

A KARSZTKORRÓZIÓ FELTÉTELEZETT HUMINSAVAS OLDÁSFOLYAMATÁNAK VIZSGÁLATA

ZÁMBÓ LÁSZLÓ – TOMPA KÁROLY

ELTE Természettudományi Kar, Természetföldrajzi Tanszék,
1117 Budapest, Pázmány Péter sétány

Abstract: In addition to carbonate- and hydrogen-carbonate solution processes in karst-corrosion, experts (JAKUCS, L. 1971; FORD, D.-WILLIAMS, P. 1989; PAPP, S.-KUMMEL, R., 1992; BOHUN, H. 1988, etc.) presume that humic acids – a product of aerob dissolution in karst soils – play a significant role in the solution effect. Especially water-soluble fulvic acids (FA) are believed important in karst corrosion. Examiny thoroughly this so far mainly uninvestigated area it is presumed that functional parts of fulvic acids (– COOH, – OH, = CO, etc.) connect with carbonate rock ions and thus advance rock dissolution. Since these very complex fulvic acids can only be separated by acidic and alcoholic preparation, matters gained through the process lose much of their corrosion capacities. In our laboratory experiments model soil solubles' fulvic acid concentration varied between 0,01–0,18 mg/cm³ and these substances caused well-measurable karst corrosion. Field experiments in infiltrating karst waters showed an FA-concentration of 105–4 ppm. Based on the above it is highly presummable that fulvic acids of infiltrating karst waters play a significant role in the corrosion of carbonate rocks, nevertheless their importance in yet to be further investigated. It is our objective to continue these examinations in the forthcoming months.

Bevezetés

A karbonátos karsztok legsajátosabb, legjellemzőbb genetikai folyamata a karsztosodó kőzet vízben való oldódása, a karsztkorrózió. A karsztkorrózió folyamatait a kémiai oldódási reakciók szerint csoportosítják a szakkönyvek és ezek szerint általában három típusát különböztetik meg a karsztkorróziós reakcióknak.

1. Karbonátos oldás – amelynek során a karbonátos kőzet disszociált ionjai és az oldószer – a víz – disszociált ionjai között oldási egyensúly alakul ki.
2. A hidrogénkarbonátos oldás-, ahol a széndioxidot oldott víz, vagyis a szén-sav lép reakcióba a karsztosodó kőzettel és az így kialakuló, számos különböző negatív (OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}) és pozitív (H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) iont tartalmazó oldatban lép fel időleges disszociációs egyensúly.
3. Egyéb, többnyire savas vegyületek által kiváltott oldásreakciók – JAKUCS L. (1971) elvezése szerint nemkarsztos korrózió – következtében végbe-menő karbonát korrózió.

Ez utóbbi csoportba sokféle, rendszerint a karsztok talajaiban lezajló – JAKUCS L. (1971) szerint főként cserebomlásos – kémiai reakciók tartoznak, amelyek egyúttal a talaj-karsztosodó kőzet közti kölcsönhatások egyik legfontosabb folyamatát jelentik.

Az idesorolható karszkorróziós hatású vegyületek legnagyobb része a karsztos kőzeteket is többnyire fedő talajtakaróból származtatható (ZÁMBÓ L. 1986), illetve a talajok mállásfolyamatai során keletkeznek és kerül a talajon átszivárgó vízbe (ez legtöbbször csapadékvíz) és más, a vízben oldható, nem mészagresszív anyagokkal együtt alkotja a talajoldatot.

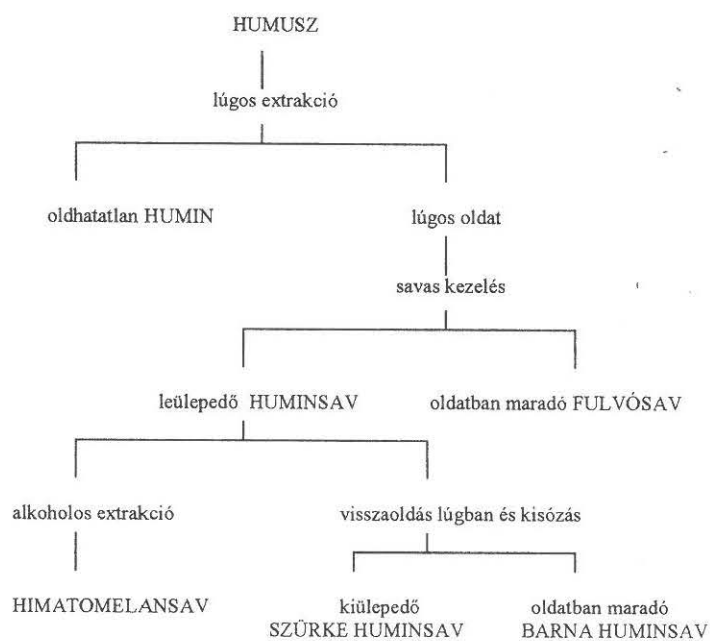
A talajoldat a beszivárgási folyamat közvetítésével részben már a talajban (pl. rendzinák mészkötőrmeléke), főleg azonban a talajtakaró alatt kerül kapcsolatba a karbonátos kőzetekkel és a fenti korróziós formák egyidejű érvényesülésével, fokozatosan telítődve karsztvízzé alakul és az oldatban szállított eredetileg szilárd halmazállapotú kőzetanyag transzportációjával a víz hidrológiai körfolyamatának egy szakaszát képezi.

A karsztkémiai kutatások a korábbiakban sok tekintetben feltárták a karbonátos és hidrogénkarbonátos korrózió részjelenségeit is, de a harmadik csoportba tartozó mészagresszív anyagok karsztkorróziós szerepének kimutatásával viszonylag kevés vizsgálat foglalkozott. Különösen feltáratlan a talajok nagy moláris tömegű, szerves, komplexképző vegyületeinek, a nagyjából mikrobiológiai életműködés során keletkező lebontás-termékeknek a karsztkorróziós folyamatban való közreműködése. A számbavehető nagyszámú vegyületek jelentős részét alkotják a humin-anyagok (humin- és fulvosavak), amelyek karsztkorróziós jelentősége jelenleg csak valószínűsíthető és mostani vizsgálatunk tárgya.

A talajok szerves alkotórészei egyszerűsítve két csoportra, huminanyagokra és nem humuszanyagokra (STEFANOVITS P. 1975) oszthatók.

A huminanyagok komplex szerkezetűek, savas jellegűek és hidrofil, 300–10 000 közti molekulatömegűek. Oldhatóságuk alapján három frakcióra: huminsavakra, fulvosavakra és huminra oszthatók. (PAPP S.–KUMMEL, R. 1992).

A talaj szervesanyag-tartalmának lúgos extrakciója után a fel nem oldódó anyagot nevezzük huminnak. A lúgos oldat átsavanyítása után az oldatban maradó anyagokat hívjuk fulvosavaknak, míg a kicsapódott vegyületek a huminsavak. A huminsavakból alkoholos extrakcióval elkülöníthető a himatomelánsav. Az alkoholban nem oldódó huminsav-frakció lúgban történő visszaoldásával és kisózásával elkülöníthetjük egymástól a kicsapódó sötét huminsavat és az oldatban maradó barna huminsavat. A huminanyagok felosztásának blokk-sémáját az 1. ábra mutatja be.



1. ábra: A huminanyagok felosztása (H. L. BOHN, 1985)
 Fig. 1: Classification of humic materials (H..L., BOHN 1985)

I. táblázat
 Table I.

A huminsavak és fulvosavak analitikai összetétele (szár az anyagra vonatkoztatva)
 Analytical composition of the humin acid and fulvic acid (refer dry matter to)

összetétel (tömeg %-ban)	huminsavak	fulvosavak
C	56,4	50,9
H	5,5	3,3
O	32,9	44,8
N	4,1	0,7
S	1,1	0,3
összetétel (funkciós csoportok szerint) (mol kg ⁻¹)	huminsavak	fulvosavak
savas csoportok	6,6	12,4
- COOH	4,5	9,1
- OH (fenolok)	2,1	3,3
- OH (alkoholok)	2,8	3,6
= CO (ketonok)	1,9	2,5
= CO (kinonok)	2,5	0,6
- OCH ₃	0,3	0,1

Fellelhetők bennük fenolos, alkoholos és savas csoportok (funkcionális csoportok), észter és éter jellegű kötések.

Kísérletek, vizsgálatok

Huminanyagok (fulvosavak) elkülönítése 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 adszorbens gyanták segítségével választják el a természetes vizekből. A vízmintákat pH=2-re savanyítás után engedik át a gyantát tartalmazó oszlopon és az adszorbeálódott fulvosavakat NaOH oldattal elválják 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.

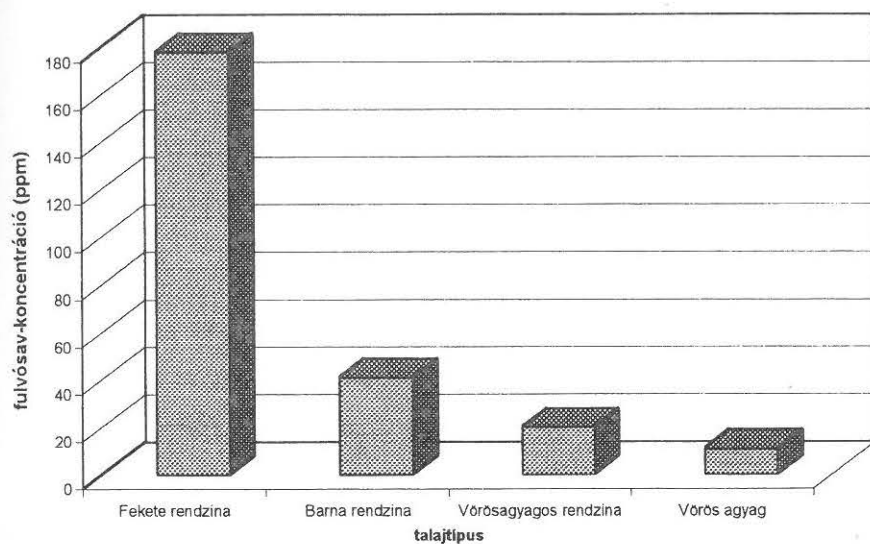
A gélkromatográfia a molekulák mérete szerinti elválasztást tesz lehetővé. Az oszloptöltetet alkotó gél szemcsékben eltérő méretű pórusok vannak. A mintában lévő, különböző méretű molekulák egy része olyan nagy, hogy egyetlen pórusba sem fér bele, a szemcséből teljesen kizáródik. Ez a frakció közvetlenül 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 gélkromatográfiában az elválasztás csak a molekulák méretén alapul.

Modell talajoldatok gélkromatográfias vizsgálata

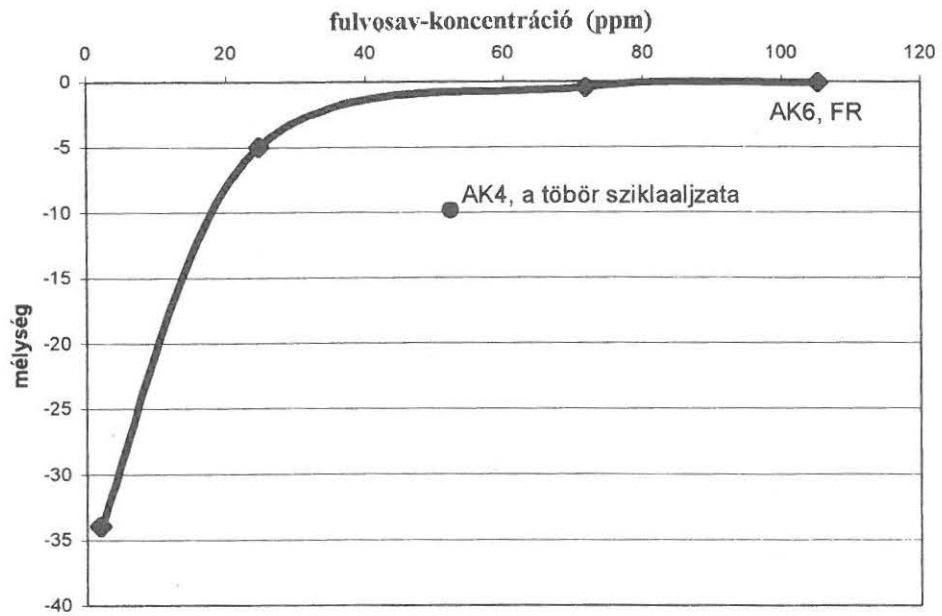
Az Aggteleki-karszt felszínén fellelhető négyféle talajt használtuk fel a modell-talajoldatok előállításához. Ezek a humusztartalom csökkenésének megfelelő sorrendben: fekete rendzina, barna rendzina, vörössanyagos rendzina és vörösgyag. A rendzina talajok tömör, szénsavas meszet tartalmazó kőzeten alakulnak ki és a kőzet málladéka viszonylag kevés szilikátos

anyagot tartalmaz. Tipikus rendzina-képző 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 tápanyag-szolgáltató képességgel rendelkeznek. A rendzinák altípusait a talajképző kőzet tulajdonságai és a képződés körülményei alapján különböztetik meg.

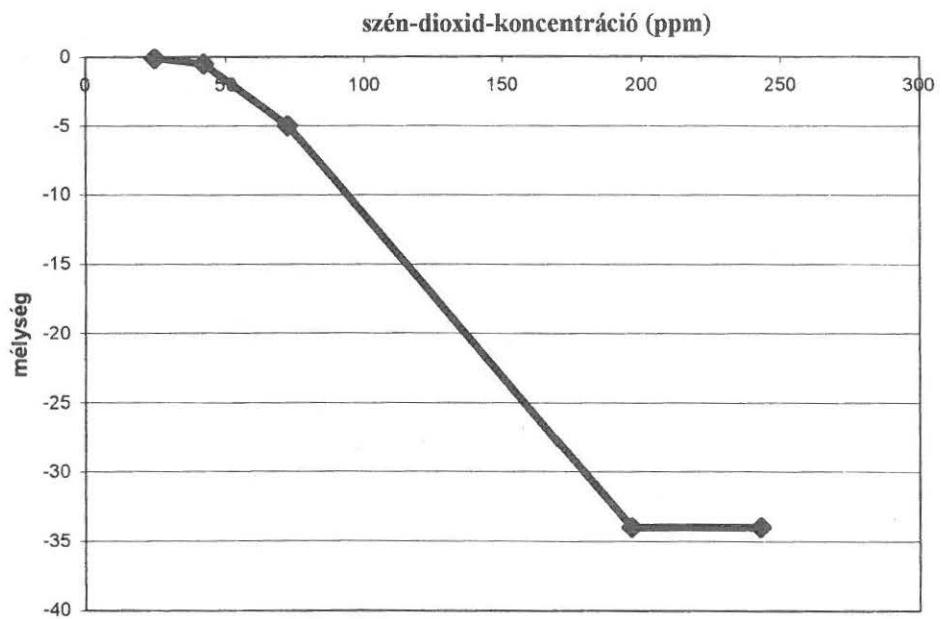
Kétféle kísérletsorozatot hajtottunk végre, amelyekben a talajoldatok képződését modelleztük. Egy üvegcsőbe töltött talajszelvényen keresztül csorgattuk a desztillált vizet, mintegy az esőzést szimulálva. Az üvegcsőben a talajszelvény magassága 7,0 cm, a cső belső átmérője 4,5 cm. Az első kísérletsorozatban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



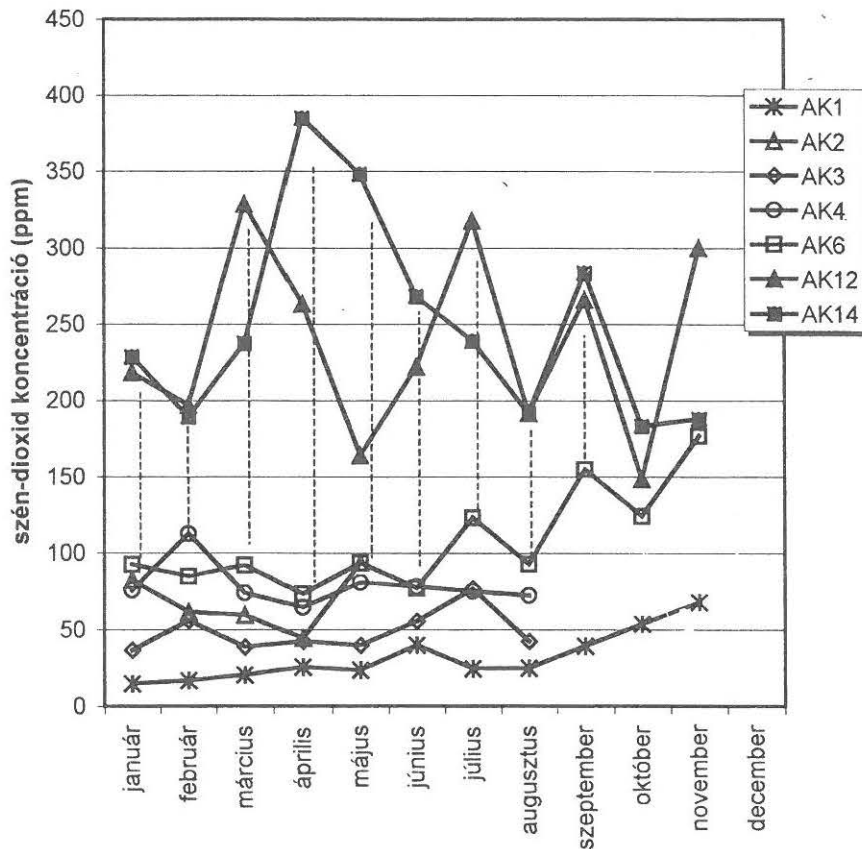
2. ábra: Fulvosav-koncentráció talajtípusok (altípusok) szerint
 Fig. 2: Fulvic acid-concentration according to soil (sub)type
 (Black Rendzina; Brown Rendzina; Redbrown Earth; Red Clay)



3a. ábra: Beszivárgó vizek fulvosav-tartalma a mélység függvényében
 Fig. 3a: Fulvic acid-content of infiltrating water according to depth



3b. ábra: Beszivárgó vizek széndioxid-tartalma a mélység függvényében
 Fig. 3b: CO₂-content of infiltrating water according to depth



4. ábra: A beszivárgó vizek teljes széndioxid-koncentrációjának szezonális változása a mélység szerint
 Fig. 4: Seasonal variation of total CO₂-content in infiltrating water according to depth

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

Az általunk vizsgált négy modell-talajoldat fulvosav-koncentrációit a 2. táblázat és a 2. ábra foglalja össze. A táblázat adataiból kitűnik, hogy a fekete rendzina talajoldat mintegy négyszeres mennyiségű fulvosavat tartalmaz, mint a sorrendben utána következő barna rendzina talajoldat. Az ezt követő vörösayagos rendzina talajoldatban a barna rendzinához viszonyítva feleződik a fulvosav koncentráció és ugyanez a tendencia figyelhető meg a vörösayagos rendzina és a vörösayag között is. A talajoldatok fulvosav

tartalma összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy a talajféleségek biológiai aktivitása és humusztartalma a fekete rendzinától fokozatosan csökken a vörösgyag felé (STEFANOVITS, P. 1992; ZÁMBÓ L. 1986).

II. táblázat
Table II.

A 2. talajoldat sorozat mintáinak fulvosav koncentrációi
Concentrations of fulvic acid of the number two soil solution

modell-talajoldat	FA koncentráció/mg · cm ³
FRO7	0,178
BRO13	0,041
VRO21	0,020
VAO31	0,011

Terepi karsztvízminták fulvosav-tartalmának vizsgálata

Az Aggteleki-karszt békebarlangi vízgyűjtőjén működő monitoring rendszer egy vertikális karsztszelvény mentén telepített mérőállomásai a felszíntől a karsztvízszintig folyamatos mintagyűjtést tesznek lehetővé a beszivárgó vizekből.

Az AK-1 az aktív talajtakaró 0,5 m-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 fulvosavak gélkromatográfiás módszerrel való meghatározásához előírt – módon végzett vízmintázás és a laboratóriumi vizsgálat a 3.a. ábra szerinti eredményeket adta. Megállapítható, hogy a fekete rendzina talajokban (AK-6, 0,2 m) felvett legmagasabb fulvosav koncentrációk a vörösgyagos rendzinák (AK-1, 0,5 m) vastagabb felhalmozódásában már kissé alacsonyabb értékkel, a málladékszónán át kb. 5 m 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 tömörkitöltő málladék és a karsztosodó kőzet határfelületén (AK-4) megfigyelt magas fulvosav koncentráció a sziklalejtő mentén alászivárgó víz keveredésével magyarázható.

A beszivárgó víz összes CO₂-tartalmának vizsgálata

A beszivárgó víz oldóképességének alakulását és a vízben oldott karbonátsók mennyiségét is jól jellemzi a víz összes CO₂-tartalma. A fenti észlelőhelyeken egyidőben mért CO₂-értékek a fulvosav koncentráció változásával ellentétes tendenciát mutatnak (3. ábra). Feltételezhető, hogy az összes CO₂-tartalomban kifejezett korróziós képesség alakulásában a fulvosavas oldóhatás is bennfoglaltatik (4. ábra), mivel az eddigi vizsgálatok szerint a fulvosav funkciós csoportjai (pl. COOH) kationokkal (pl. Ca²⁺) komplexet alkot CO₂ és H₂O keletkezése mellett. Az így fellépő CO₂ pedig további korróziós képességet jelent, tehát a fulvosav kettős oldási folyamat elindítója lehet.

Következtetések

1. A karsztbeszivárgás fulvosav koncentrációja nagymértékben függ a talaj típusától, amelyen a víz átszivárog. Amennyiben a további vizsgálatok bizonyítják a fulvosav közvetlen korróziós hatását, úgy a talajtípusok különböző morfológiai hatása is elemezhetővé válik.
2. A karsztvízben oldott fulvosav lejut a karsztvízszintig, tehát feltételezett kettős oldóhatása csak fokozatosan használódik fel, így feltételezett korróziós képessége a CO₂-nél elnyújtottabban, kiterjedtebb üregtérben érvényesülhet.
3. A fulvosavak feltételezett korróziós hatásának kimutatására a mesterségesen elválasztott fulvosav preparátumok nem alkalmasak (feltáratlan kémiai reakciók tételezhetők fel).
4. A közvetlen fulvosav-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 oldóképességétől elválasztva lehet mérni. Ezek megvalósítása azért is fontosnak látszik, mivel eddigi vizsgálataink bizonyították, hogy a huminanyagok közvetve befolyásolják a karsztkorróziót. A fulvosavak redukáló és komplexképző képessége a vas és alumínium karsztbeli mozgásában játszik szerepet (bevonatok képződése), a huminsavak pedig inkább, mint inhibitorok szerepelnek a Ca²⁺-ion mozgásában.

IRODALOM

- BOHN, H.-MC NEAL-B. O'CONNOR, G.* (1985): Talajkémia. - Budapest, Mezőgazdasági Kiadó.
- FILEP GY.-TATÁR L.* (1974): Néhány hazai talaj oldható huminsav komponensének frakcionálása gélszűrővel. - *Agrokémia és Talajtan* 23 (1-2), p. 137-147.
- FORD, D.-WILLIAMS, P.* (1989): Karstmorphology and hydrology. - London. Unwin Hyman.
- JAKUCS L.* (1971): Karsztok morfogenetikája, - Akadémiai Kiadó, Budapest.
- PAPP S.-KÜMMEL, R.*: 1992. Környezeti Kémia. Budapest, Tankönyvkiadó.
- STEFANOVICS P.* (1992): Talajtan. - Mezőgazda Kiadó, Budapest.
- ZÁMBÓ L.* (1986): A talajhatás jelentősége a karszt korróziós fejlődésében. - Kandidátusi értekezés, MTA, Budapest.