

Alfred Bögli

## A MÉSZKŐ OLDÓDÁSA

*Kivonat részletfordítás A. Bögli: Kalklösung und Karrenbildung (Mészköoldás és karrképződés) c. cikkéből. Megjelent: Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementband 2, Karstmorphologie 4 – 21. o. Fordította: Balázs Dénes. Átnézte és kiegészítő jegyzetekkel ellátta: Dr. Markó László.*

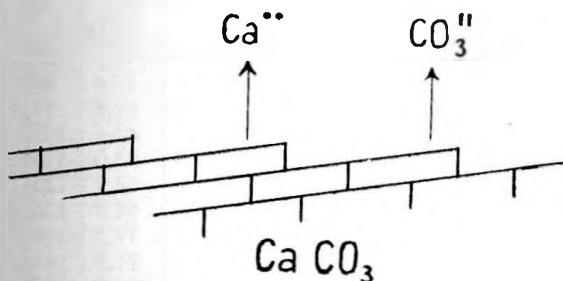
A mészkő oldódási folyamatának ismerete nagyon fontos tényező a karsztosodás menetének megértéséhez. A mészkő oldódásáról — legalább is a karsztkutatók szempontjából — ma már egységes szemlélet alakult ki. Eszerint az oldási folyamat számos egyensúlyi állapottal meghatározott ionreakció.)

A mészkő oldási folyamatában négy szakaszt különíthetünk el. Az első szakaszban a  $\text{CaCO}_3$  egy része oldatba megy át. A második és harmadik szakaszban reagál a vízben oldott ún. primer  $\text{CO}_2$  mennyiség, míg a negyedik szakaszban megindul a levegő  $\text{CO}_2$ -jének diffundálása a vízbe. Mindegyik szakasz reakció sorozatot idéz elő, amely az előző szakaszokhoz kapcsolódik.

### Első szakasz

Az első szakaszban a mészkő közvetlenül a vízben oldódik, azaz a vízben levő szénsav részvétele nélkül. Az oldott mennyiségek oldási egyensúlyra törekszenek, melyet a  $K_1$  oldhatósági szorzat határoz meg:

- $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{--}$
- $(\text{Ca}^{++}) \cdot (\text{CO}_3^{--}) = K_1$



1. Szigorúan véve ez a később ismertetendő „negyedik szakaszra” tehát a levegőben levő  $\text{CO}_2$  oldódására nem áll, mert ebben a folyamatban ionok nem vesznek részt. Ritkán nevezzük ionreakciónak, továbbá a  $\text{CaCO}_3$  oldódását vízben még akkor is, ha ennek során  $\text{Ca}^{++}$  és  $\text{CO}_3^{--}$  ionok képződnek. (M. L.)

2. Ennek a folyamatnak, mint minden szilárd anyag oldódásának sebességét, elsősorban a diffúzió sebessége szabja meg, melyel

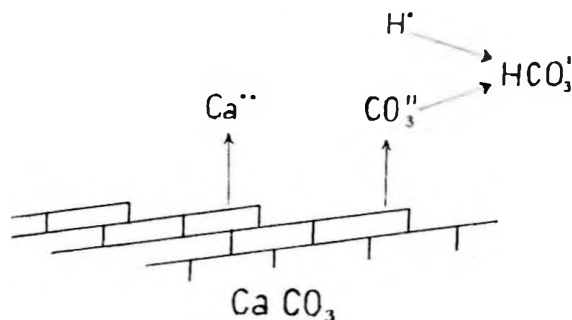
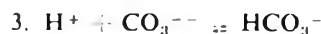
A  $8,7^\circ\text{C}$ -ű víz egyensúlyi állapotban 10 mg oldott meszet tartalmaz,  $16^\circ\text{C}$ -nál ez a mennyiség 13,1 mg-ra növekszik és  $25^\circ\text{C}$ -nál pedig 14,3 mg-ra (Schlösing, O. Lchmann-tól idézve).

Az első szakasz, mint ionreakció, nagyon gyorsan folyik le. A természetben végzett vizsgálatoknál sohasem sikerült 1 l vízben 13 mg-nál kevesebb oldott meszet találni, pedig néha néhány centiméternyi futás után vettek már mintát a karron lecsurgó csapadékvizből. <sup>2)</sup>

### Második szakasz

A második, valamint a harmadik szakaszban bekövetkezik az oldott  $\text{CO}_2$  reakciója. (Előljáróban megjegyzendő Thiel és Strohecker nyomán, hogy  $4^\circ\text{C}$ -ű vízben a  $\text{CO}_2$  0,7 %-a jelentkezik szénsvként, a fennmaradó 99,3 % csak fizikailag van oldva).

A második fázisban a szénsv  $\text{H}^+$ -ionja asszociálódik az első fázis  $\text{CO}_3^{--}$  ionjával.



Ez a reverzibilis reakció erősen a hidrogénkarbonát képződés javára tolódik el, amint azt a szénsv második disszociációs állandója mutatja.

$$4. K_2 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{CO}_3^{--})}{\text{HCO}_3^-} = 2,7 \cdot 10^{-10} (18^\circ\text{C}-nál)$$

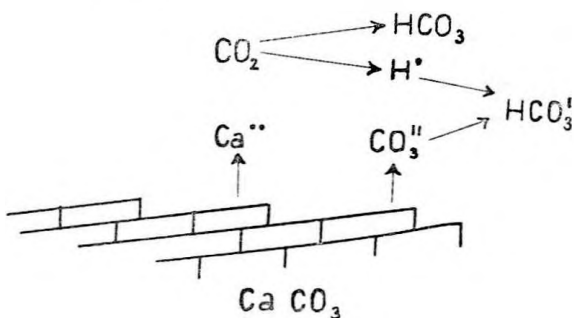
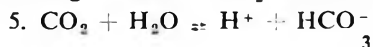
A két ion asszociációja által az oldási egyensúlyból a  $\text{CO}_3^{--}$  kiesik, ennek következtében újabb

a szilárd fázis felülete közelében elhelyezkedő telített folyadék-rétegből az oldott molekulák vagy ionok a távolabbi folyadék-rétegekbe tudnak jutni. Mint ilyen, természetesen erősen függ a keveredéstől, a felületen végigfolyó folyadékfilm vastagságától stb. A mérési eredmények nem az oldódás nagy sebességét bizonyítják, hanem azt, hogy a mérési körülmények között (valószínűleg a mészkő felületén vékony rétegben lecsurgó vízből vettek mintát) a diffúzió gyors volt. (M.L.)

mészkioldódásnak kell bekövetkeznie, hogy a  $K_1$  egyensúlyi érték helyreálljon.

### Harmadik szakasz

De nemcsak a  $K_1$  egyensúlyi állapot bomlott meg, hanem a vízben kémiai és fizikailag oldott  $\text{CO}_2$  közti egyensúly is. A 3. szakaszban megindul a fizikailag oldott  $\text{CO}_2$  átalakulása szénsavvá.



Ez egy reakciósorozat megindulásának kezdete, amely végeredményben újabb mézsmennyiség feloldásához vezet.

A harmadik és negyedik szakaszban feloldódó mézsmennyiségét a víz eredeti  $\text{CO}_2$  tartalma határozza meg. Ez a levegőben levő  $\text{CO}_2$  parciális nyomásával lineáris összefüggésben van, természetesen azonos hőmérsékletet feltételezve. A vízben oldott  $\text{CO}_2$  mennyisége közvetlenül arányos liter-súlyával (1,964 g), parciális nyomásával ( $p$ ) atmoszférában kifejezve és egy hőmérséklettől függő A. faktorral, amelyet Trombe szavaival „kicszerelődési faktornak” (facteur d'échange) nevezhetünk.

$$6. \text{CO}_2 \text{ oldva g-okban} = \text{A.p. } 1.964^3$$

### 1. táblázat

A „kicszerelődési faktorok” értéke különböző hőmérséklet mellett

C°	0	5	10	15	17	20	25	30
A	1,713	1,424	1,194	1,019	0,958	0,878	0,765	0,665

Ebből a táblázatból ki lehet számítani azt a  $\text{CO}_2$  mennyiséget, amely egy meghatározott parciális nyomáson, de különböző hőmérséklet mellett a vízben oldódik.

3. A kémiai szakirodalomban az „A” együtthatót általában „k”-val jelölik és oldhatósági koefficiensnek (együtthatónak) nevezik. Az egyenlet lényegében Henry törvényét fejezi ki (M. L.).

4. Ez az egyenlet lényegében azt fejezi ki, hogy zárt rendszerben 8 mg  $\text{CO}_2$ /l akant az oldott  $\text{CO}_2$  gyakorlatilag teljesen elhasználódik a mézskő oldására, „egyensúlyi széndioxid” nem marad vissza (M. L.).

5. 8 mg  $\text{CO}_2$ /l felett a 3. táblázat adatait használhatjuk. (M. L.)

### 2. táblázat

„p” a levegőben (átm.)	0 C°	10 C°	17 C°	25 C°	30 C°
0,0001	0,34	0,28	0,19	0,15	0,13
0,0003	1,01	0,70	0,56	0,45	0,39
0,001	3,36	2,34	1,88	1,49	1,31
0,0025	8,40	5,85	4,70	3,73	3,28
0,005	16,8	11,7	9,4	7,46	6,56
0,0075	25,2	17,6	14,1	11,2	9,8
0,01	33,6	23,5	18,8	14,9	13,1
0,05	168	117	94	74,6	65,3
0,1	336	235	188	149	131

A szabad levegőben 0,0003 atm. átlagos parciális nyomás mellett 0 C°-on 1,01 mg/l, 25 C°-nál pedig csak 0,45 mg/l  $\text{CO}_2$  oldódik. A gyakorlatban ezek az értékek – különösen a talaj közelében – gyakran magasabbak. H. Lehmann Kubában 22 C°-on 2,5 mg/l  $\text{CO}_2$ -t talált, míg A. Bögli az Alpokban 5 C° mellett 2,2 – 2,6 mg/l értékeket mért. A különböző hófajtákban mozgó olvadékvíz 1,32 – 3,63 mg/l  $\text{CO}_2$ -t tartalmazott.

A 2. sz. táblázat segítségével kiszámítható a csapadékvíz eredeti  $\text{CO}_2$  tartalma által feloldódó mézsmennyiség, amennyiben a  $\text{CO}_2$  a 8 mg/l-t nem haladja meg:

$$7. \text{CaCO}_3 \text{ mg/l} = \frac{100}{4} \cdot \text{CO}_2 \text{ mg/l. } ^4$$

Ha a  $\text{CO}_2$  tartalom meghaladja a 8 mg/l-t, akkor figyelembe kell venni az un. egyensúlyi  $\text{CO}_2$ -t (zugehörige Kohlensäure) is, amelynek a természetben előforduló értéke extrém esetben az eredeti  $\text{CO}_2$  tartalom 50 %-át is elérheti. <sup>5)</sup>

### 3. táblázat

A víz primér szénsavtartalma által 17 C°-on feloldható mézsmennyiség (adatok mg/l-ben) <sup>6)</sup>

C	CaCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
0,2	0,45	4	9,1	13,2	29,5	36,4	80
0,4	0,91	4,5	10,2	14,2	31,8	41,8	91
0,6	1,36	5	11,4	15,3	34,1	47,4	102
0,8	1,82	6	13,6	16,3	36,4	53,0	114
1,0	2,27	7	15,9	17,4	38,6	58,9	125
1,5	3,40	8	18,2	18,4	40,9	64,8	136
2,0	4,55	9,1	20,5	19,5	43,2	77,5	159
2,5	5,7	10,1	22,7	20,5	45,5	91,5	181
3	6,8	11,1	23,0	25,8	57	107,2	205
3,5	7,9	12,1	27,3	31,0	68	125	227
						145	250

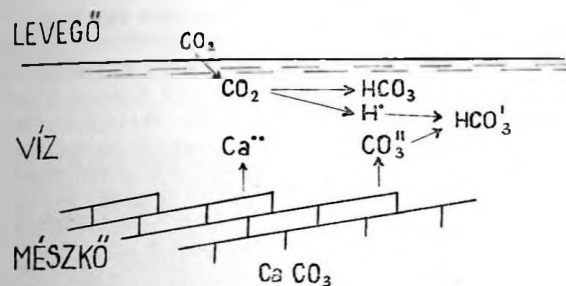
6. Az adatok zárt rendszerre vonatkoznak, ahol tehát a levegőből nincs  $\text{CO}_2$  utánpótlás. (M. L.)

A 2. és 3. táblázatból látható, hogy 17 °C mellett a szabad levegőben található 20-szor nagyobb CO<sub>2</sub> parciális nyomásra van szükség ugyanolyan mennyiségű mészkő oldásához, mint amennyi elsődlegesen az első szakaszban oldatba megy.

A reakció gyorsasága és ezáltal a három szakasz egy másodperc alatti anyagforgalma nagy. A reakció sebessége a hőmérséklet emelkedése esetén fokozódik. Feitknecht szerint a 10 °C-os hőmérséklet-növekedés a reakció sebességét vizes oldatban a duplájára növeli. Ez az érték vitaalapként elfogadható, amiből az következik, hogy a trópusi oldási sebesség kb. négyszerese az alpesi vagy arktikus oldási folyamatnak. Ezt a megállapítást mind az eddigi mérési eredmények, mind a felszíni karsztos formakincs alátámasztja.

### Negyedik szakasz

Az oldás negyedik fázisa akkor jut szerephez, amikor a másik három már befejeződött, de ettől a pillanattól kezdve irányítja a folyamatot. A levegő CO<sub>2</sub>-ja – a vízzel való egyensúlyhiány maximuma kezdetén – az oldatba diffundál és az előzőekben már ismertetett reakciósorozatot váltja ki.



Az oldás negyedik szakaszában számos egyensúlyi feltétel uralkodik. A legfontosabb a diffúziós egyensúly, amelyet a 6. képlet fejez ki. Ettől függ az összes többi. A CO<sub>2</sub> mindaddig diffundál a vízbe, amíg az – ennek segítségével – még oldani képes. Végül bekövetkezik az egyensúlyi állapot az oldott és oldatlan mészkő között, melyet az oldhatósági szorzat (K<sub>1</sub>) határoz meg (2). Az összes közbenső reakciókat a reverzibilis egyensúlyi feltételek szabályozzák.

A negyedik szakaszban a mészkő oldódását a diffúziós sebesség határozza meg. Ez nagyon kicsi, így pl. Frear és Johnston szerint több nap szükséges ahhoz, hogy a CO<sub>2</sub> koncentráció egyensúlya helyreálljon. Más szerzők kisebb értékeket adnak meg. Saját vizsgálatai szerint (Bögli) az egyensúlyi állapot eléréséhez legkevesebb 24 órára van szükség, esetleg többre. Csepegő vizeknél vagy vékony vízrétegeknek a kicserélődési idő jelentősen lerövidül. Hőmérsékletnövelés esetén a diffúzió tekintélyes gyorsulása figyelhető meg, azaz az egyensúlyi állapot hamarabb bekövetkezik. (7)

A másodperc alatti anyagforgalom és ezzel együtt az oldási intenzitás már a negyedik szakasz kezdetén igen alacsony és tovább csökken. Az első három szakasz bármelyikében több nagyságrenddel nagyobb a másodperc alatti anyagforgalom, mint a negyedikben.

A karsztkémiailag oldási folyamatok fentvázolt menete – a magasabb hőmérséklet következtében – a trópusokon nagyobb sebességgel zajlik le és ez alakítja ki a trópusi karsztok sajátos arculatát.

7. A CO<sub>2</sub> diffúzió kis sebessége a magyarázata annak a közismert ténynek is, hogy a karsztban uralkodó nagy CO<sub>2</sub> parciális nyomás mellett képződő nagyon kemény x-karsztvíz a szabad levegőre érve sokáig megtartja nagy mésztartalmát, bár erősen túltelített oldat. (M. L.)

