barlangi vízgyűjtőn mért beszivárgó vizek fulvósav tartalmának szezonális változásai

Részben a 2. táblázatban is bemutatott adatok alapján megállapítható volt, hogy a fulvósav koncentráció szignifikánsan csökkent a mélységgel az évszaktól függetlenül. Nyáron a csapadékvíz párolgása magas, ezért az összegyűjtött beszivárgó vízminták értékei majdnem megegyeznek az őszivel. A tavaszi

vízminták alacsony fulvósav értékei a tavaszi olvadás és esők miatti bőséges csepegővíz hígító hatásának köszönhetőek.

2. táblázat: A napi gyűjtésű vízminták térfogatai, fulvósav-koncentrációi és a napi fulvósav-transzport értékei a hozzájuk tartozó szórással együtt

		<i>Nyár</i>	<i>Ősz</i>	<i>Tél</i>	<i>Tavaszi</i>
<b>Beszivárgó víz 0,5m mélységből</b>	<i>víz-térfogat (dm<sup>3</sup>/nap)</i>	0,023	0,024	0,034	0,106
	<i>fulvósav-koncentráció (µg/cm<sup>3</sup>)</i>	69,6±3,51	85,8±6,2	65,2±5,4	54,6±2,3
	<i>fulvósav-transzport (mg/nap)</i>	1,81±0,09	2,08±0,15	2,23±0,18	5,79±0,24
<b>Beszivárgó víz 7,0m mélységből</b>	<i>víz-térfogat (dm<sup>3</sup>/nap)</i>	0,010	0,016	0,031	0,073
	<i>fulvósav-koncentráció (µg/cm<sup>3</sup>)</i>	21,1±1,08	15,7±0,35	7,14±0,58	10,5±0,8
	<i>fulvósav-transzport (mg/nap)</i>	0,21±0,01	0,25±0,01	0,22±0,02	0,77±0,06
<b>Csepegő víz</b>	<i>víz-térfogat (dm<sup>3</sup>/nap)</i>	0,244	0,165	0,090	0,703
	<i>fulvósav-koncentráció (µg/cm<sup>3</sup>)</i>	1,93±0,14	1,85±0,06	5,87±0,38	0,95±0,09
	<i>fulvósav-transzport (mg/nap)</i>	0,47±0,03	0,31±0,01	0,53±0,03	0,67±0,06