

KALCIUMKARBONÁT ÉS MAGNÉZIUMKARBONÁT ELEGYEK OLDHATÓSÁGA VÍZBEN SZÉNDIOXID JELENLÉTÉBEN

A karsztosodás és barlangképződés szempontjából döntő tényező a mészkő és dolomit oldódása szénsavas vízben. A folyamatot jellemző reakcióegyenleten és néhány minőségi összefüggésen kívül azonban általában nagyon keveset tudunk az oldódást irányító törvényszerűségekről.

A korróziós karsztbarlangképződés szempontjából a legfontosabb az oldhatóság és a széndioxid parciális nyomás közötti összefüggések tisztázása. Igyekeztem ezért egyrészt összegyűjteni az irodalomban erre vonatkozólag található mérési adatokat, másrészt levezetni néhány összefüggést a telített oldatok kalcium és magnézium ion tartalma és a CO₂ koncentráció között.

Az 1. táblázatban állítottam össze W. D. Kline mérési eredményeit (1), aki kalciumkarbonát és magnéziumkarbonát oldhatóságát

vizsgálta az oldat felett uralkodó széndioxid parciális nyomás függvényében. Az idézett irodalom még számos szerző adatait is közli, megítélésem szerint azonban azok kevésbé megbízhatóak és így nem foglalkoztam velük.

Dolomit oldhatóságára vonatkozóan megbízható adatot az irodalomban nem találtam, az elszórtan található pontatlan eredmények erősen különböznek egymástól. A mészkő és a dolomit oldhatósága között valószínűleg nincs lényeges különbség, többet azonban erről a kérdéssel egyelőre határozottan nem állíthatunk.

Az 1. táblázat adataiból két következtetést lehet levonni. Az egyik közismert és amellet a karsztosodás szempontjából nincs gyakorlati jelentősége: ez a magnéziumkarbonátnak a kalciumkarbonáthoz viszonyítva nagyságrendileg jobb oldhatósága.

1. táblázat

Kalciumhidrogénkarbonáttal és magnéziumhidrogénkarbonáttal telített oldatok kalcium és magnéziumtartalma a széndioxid parciális nyomás függvényében

CO ₂ parciális nyomás, atm.	735 Hg mm össznyomás esetén a gáz CO ₂ tartalma %	Mg ⁺⁺ tartalom		Ca ⁺⁺ tartalom	
		mg mol/ 1000 g H ₂ O	mg/liter	mg mol/ 1000 g H ₂ O	mg/liter
0,00031	0,032	0,52	20,8	10,13	246
0,00038	0,039	0,56	22,4	13,55	330
0,00093	0,096	0,76	30,4	16,24	395
0,00334	0,345	1,17	46,7	22,10	536
0,00690	0,71	1,51	61,4	25,07	610
0,0160	1,65	2,01	80,3	31,27	760
0,0432	4,46	2,87	114,5	46,01	1120
0,1116	100	8,91	356	213,5	5180

A másik, ami már érdekesebb az, hogy az oldhatóság a CO₂ parciális nyomástól, vagy az oldat felett elhelyezkedő gáz CO₂ tartalmától aránylag kis mértékben függ. A két szélső mérésnél a CO₂ tartalmak aránya 1:3000, a Ca⁺⁺ koncentrációké pedig csak 1:17.

Ez összhangban van az Ernst Lajos által bevezetett egyenlettel, mely szerint az oldat

Ca⁺⁺ koncentrációja a CO₂ parciális nyomás köbgyökével arányos (2):

$$[Ca^{++}] \cdot K_m \cdot \sqrt{[CO_2]} = K_m \cdot \sqrt{P_{CO_2}} \quad (1)$$

Az összefüggésbe behelyettesítve az 1. táblázat adatait, K_m jó közelítéssel állandó-

nak adódik, értéke a tág méréshatások ellenére csak 7,7 és 9,0 között ingadozik. Ez bizonyítja mind a mérési eredmények megbízhatóságát, mind az összefüggés helyességét.

Hasonló, de bonyolultabb összefüggés érvényes a Mg^{++} koncentrációjára, mert a $MgCO_3$ jobb oldhatósága miatt szénsavmentes vízben való oldhatóságát nem hanyagolhatjuk el. Ezzel azonban, kis gyakorlati jelentősége miatt nem foglalkozom.

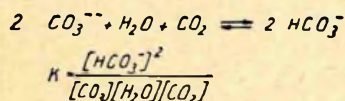
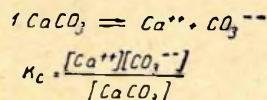
Érdekes eredményre jutunk akkor, ha azt vizsgáljuk, hogy miként változik az oldatok Ca^{++} és Mg^{++} tartalma a kettő együttes jelenléte esetén. Ilyenkor két esetet kell megkülönböztetnünk:

a) A szilárd fázis $CaCO_3$ és csak az oldat tartalmaz magnézium ionokat.

b) A szilárd fázis dolomit ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) és az oldat kalcium:magnézium molaránya nagyobb, mint 1:1, tehát fölös kalcium ionokat tartalmaz.

Az „a” esettel állunk szemben akkor, amikor a karsztvíz kis magnézium tartalmú mészkőből egyaránt kiold kalcium és magnézium ionokat. Ez igen gyakori, éppen ezért az oldódásnak ilyenkor érvényes törvényszerűségeivel már Gánti T. is foglalkozott (3), következtetései azonban nem minden vonatkoztatásban helytállóak. A „b” eset kevés mészkövet tartalmazó dolomitoknál állhat fenn, a gyakorlatban kevésbé fontos. Targyalása azonban lényeges abból a szempontból, hogy megállapíthassuk, milyen mértékű Mg^{++} dúsulás léphet fel a karsztvízben magnézium tartalmú mészkövek karsztosodása közben (3).

Az „a” esetben két egyensúly áll fenn:



Az oldat $Ca^{++} + Mg^{++}$ tartalma, ha ezek csak karbonát és hidrogénkarbonát alakjában vannak jelen,

$$[Ca^{++}] + [Mg^{++}] = [CO_3^{--}] + 1/2 [HCO_3^-]$$

Bevezetve a

$$\frac{[Ca^{++}]}{[Ca^{++}] + [Mg^{++}]} = H$$

jelölést kapjuk, hogy

$$\frac{[Ca^{++}]}{H} = \frac{K_c [CaCO_3]}{[Ca^{++}]} + \frac{1}{2} \sqrt{K [H_2O][CO_2]} \frac{K_c [CaCO_3]}{[Ca^{++}]}$$

átrendezve

$$\frac{[Ca^{++}]^2 - HK_c [CaCO_3]}{H \sqrt{[Ca^{++}]}} = \frac{1}{2} \sqrt{K K_c [H_2O][CO_2][CaCO_3]}$$

mivel $[H_2O]$ és $[CaCO_3]$ állandó, bevezetjük a jelölést.

$$\sqrt{\frac{1}{4} K K_c [H_2O][CaCO_3]} = K_m$$

Ha $HK_c [CaCO_3]$ sokkal kisebb, mint $[Ca^{++}]$, ami a kalciumkarbonát szénsavmentes vízben való rossz oldhatósága miatt bizonyára fennáll,

$$[Ca^{++}] = HK_m \sqrt{\frac{P_{CO_2}}{H}} \quad (II a)$$

továbbá

$$[Mg^{++}] = (1-H) K_m \sqrt{\frac{P_{CO_2}}{H}} \quad (II b)$$

és

$$[Ca^{++}] + [Mg^{++}] = K_m \sqrt{\frac{P_{CO_2}}{H}} \quad (II)$$

Mivel Ca^{++} és Mg^{++} együttes oldódása esetén H kisebb mint 1, azonos CO_2 parciális nyomás esetén együttesen több kalcium és magnéziumkarbonát oldódik, mint $CaCO_3$ egymagában. Az összefüggés természetesen molokra (sőt szigorúan véve aktivitásokra) és nem súlyra vonatkozik.

Látható tehát, hogy valóban létezik a Gánti-féle „másodlagos oldódás”, de nem úgy, hogyan azt eredetileg megfogalmazta (2). A $Mg^{++} + Ca^{++}$ mennyisége az oldat Mg^{++} tartalmának növekedésével ugyanis nem marad állandó, hanem kissé növekszik és ezen felismerésből kiindulva talán érdemes volna a másodlagos oldás barlangképző szerepét még egyszer felülvizsgálni.

Ezen koncentráció-növekedés viszonylagos mértékére a 2. táblázatban összefoglalt adatok nyújtanak felvilágosítást.

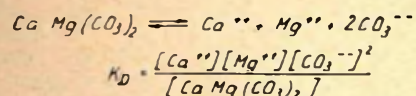
2. táblázat

Telített oldatok Ca^{++} és Mg^{++} tartalma különböző $Ca^{++}/Ca^{++} + Mg^{++}$ hányadosoknál, állandó CO_2 parciális nyomáson. Szilárd fázis $CaCO_3$ K_m és $P_{CO_2} = 1$

$\frac{[Ca^{**}]}{[Ca^{**}] + [Mg^{**}]}$	$[Ca^{**}] + [Mg^{**}]$	$[Ca^{**}]$	$[Mg^{**}]$
1	1,00	1,00	0
0,9	1,035	0,931	0,104
0,667	1,145	0,762	0,383
0,5	1,26	0,63	0,63

A (II) összefüggések csak addig a H értékig érvényesek, míg a Mg^{++} koncentráció növekedése folytán dolomit kezd kiválni az oldatból. Ennek értékét nem ismerjük, ettől kezdve azonban a kalcium és magnézium ion együttes mennyisége ismét csökken egészen addig, amíg el nem érjük a tiszta dolomit oldhatóságát. Ez már a „b” eset, melyre az összefüggések az eddigiekkel teljesen hasonló módon vezethetők le. Részletekre itt nem térek ki, csak a végeredményeket adom meg.

Dolomit esetében az 1. egyensúly helyett az alábbi érvényes:



3. táblázat

Telített oldatok Ca^{++} és Mg^{++} tartalma különböző $Ca^{++}/Ca^{++} + Mg^{++}$ hányadosoknál, állandó CO_2 parciális nyomáson. Szilárd fázis dolomit. K_d és $P_{CO_2} = 1$.

$\frac{[Ca^{**}]}{[Ca^{**}] + [Mg^{**}]}$	$[Ca^{**}] + [Mg^{**}]$	$[Ca^{**}]$	$[Mg^{**}]$
0,1	1,49	0,149	1,34
0,333	1,29	0,43	0,86
0,5	1,26	0,63	0,63
0,667	1,29	0,86	0,43
0,9	1,49	1,34	0,149

Különbö az összefüggések hasonlóak. Ha bevezetjük, hogy

$$K_d = \sqrt[3]{K \sqrt{K_D} [H_2O] \sqrt{[Ca Mg (CO_3)_2]}}$$

az alábbi összefüggéseket kapjuk:

$$[Ca^{**}] + [Mg^{**}] = \sqrt{\frac{1}{H(1-H)}} K_d \sqrt[3]{P_{CO_2}} \quad (III)$$

és

$$[Ca^{**}] = H \sqrt{\frac{1}{H(1-H)}} K_d \sqrt[3]{P_{CO_2}} \quad (IV/a)$$

$$[Mg^{**}] = (1-H) \sqrt{\frac{1}{H(1-H)}} K_d \sqrt[3]{P_{CO_2}} \quad (IV/b)$$

Az oldhatóság tehát itt is a széndioxid parciális nyomás köbgyökével arányos. A $Ca^{++}/Ca^{++} + Mg^{++}$ hányados befolyása ebben az esetben olyan, hogy a legkisebb az oldhatóság az 1:1 = $Ca^{++}:Mg^{++}$ arány esetén és mind Ca^{++} , mind pedig Mg^{++} felesleg esetén nő. Számszerű értékeket a 3. táblázat tartalmaz.

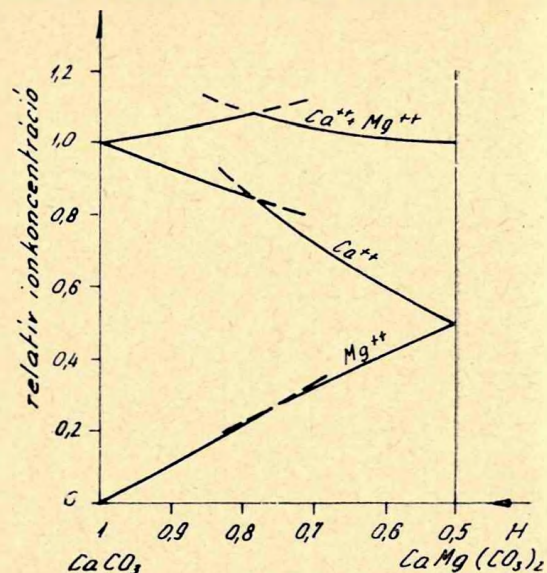
A számok természetesen sem itt, sem a 2. táblázatnál nem jeleznek abszolút értékeket, hanem csupán a relatív koncentráció viszo-

nyokat tükrözik vissza, hiszen mindkét esetben abból indultunk ki, hogy a (II) és (III) egyenletben szereplő K_m és K_d állandók, továbbá a széndioxid parciális nyomás is egy-
sége. Nincs tehát jelentősége annak, hogy a 2. táblázatban a tiszta mészkő oldhatósága 1, a 3. táblázatban a dolomit oldhatósága pedig

1,26, mivel ezek csak a $\sqrt[3]{1}$ és a $\sqrt[3]{4}$ szám-
szerű értékei. Az abszolút oldhatóságokat csak a (II) egyenletek érvényességi területén tudjuk kiszámítani, tehát amikor a szilárd fázis kalciumkarbonát, az 1. táblázat adatainak behelyettesítésével. A (III) egyenleteket egyelőre nem tudjuk megoldani a dolomitra vonatkozó oldhatósági adat már említett hiánya miatt.

A szemléletesség kedvéért azonban az 1. ábrán feltüntettem a telített kalcium és magnéziumhidrogénkarbonát oldatok Ca^{++} és Mg^{++} tartalmát konstans CO_2 parciális nyomáson a $Ca^{++}/Ca^{++} + Mg^{++}$ hányados függvényében azzal a feltételezéssel, hogy a dolomit és mészkő oldhatósága azonos. Látható, hogy a $Ca^{++} + Mg^{++}$ összmenyisége tiszta mészkő és dolomit esetén a legkisebb. A maximum helyén, ahol az adatok a (II) és (III) egyenleteket egyaránt kielégítik, szilárd fázisként dolomit és mészkő egymás mellett van jelen. Az ehhez tartozó $Ca^{++}/Ca^{++} + Mg^{++}$ hányados értéke a tiszta dolomit

és mészkő oldhatóságának arányától függ, az 1. ábrán kapott érték ennek hiányában szám-
szerűen természetesen nem helyes.



1. ábra

IRODALOM

1. A. Seidell: Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, New-York, 1940. p. 267, 551.
2. Ernst Lajos: A karsztvizek telítettségéről. Karszt- és Barlangkutató 1961. p. 21.
3. Gánti Tibor: A barlangok keletkezésének kémiai vonatkozásai. Hidr. Közl. 1957.

Die Lösbarkeit der Kalziumcarbonat- und
Magnesiumcarbonat-Gemenge in Wasser,
in Anwesenheit von Kohlendioxyd

Von dr. Markó László

Im Falle der gemeinsamen Anwesenheit von Kalzium und Magnesium-Ionen ist die Gesamtlösbarkeit die grösste bei den $Ca^{++} : Mg^{++}$ Verhältniss, in dem in der gesättigten Lösung hartes Kalziumcarbonat und Dolomit gleichzeitig in Gleichgewicht ist. Von diesen $Ca^{++} : Mg^{++}$ Verhältnissen abweichend ist die Lösbarkeit kleiner, und in extremen Fällen erreicht sie die reine Kalziumcarbonat, oder die reine Dolomit-Lösung. Die abgeleiteten Zusammenhänge bringen die „sekundäre-Lösung“ in neues Licht.

Растворимость в воде осадков карбоната
кальция и карбоната магния в присутствии
двуокси углерода

Д-р Марко Ласло

В случае присутствия ионов кальция и магния вместе, самая большая полная растворимость наблюдается при той пропорции $Ca^{++} : Mg^{++}$, при которой твердый карбонат кальция и доломит путем насыщенного раствора находятся в равновесии. Отклоняясь от этого, при пропорциях $Ca^{++} : Mg^{++}$ — растворимость меньше и в крайнем случае достигает растворимость чистого карбоната кальция или чистого доломита. Указанные взаимозависимости по-новому освещают процесс „вторичного растворения“.