Kémia – barlangkutatóknak

MKBT Barlangi Kutatásvezetői tanfolyam - 2004

Írta: Dr. Nyerges Miklós

(email:mnyerges@mail.bme.hu)

Előszó

Az alábbi oldalakon röviden megpróbáltam összefoglalni azokat az alapvető kémiai jellegű tájékozottságot kölcsönző ismereteket, melyekkel egy barlangi kutatásvezető tevékenység folytán kapcsolatba kerülhet. Az összefoglaló készítése során igyekeztem az egyszerűségre törekedni, ami lehet, hogy egy-egy terület szakemberei számára pongyolaságnak tűnik, ugyanakkor feltételeztem az olvasóról, hogy többé – kevésbé tisztában van a középfokú oktatási intézményben a fizika és kémia órákon elhangzottakkal. Mivel ez az első ilyen jellegű tananyag, amely barlangkutatók számára készült valószínűleg számos hiányossággal is rendelkezik, melyeknek orvoslásra érdekében szívesen veszem az építő jellegű kritikai hozzászólásokat.

Az első nagyobb fejezetben a számunkra érdekes üledékes kőzetek keletkezését és tulajdonságait próbáltam összefoglalni, míg a következő részben a mészkövekben lezajló karsztos folyamatok kémiai vonatkozásait ismertetem. Végül szó esik a karsztvizek vizsgálatára alkalmas analitikai módszerek elvéről, de csak éppen annyira hogy az egyes elemzési módszerek határaival tisztában legyünk. A gyakorlatban történő végrehajtás szakemberek segítsége nélkül elképzelhetetlen, ezért a „konyhakész receptek” ismertetésétől eltekintettem. Végül de nem utolsósorban szó esik a barlangászok által leggyakrabban használt vegyszer a karbid tulajdonságairól.

Sajnos nem maradt időm olyan fontos kérdések taglalására, mint a barlangi ásványok keletkezése és tulajdonságai, a barlangi légtér összetevőinek sajátosságai (elsősorban a radon), vagy az akkumlátorok működése, vagy éppen a piezoelektromosság mibenléte.

Az üledékes kőzetek keletkezése és tulajdonságaik

Az üledékes kőzetek egyik lehetséges osztályozási módja azokat a fizikai, vegyi vagy biológiai tényezőket veszi alapul, melyek az üledék felhalmozódásához vezetnek. Ily módon az üledékes kőzetek három nagyobb csoportját lehet megkülönböztetni: azaz (a) mechanikai (vagy törmelékes) (b) vegyi és (c) biogén eredetű üledékes kőzetekről beszélhetünk. Természetesen az üledékes kőzeteket csoportosíthatjuk más szempontok szerint is, mint például az üledékképződés helye, vagy környezete szerint.

A mechanikai (vagy törmelékes) üledékes kőzetek esetében az egykori üledék anyaga mechanikai szállítással kerül az üledékképződés helyszínére – ilyenkor kémiai változás nem történik. Ilyenek például a folyók által szállított, vagy a tenger fenekén lerakódott kavics, homok és agyag, vagy a szélfújta homok és por, melyek a lerakódás után törmelékes üledékes kőzetté válhatnak.
A **vegyi üledékes kőzetek** anyaga oldatban érkezik a lerakódás helyére, és az oldatból való kiválását a fiziko-kémiai feltételek megváltozásának köszönheti.
A **biogén üledékes kőzetek** vagy a szervezetek szerves anyagának (pl. kőszén, kőolaj), vagy szervetlen anyagú vázrészeinek felhalmozódásából keletkeznek.
A számunkra legfontosabb kőzet – a mészkő – keletkezését tekintve ez utóbbi két kategória nem választható el egymástól élesen az élőlények tulajdonképpen „csak” helyettesítik a körülmények változását, pontosabban szólva, ők önmagukban teremtik meg a mészkiválás feltételeit. Régi üledékekben sokszor alig lehet teljesen biztosan megállapítani, hogy milyen módon ment végbe a kőzet kiválása. Igen sokszor a két folyamat együttesen termeli a kémiai üledéket, s ilyenkor még a mai üledékekben is sokszor lehetetlen pontosan felismerni, hogy melyik folyamatnak volt nagyobb szerepe a kőzet képződésében. Sokszor nincs éles határ a törmelékes és a kémiai üledékes kőzet között. Sok törmelékes kőzetben vannak olyan elegyrészek, melyek vízből váltak ki pl. a homokkövek kötőanyaga és a kémiai üledékes kőzetek is gyakran tartalmaznak alárendelten leülepedett lebegő hordalékot vagy esetleg durvább törmeléket is. Elég csak a mészkő a barlangkutatók életét oly gyakran megkeserítő agyagtartalmára gondolnunk.
Tisztán vegyi eredetű üledékes kőzetek - melyeket összefoglaló néven **evaporitoknak** nevezzünk lagúnákban keletkeznek. Lagúnáknak nevezzük azokat az öblöket, melyek csak keskeny szoroson érintkeznek a nyílt tengerrel és sótartalmuk jelentősen eltérhet a normálistól – lányegében a beömlő édesvíz és a párolgás mennyiségének aránya szabja meg. Megfelelő esetben az oldott sók koncentrációja olyan fokot érhet el, hogy a sók oldhatóságukkal fordított sorrendben kiválnak a lagúna fenekén. Először a mészkő, majd az anhidrit, gipsz, kősó és végül a kálisók vagy más néven fedősók (kálium és magnézium szulfátok és kloridok) válnak ki egymás után a bepárlódás mértékétől függően. Klasszikus példái ennek az üledékképződési típusnak a kelet-németországi perm időszakban keletkezett hatalmas evaporit telepek.

A mészkő

A mészkő lényegileg kalcitból ($CaCO_3$) áll. Többnyire azonban nem teljesen tiszta, hanem több kevesebb szennyezést tartalmaz. Az idegen anyagok főleg a következők: magnézium karbonát ($MgCO_3$), mangán-karbonát ($MnCO_3$), bitumen stb. Ha a mészkőre híg sósavat öntünk, pezsgés közben széndioxid fejlődik, s a kőzet oldódik, csak a mechanikai szennyezések maradnak oldhatatlanul vissza.

$$CaCO_3 + HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

A mészkő darabkái ecetsavban is oldódnak. A tiszta mészkő sűrűsége 2.72 g/cm^3. Agyag vagy kvarc jelenléte csökkenti, dolomit, aragonit növeli a fajsúlyt. A mállási (és egyúttal a barlangképződési-) folyamatok szempontjából legfontosabb sajátossága a kalcium-karbonátnak, hogy szénsavas vízben oldódik.

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

A tengeri és édesvizekben annál több $CaCO_3$ oldódik, minél nagyobb a szén-dioxid mennyisége, az összes sótartalom és a hidrosztatikus nyomás. Az eredetileg szilárd állapotban levő $CaCO_3$ oldódásának sebességét növeli a vízzel érintkező felület nagysága (szemcseméret és kristályforma) és az oldat áramlásának sebessége. A különböző tényezők egymást a természetben kiegyenlítik, úgyhogy a $CaCO_3$ oldhatósága a tengerekben és édesvizekben egyformának tekinthető.
A vizes oldatból a $CaCO_3$ kiválása mindig úgy megy végbe, hogy a szénsavtartalmú oldat valamilyen okból kifolyólag széndioxidot veszít, s ekkor az oldatban jelenlévő instabilis kalcium-hidrogénkarbonát ($Ca(HCO_3)_2$) elbomlik, azaz az oldódással ellentétes irányú folyamat zajlik le. Ezt a folyamatot („egyensúlyt”) a későbbiekben részletesen tárgyaljuk.

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

A mészkövek kisebb része a szárazföldeken levő édesvizű oldatokból képződött, a legnagyobb részük azonban tengeri eredetű. A szárazföldeken keletkező mészkövek közül a barlangkutatók kedves és régi ismerőse a **forrásvízi mészkő vagy mésztufa** (travertino), mely a karsztos területek forrásainak vizében oldva levő mészanyag kiválása során keletkezik a fenti egyenlet értelmében. Mikor a források a felszínre lépnek a bennük oldott szén-dioxid elpárolog a $CaCO_3$ kiválik. Elősegíti ezt a folyamatot az is ha a víz nagy területre szétosztottan jut ki a felszínre, pl. vízesés vagy csobogó alakjában, vagy mohák, gyeppázsit felett szétterülve. A szénsav elvonását a zöld növények életműködése is elősegíti, mert a növények a vízből szén-dioxidot vesznek fel, hogy az asszimilációban felhasználják.
A mészkő túlnyomó része azonban tengeri üledék, a mai tengerekben is állandóan rakódik le mésziszap, mely a tengerfenék több mint 1/3-t borítja. Az élő szervezetek szerepe a mészkőképződésben alapvetően kétféle lehet: (a) a $CaCO_3$ kiválhat az élő sejteken kívül, például, ahogy a forrásmészkő képződése esetén láthattuk, de az egyes baktériumok életműködése során keletkező ammónia is csökkentheti a $CaCO_3$ oldhatóságát. (b) a $CaCO_3$ az élő sejtben vagy a sejtfalban kerül kiválasztásra, ezen események „főszereplői” lehetnek állatok (korallok, mészszivacsok, bryozoák, brachiopodák stb.), planktonok (foraminiferák, pteropodák stb.) valamint rákok.
Élőlények közreműködése nélkül, kémiai reakciók következtében is képződik $CaCO_3$ a vízben. Szerves anyagok víz alatti anaerob bomlása során keletkező ammónium-karbonát és a tengervízben oldatban levő kalcium-szulfát ionos cserebomlásában $CaCO_3$ a végtermék.

$$(NH_4)_2CO_3 + CaSO_4 = CaCO_3 + NH_4SO_4$$

A tiszta mészkő az égetett mész alapanyaga. A $CaCO_3$ szén-dioxid tartalma már 400 ^oC-on kezd eltávozni, de 900 ^oC-körül indul meg az erőteljesebb bomlás. A különböző korú, szerkezetű és tisztaságú mészkövek különféle égetési módszert, hőfokot és égetési időt kívánnak, a legtöbb esetben 1100 – 1400 ^oC a jellemző hőmérsékleti érték. Égetéskor – azaz a bomláskor - égetett mész és szén-dioxid keletkezik.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

A mészégetés több ezer éves múltra tekint vissza, érdekes és fontos tudni minden barlangkutatónak, hogy még a közelmúltban is használtak erdei mészégető-kemencéket („boksa”), melyek jellegzetes maradványai az erdők mélyén az avatatlan szem számára akár karsztos objektumnak is tűnhetnek. A mészkő égetését ma már az erre a célra épített speciális kemencékben végzik, egy kilogramm nyers mészkő égetéséhez 16 – 30 kg szén szükséges. Az égetett mész fehér por, mely a vizet mohón felveszi és melegedés közben átalakul oltott mésszé.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Az oltott mész vízzel péppé keverve, a levegő elzárásával sokáig eltartható, kémhatása erősen lúgos, maró hatású anyag. A nedves oltott mész a levegőből a szén-dioxidot megköti, megkeményedik - $CaCO_3$ keletkezik.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Mészkőből készül az építőipar másik fontos alapanyaga a portlandcement is amely a hidraulikus kötőanyagok csoportjába tartozik. Ezek olyan anyagok, amelyek vizet kötnek meg és ennek eredményeképpen tömör, vízben oldhatatlan és vízzel szemben ellenálló anyagokká alakulnak át. Az átalakulás során a hidraulikus kötőanyagból a víz hatására oldhatatlan kalcium-hidroszilikátok és hidroaluminátok keletkeznek. A portlandcement nyersanyagai a mészkő, a márga és az agyag. Ezeket az anyagokat olyan arányban keverik, hogy az alkotórészek a megfelelő összetételt eredményezzék, melyeket az alábbi két úgynevezett „modulussal” fejeznek ki:

- *Hidraulikus modulus:* H = CaO % / SiO_2 % + Al_2O_3 % + Fe_2O_3 % (ez portlandcementnél 1.7 – 2.25)
- *Szilikátmodulus:* S = SiO_2 % / Al_2O_3 % + Fe_2O_3 % (ez portlandcementnél 1.8 – 2.5)

A portlandcement gyártásához a nyersanyagokat finoman porrá őrlik, majd ebből homogén keveréket készítenek. A keveréket lassan forgó csőkemencében égetik ki. A termék zsugorodásához 1270 – 1290 ^oC szükséges, ehhez a kemence legmelegebb része 1400 – 1450 ^oC hőmérsékletű. A vaslemezből készült, tűzálló téglával bélelt kemence felső végén vezetik be a nyersanyagkeveréket, míg az alsó végén fúvatják be levegővel a tüzelőanyagot: gázt, olajat, vagy porszenet. A kemence alsó részén lép ki a klinker, 5-10 mm átlagos átmérőjű, zsugorodott darabok formájában. Ezt aprítják és finom lisztté őrölve hozzák forgalomba.
A mészkövet ezenkívül még felhasználják kalcium-karbid, üveg, különböző kalcium vegyületek, festékek előállítására. A kohászatban adalékanyag. Fontos anyag csiszoló- és tisztítószerek előállítására, szennyvíz derítésére, bőrcserzésre, szűrési adalékanyagként.

A dolomit

A dolomit mint ásvány a $CaMg(CO_3)_2$ kettőssóból áll. Mint kőzet gyakran több kalcium-karbonátot tartalmaz, mint amennyi a dolomit képletének megfelel. Gyenge savak, pl. az ecetsav, híg sósav nehezebben támadják meg, mint a mészkövet. A mészben szegényebb dolomitdarabkák hideg sósavban csak gyenge pezsgést okoznak; poruk erősebb pezsgést idéz elő, ami melegítéskor fokozódik. A dolomitdarabok csak akkor pezsegnek hideg sósavban erősebben, ha lényegesen több $CaCO_3$–t tartalmaznak mint amennyit az ásvány képlete megkíván. Sűrűsége (2,8-2,9 g/cm^3) és keménysége (3,5-4) is nagyobb a mészkőnél.

Ugyanakkor a dolomit szemcséinek kapcsolódása sokszor annyira laza, hogy málláskor, s még könnyebben melegforrások hatására, igen könnyen széthullik dolomit – lisztté.
Ma sem teljesen tisztázott a dolomit keletkezése, pedig ez a sekélytengeri kőzet igen kiterjedten képződött a földtörténeti múltban. A talányt elsősorban az okozza, hogy a mészkővel ellentétben a jelenkor tengereiben nem képződik sehol sem dolomit, ezen felül biogén eredetét kizárja az a körülmény, hogy a karbonátos szilárd vázak a növény és állatvilágban gyakorlatilag csak $CaCO_3$–ból állnak. A $MgCO_3$ mennyisége még kivételes esetekben sem haladja meg a 15 %-ot a $CaCO_3$-hoz képest, ami viszont jóval alatta van a dolomitban megfigyelhető $CaCO_3/MgCO_3$ aránynak. Az egyik elképzelés szerint a dolomit utólag, másodlagosan keletkezik a mészkőből, olyan módon, hogy a víz Mg^{2+} ionjai a Ca^{2+} ionok egy részének helyére lépnek. Sótelepekben dolomitrétegek is előfordulnak, vagyis tömény tengervízből közvetlenül is kicsapódhatik a dolomit. Kémiai átalakulásokon alapuló felhasználása a mészkőhöz hasonló módszerekkel történhet, azonban a kapott termékek (”szürke mész”) tulajdonságai nem érik a $CaCO_3$-ból előállított anyagokét.

A gipsz

A gipsz ($CaSO_4.2H_2O$) mint ásvány sokkal elterjedtebb a köztudatban mint nagy tömegben előforduló kőzet. Ahol előfordul többnyire tömeges kifejlődésű, néhol azonban rétegzett. Helyenként a rétegzettsége erősen hullámos, összetorlódott, ami arra vall, hogy a gipsz anhidritből ($CaSO_4$) képződött vízfelvétellel, erős térfogat-növekedés közben. Minden geológiai korban képződhetett. Sok helyen nem a tenger vizéből vált ki, hanem másodlagosan képződött az üledékes kőzetekben levő pirit oxidálódásával előállt kénsav hatására az üledék kalcium-karbonátjából.

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

A gipsz kissé oldódik vízben – szobahőmérsékleten mintegy 420 súlyrész víz old egy súlyrész gipszet. A legfontosabb az úgynevezett égetett gipsz alkalmazása. A gipsz hevítéskor kristályvizét részben, vagy egészben elveszíti. Az így előállítható por alakú „égetett gipsz” azonban képes vizet megkötni, s eközben megszilárdul. A hevítés során a víz eltávozása már 60 ^oC-on megindul és 107 ^oC-on már vizének háromnegyedét elveszíti, s félhidrát, vagyis „stukkógipsz” képződik. Ez a félhidrát 180 ^oC-ig állandó.

A mészkő lepusztulása – a karsztosodás és a barlangok keletkezésének kémiai vonatkozásai

A mészkő vízben való oldódásával kapcsolatosan három alapvetően különböző folyamatot kell elkülönítenünk. Az első, a tiszta (tulajdonképpen desztillált) vízben történő oldódása, a az úgynevezett *karbonátos oldódás* amely inkább fizikai folyamat. A második, leglényegesebbnek is mondható folyamat a *hidrokarbonátos oldódás*, azaz a mészkőnek széndioxidot tartalmazó vízben végbemenő kémiai folyamat által kiváltott oldódása. Végül az oldódás harmadik típusa, az amikor a mészkő oldatbakerülése más *vegyi hatóanyagok*, pl. savas eső, szervetlen és szerves talajsavak stb. közvetítésével történik.

A mészkő karbonátos oldódása

A desztillált vízben történő oldás során a mészkő csupán ionjaira disszociál egy az alábbi egyenlettel leírható reverzibilis folyamat értelmében, kémiai változás nem történik.

$$CaCO_3 \leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2+}$$

A szilárd fázis ($CaCO_3$), az oldószer (H_2O) és az oldott ionmennyiségek között egy egyensúly jön létre, amelyet az *oldhatósági szorzattal* definiálnak. Mivel az oldódás heterogén (többfázisú) folyamat az egyensúlyi állandót ebben az esetben csak a folyadékfázisra kell felírni és mivel a disszociálatlan $CaCO_3$ mennyisége rendkívül kicsi és állandó érték (amelyet a szilárd $CaCO_3$ mennyisége nem befolyásol, csak jelenléte szükséges az oldat telítettlenségének biztosításához), és így beolvasztható az egyensúlyi állandóba. Telített oldatban így a tömeghatás törvénye értelmében az ionok koncentrációjának szorzata állandó érték – ez az oldhatósági szorzat.

$$L = [Ca^{2+}] \,.\, [\,CO_3^{2+}]$$

Ha az oldhatósági szorzat értéke nagy, akkor az adott anyag jól oldódik a vízben. Az L értéke általában egyenes irányúan követi az oldat hőmérsékletváltozásait, de ezenkívül függ a szilárd fázis bizonyos kristályszerkezeti sajátosságaitól is. Így az aragonit oldhatósági szorzata magasabb a trigonális kalciténál, azaz az aragonit jobban oldódik tiszta vízben.
A természetben a karbonátos oldódási folyamatnak, melynek eredményeképpen 25 ^{o}C-on 14.3 mg $CaCO_3$ oldódik egy liter tiszta vízben, csak meglehetősen alárendelt jelentősége van, legalábbis közvetlen értelemben. Ugyanis a tényleges karsztkorrózió szempontjából szóba jövő freatikus vizek, de még az esővíz is, mindig tartalmaznak több kevesebb szén-dioxidot, kémiai anyagokat és ezek mennyisége és minősége a víz karbonátoldási kapacitását döntő mértékben befolyásolja.

A mészkő hidrokarbonátos oldódása

A mészkő szénsav jelenlétében történő oldódását hidrokarbonátos oldódásnak nevezzük, mert az oldatban jelenlévő szénsav a mészkővel reverzibilis (visszafordítható) kémiai reakcióba lép, s ennek eredményeképpen egy új, csakis vizes oldatban létképes vegyület, a kalciumhidrogénkarbonát jön létre.

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2$$

A fenti egyenletekből is látható, hogy a mészkő hidrokarbonátos oldódásának és az oldási folyamat fordítottjának, azaz az oldott mésztartalom újbóli esetleges lerakásának a szabályzója minden esetben az oldat szén-dioxid tartalma. Azaz egyszerűen megfogalmazva a mészkővel érintkezésbe lépő víz annál több $CaCO_3$-ot képes feloldani, minél több az előzőleg benne már feloldott CO_2 mennyisége. Ha növekszik a mészkővel kapcsolatban álló víz CO_2 tartalma, növekedni fog a feloldott mészmennyiség is, és ha a vízből széndioxid távozik el csökkenni fog a víz oldott mésztartalma, vagyis a korábban már oldott állapotban lévő mészkő egy része ismét lerakódik (pl. vegyi eredetű mésziszapok, cseppkő, mésztufa). A természetben előforduló vizek szénsavtartalma igen széles határok között váltakozhat. A szén-dioxid elnyelésének hatásfokát az alábbi négy tényező befolyásolja számottevő mértékben:

1) a karsztvízzel érintkezésben levő levegő szén-dioxid tartalma
2) az oldódás hőmérséklete
3) az oldószerre és a vele érintkezésbe lép gáztérre együttesen ható nyomás nagysága
4) az oldódás rendelkezésre álló idő

A Henry-Dalton törvény értelmében az oldószerrel (víz) érintkező gáztérben levő gáznemű komponensek oldhatósága egyenes arányban van az adott gáz parciális nyomásával (p) és fordítottan arányos a hőmérsékletváltozással. Állandó hőmérsékleten a vízben oldott CO_2 mennyiségét az alábbi egyszerű összefüggéssel számíthatjuk:

$$\text{oldott } CO_2 \text{ gramm/liter} = L \,.\, p \,.\, 1.9634$$

ahol az 1.9634 érték a CO_2 gramm/liter súlyával azonos, míg L a CO_2 gázra jellemző és a hőmérséklettel változó abszorpciós koefficiens (elnyelési állandó). Az L értékeit a karsztosodás szempontjából szóba jövő hőmérsékleteken az alábbi táblázat foglalja össze:

	Oldódási hőmérséklet ^oC							
	0	5	10	15	17	20	25	30
L =	1,713	1,424	1,194	1,019	0,958	0,878	0,765	0,665

Ez alapján a levegő szén-dioxid tartalmának és a hőmérséklet ismeretében az adott karsztvíz szén-dioxid oldó képessége könnyen számítható. Mivel azonban a légkör CO_2 tartalma 0.03 – 0.05 % (p = 0.0003 – 0.0005) amely az egyenlet értelmében éghajlatunkon maximum 1 – 1.5 mg/liter oldott CO_2 mennyiséget jelent. Ennyi szén-dioxid jelenléte mellett a mészkő jelentősebb hidrokarbonátos oldódásáról még alig beszélhetnénk. A természetben előforduló és a karsztos korróziót végző talaj-, illetve karsztvizek tényleges oldott CO_2-tartalma, és így oldóképessége is, a valóságban mindig sokszorta magasabb – igen gyakran 100 mg/liternél is több. Nem kétséges, hogy a talajra hullott csapadékvíz a mészkő oldásában komoly szerepet kapó szén-dioxid tartalmát nem a levegőből, hanem magától a talajtól kapja. A talajatmoszféra, azaz a lazább szerkezetű talajok pórustérfogatát megtöltő gázelegy vizsgálatával foglalkozó tanulmányok megmutatták hogy a gazdag szervesanyag tartalmú humuszos talajok széndioxid tartalma általában magasabb 1 %-nál, de nem ritkán 10 %-nál is több lehet. A felszíni talajrétegekből a mészkő repedéshálózatába szivárgó víznek a litoklázishálózat belsejében többnyire már nincs lehetősége arra, hogy más jelentősebb gázterekkel kerüljön kapcsolatba. Így a talajból felvett szénsavértéket az alászivárgó víz csaknem változatlanul megőrzi egészen a barlangüregbe, vagy a felszínre történő ismételt előbukkanásáig, ahol természetesen az új környezet, általában alacsonyabb p CO_2 értékeinek megfelelő újabb egyensúly áll be.

A repedéshálózatban alászálló víz hőmérséklete – eltekintve a felső talajövezet néhány méterétől – szintén nem változik, a régió évi középhőmérékletének megfelelő értéket vesz fel. A hőmérséklet szerepe a karsztosodás sebességére közvetlen módon elvi megfontolásokból sem lehet túl nagy befolyással: könnyen kiszámítható, hogy a szén-dioxid bármilyen parciális nyomásértéke esetén (p) a 0 ^oC hőmérsékletű víz a 20 ^oC-os víz által is oldható szén-dioxidnak csak a dupláját képes feloldani. A magasabb átlaghőmérséklet sokkal nagyobb hatással van a nagyobb intenzitású talajfolyamatok és ezáltal a nagy koncentrációban szén-dioxidot tartalmazó talajatmoszférák kialakítására. Azaz a trópusokon a meleg eső – a magas hőfoka miatt – bár az kevesebb CO_2 gáz elnyelésére képes, mint pl. a sarki területek hideg hóolvadék vize, azonban az a körülmény ezt sokszorosan ellensúlyozza, hogy a magasabb hőmérséklet miatt egyrészt gyorsabb az oldási folyamat, másrészt pedig az intenzív talajfolyamatok révén sokszorta erősebb a szén-dioxid termelés, azaz végső eredőként sokkal kedvezőbbek lesznek a víz szénsavval való telítődésének lehetőségei.

A hőmérséklet és a környezet szén-dioxid tartalmának vizsgálata után érdemes néhány gondolat erejéig kitérni a nyomás szerepére is. Azt a tényt, hogy a nyomás növekedésével növekszik a víz CO_2 elnyelő képessége mindenki jól ismeri elég csak a szódavízre gondolni. Annál kevésbé közismert viszont az a tény hogy a csapadékhullás időszakossága miatt

lehetőség van a karsztos kőzetek repedéseiben a nyomás által okozott többlet CO_2 elnyelésre, mivel attól függően hogy csapadékos vagy száraz időjárás uralkodik, hol víz, hol pedig talajlevegő kerülhet a litoklázisrendszerbe. Mivel a keskeny repedésekben a tapadás és a hajszálcsövesség hatása már felülkerekedik a sűrűség szerint elrendeződésen (azaz a levegőbuborék nem száll fel), így váltakozva gáz és folyadékrétegek vándorolnak lefelé. Nagyobb mélységekben amikor ez a gáz-víz elegy elérkezik egy olyan ponthoz amikor már nincs további szabad út a további mélységek felé, mert pl. vízzáró a feküréteg, vagy pedig a réshálózat a továbbiakban már ki van töltve vízzel, szükségszerűen egy oldalirányú elfolyás kezdődik meg. Ez azonban nem megy könnyen és ebben a zónában szükségszerűen egy nagyobb nyomású zóna alakul ki, ahol a nyomás értéke annál nagyobb lesz, minél bővebben érkezik felülről az újabb vízutánpótlás, s minél kisebb az oldalirányú kitérés lehetősége. Azaz a karsztok belsejében egy *nagynyomású áramló karsztvízzóna* alakul ki, amelyben a víz további oldott CO_2 mennyiségekkel gyarapodik, mely a fellépő nyomás hatására kerül az oldatba. Ez a karsztok fejlődése szempontjából igen jelentős, mert a víz mintegy másodlagos agressziválásával kijelöli a mélységbeli karsztkorróziós nívó helyzetét is.

A keveredési korrózió

Az eddigiekben a hidrokarbonátos oldódás tárgyalása során a szén-dioxid gáz abszorpciójának befolyásoló tényezőit vizsgáltuk a mészkő jelenlétének figyelembevétele nélkül. Mint a fentiekben már arról már szó esett a mészkő vízben való oldódása két egyensúlyi folyamat eredőjének eredménye.

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2$$

Emiatt az elnyelődött szén-dioxid mészkő jelenlétében a következő három formában lelhető fel egy időben a vizes oldatban:

1. A kalciumhoz *kötött* hidrokarbonát formájában.
2. A hidrokarbonát oldatban tartásához szükséges *tartozékos*, vagy *egyensúlyi* szénsav (H_2CO_3) formájában
3. A hidrokarbonát egyensúlyi igényét esetleg meghaladó mennyiség *agressziv* szénsav formájában. Ez utóbbi szabadszénsav hányad a nevét a korrózió-készségéről kapta, hiszen a fennálló oldategyensúlyokkal nem lévén leterhelve, a víz további mészoldását teszi lehetővé.

Abban az esetben, ha e háromfajta szénsav mennyiségi arányai az oldatban ismertek, könnyen megítélhető, hogy az adott víz képes-e még további korrózióra, vagy pedig épp egyensúlyban van, vagy esetleg éppen túltelített az oldat, s így mészlerakó.
Az egyensúlyi állapot fenntartásához szükséges kötött és egyensúlyi széndioxid)azaz tulajdonképpen szénsav) mennyisége és aránya függ a hőmérséklettől is. Gyakorlatban azt mondhatjuk, hogy minél melegebb az oldat, ugyanakkora karbonátmennyiség feloldásához annál több egyensúlyi szénsavra van szükség (ez az egyensúlyi állandó hőmérséklettől függő változásának köszönhető). Hogy adott esetben az egyensúlyratörekvés melyik utat használja kedvezményezettként számos más feltétel érvényesülési lehetőségétől függ. Zárt rendszerben, ahol a CO_2 felszabadulására és elillanására nincsen lehetőség az egyensúly mindenesetre valószínűleg a korrózió fokozódása révén áll helyre.
Másrészről fontos tény az, hogy amíg a hidrokarbonátosan megkötött CO_2 mennyiségei egyenes arányban növekednek a feloldott mész mennyisége szerint, addig az egyensúlyi szabadszénsav növekedése progressziv jellegű, azaz az oldott mésztartalom növekedését,

csakis egyre rohamosabban fokozódó mennyiségű egyensúlyi szabadszénsav biztosításával lehet oldatban tartani. Az összefüggést az alábbi formulával közelíthetjük:

$$\text{egyensúlyi } CO_2 = (\text{kötött } CO_2)^3 / K$$

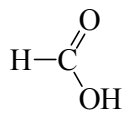
ahol K egy olyan állandó amely a hőmérséklet függvényében változik. Mindebből viszont egyértelműen következik az a tény, hogy eltérő koncentrációjú egyensúlyban lévő (azaz további oldásra nem képes) hidrokarbonátos oldatok elegyedése során széndioxid válik az oldatban „feleslegessé”, azaz az oldat újból agresszív lesz. Ily módon jön létre az a szekunder oldási folyamat amelyet keveredési korróziónak nevezünk.

Vegyi hatóanyagok hatására történő mészkőkorrózió

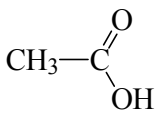
Ebben a tekintetben igen sok, elsősorban a $CaCO_3$ irreverzibilis átalakulásával járó CO_2 felszabadulással megvalósuló folyamatot jelölhetünk meg, amelyek elsősorban és legnagyobb mértékben a különböző összetételű talajok élővilágának működése és bomlása közben felszabaduló savak vagy savas jellegű vegyületek agresszivitásának köszönhető, az alábbi általános egyenlet értelmében:

$$2\ R\text{-}COOH + CaCO_3 \rightarrow (R\text{-}COO)_2Ca + CO_2 + H_2O$$

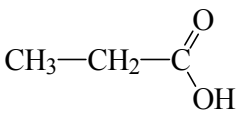
ahol R a savas hatású vegyület molekulatörzsét szimbolizálja. A képződő új kalciumvegyület, ha vízoldható oldat formájában elszállítódik, ha nem akkor hosszabb-rövidebb ideig autochton helyzetben marad. A leggyakrabban előforduló ilyen savak a hangyasav, az oxálsav, az ecetsav, a propionsav és a tejsav, de alárendeltebb mennyiségben bonyolultabb összetételű vegyületek (humuszsavak néven emlegetik őket) is előfordulnak.



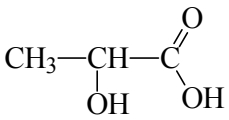
hangyasav



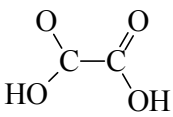
ecetsav



propionsav



tejsav



oxalsav

Legalább ekkora jelentősége van a talajban zajló mállási és bomlási folyamatok során képződő szervetlen savak és sók hatásának a mészkő lepusztulási folyamataira. E savakat – mint pl. a kénsav vagy a salétromsav – az jellemzi, hogy igen nagy hígításban is egyirányú reakcióban korrodálják a mészkövet.

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = Ca\ SO_4 + CO_2 + H_2O$$
$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

A kénsav leggyakrabban szulfidok (pl. pirit) és a kénhidrogén (H_2S) oxidációja során keletkezik a légkör vagy e reakció végrehajtására képes kénbaktériumok hatására. A leghíresebb bizonyítottan komoly hatása a barlangképződésre ennek a típusú oldódásnak a Lechugilla-barlang képződésénél volt. A salétromsav talajbeli képződésének kiindulási alapanyagául leginkább az organikus bomlás által keletkező ammóniát (NH_3) kell tekintenünk amely ugyancsak baktériumok közvetítésével oxidálódik a mészkőre korrozív hatású savakká. Kerülhet még a talajba a levegőből is bizonyos mennyiségű salétromsav – amely az egyes szakirodalmi adatok szerint a nyári zivatarokat kísérő elektromos kisülések során keletkezik a légkörben.
A mészkő talajoldatok közvetítésével végbemenő számos nemkarsztos korrozív folyamatlehetőségei közül fontossága miatt feltétlenül ki kell emelnünk a foszfátoldatok hatásait. Így például az ammónium-foszfát a mészkőzetre a következőképpen hat:

$$3\ CaCO_3 + 2\ (NH_4)_3PO_4 = Ca_2(PO_4)_3 + 3\ (NH_4)_2CO_3$$

A keletkezett új kalcium só ugyan nem vízoldható, azonban a reakció térfogatcsökkenéssel jár, s így még mélyen a mészkőzet szövetében is végbemehet, nagy vastagságban kiváltva az eredeti anyag átalakulását.

Analitikai módszerek karsztvizek vizsgálatára

A kémiai analízis feladata, hogy összetett anyagokban az egyes alkotórészek minőségét és mennyiségét meghatározza. Az összetevők ismeretében – amelyek a karsztvizek esetében többé – kevésbé magától értetődő a további természettudományos kutatás alapját a pontos számadatok maghatározása képezi. Ezekhez a megfelelő módszert a kvantitatív kémiai analízis szolgáltatja. A mai korban pl. az emberi fogyasztásra kerülő termékek, az ipari alapanyagok vizsgálatakor, a gyártásellenőrzés során mindinkább előtérbe kerülnek a mintavizsgálatra alkalmas gyors, félautomatikus, vagy automatikus módszerek.
Akárcsak ezekben a nagyon fontos esetekben, a karsztkutató elméleti és gyakorlati munkájában is nélkülözhetetlen hogy a vizsgálat tárgyát képező anyag fő és kis mennyiségű alkotórészeinek vizsgálatára megfelelő módszereket alkalmazzon, illetve javasoljon. Hogy ennek eleget tehessen, tisztába kell lennie az adott probléma megoldására alkalmas analitikai módszerek lényegi alapjaival, teljesítőképességével, határaival, pontosságával, az alkalmazáshoz szükséges eszközökkel, és a vizsgálat időigényével. Valamely problémával kapcsolatban a megfelelő módszer kiválasztását (általánosságban) a következő szempontok szerint kell végeznünk:

- A mintából meghatározandó alkotórész koncentrációtartománya, a meghatározás kívánt pontossága
- Az adott alkotórész stabilitása a mintában, az eljáráshoz szükséges idő.
- A minta egyéb alkotórészeinek zavaró hatása
- A vizsgálat(sorozat) céljának és a rendelkezésre álló lehetőségek (eszközök) összhangjának megteremtése

A karsztvizek elemzésének hagyományos módszere az úgynevezett „titrálásos” eljárásokon alapul, de kis szerencsével és jó kapcsolatokkal ma már nem lehetetlen vízmintáink összetételéről valamilyen műszeres eljárás segítségével információt nyerni. E két vizsgálati módszer csoportot tekintjük át az alábbiakban.

Térfogatos elemzési eljárások (titrimetria)

A térfogatos analízis pontosan ismert koncentrációjú, úgynevezett mérőoldatok segítségével kémiai reakciót folytat le a vizsgálandó anyagon, a reakció befejeztét (amikor is a vizsgálandó anyag elfogy) valamilyen módon pl. színváltozással (indikátorok) jelezteti, s ezután az elhasználódott mérőoldat térfogatából a keresett alkotórész koncentrációja kiszámítható. Mérőoldat készítésére csak olyan anyag használható, amely a vizsgált alkotórésszel gyorsan és teljesen végbemenő reakcióba lép, a reakció végpontja jól jelezhető és élesen megfigyelhető. Ezt a vizsgálati módszert titrálásnak nevezik, melyet a laboratóriumokban bürettákkal hajtanak végre. (*büretta:* olyan pontosan kalibrált oldattartó cső, melyből az alján egy csapon keresztül folyik ki a mérőoldat és annak fogyása a cső oldaláról pontosan leolvasható.) A reakciók végpontjának jelzésére, mint már említettük indikátorokat használnak, melyek rendszerint a reakció befejezésének időpontjában színüket változtató szerves vegyületek. Mivel ennek a színváltozásnak éles megállapítása döntő jelentőségű a módszer pontosságára nézve célszerű a szín megfigyeléséhez megfelelő körülményeket teremteni (jó megvilágítás, megfelelő háttér) és nem színtévesztő kollégára bízni a meghatározást.

A karsztvízek jellemzőinek titrimetriás meghatározása

A karsztvizekre általában jellemző a többi természetes vizekhez képest jelentékeny mennyiségű oldott anyagtartalom. A kationok közül uralkodnak a kalcium és magnézium ionok, a többi kation általában alárendelt szerepet játszik. A kalcium- és magnézium-ionokkal csaknem egyenértékű hidrogénkarbonát anion (HCO_3^-) van az oldatban, a maradék anionok lehetnek karbonát- (CO_3^{2-}), szulfát- (SO_4^{2-}), és klorid-ionok (Cl^-), de ezek mennyisége az előbbiekhez képest csekély. Egyes esetekben a szulfát és/vagy a klorid ionok mennyisége jelentékeny lehet, de ekkor valamilyen speciális, kiderítendő körülmény okozza ezt az eltérést.
Korábban már tárgyaltuk, hogy a hidrogénkarbonátok oldatban tartásához bizonyos mennyiségű szabad szén-dioxid is szükséges. Karsztvizekben, egészen ritka kivételektől eltekintve, az egyensúlyi szén-dioxid mennyiségén kívül nincsen több szabad szén-dioxid, de azért érdemes elvégezni a szabad szén-dioxid mennyiségének meghatározását is, mert a karsztvíz mészlerakó törekvésére és azok mértékére, sőt még a vízjáratok tágasságára is vonhatunk le belőle következtetéseket. Ha egy vízbe, így a karsztvízben is bomló állati szervezetek, fehérjék kerülnek és a szennyeződés nem régen történt, úgy a vízben ammónia (NH_3) jelenléte mutatható ki, míg ha ez az esemény régebben történt nitrit (NO_2^-) , ill. nitrát (NO_3^-) ion határozható meg a vízből.
A természetes vizek úgynevezett „keménysége” a bennük oldott kalcium és magnézium ionok mennyiségének egy speciális mértéke. A kalcium és magnézium ionok együttes mennyiségét az **összes keménységgel** fejezik ki, a szénsavas oldással oldatba ment, tehát a hidrokarbonát anionokhoz tartozó kalcium és magnézium mennyiségét **karbonátkeménységnek** a kettő különbségét **állandó keménységnek** nevezzük. Ez az elnevezés azért alakulhatott ki mert a hidrokarbonát anionokhoz tartozó kalcium és magnézium forralás hatására szén-dioxid eltávozása mellett karbonát formájában az oldatból kiválik, melyet ezért szokás **változó keménységnek** is nevezni.
Az összes keménység meghatározását a kalcium és magnéziumtartalom komplexometriás mérésével végezhetjük. A mérés elvi alapja egy megfelelően kiválasztott szerves anyag és az alkáliföldfémek komplex-képzési reakciója.. A kelatometriában leggyakrabban az etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium sóját használják (EDTA), amelyből a megfelelő mérőoldat a vegyület pontos bemérésével és hígításával készíthető. A meghatározásoknál figyelembe kell

venni, hogy a fémion és az EDTA 1:1 mólarányban reagálnak egymással, függetlenül a fémion vegyértékétől. Az EDTA oldat faktorának megállapítása rendszerint fém cink oldásával készült, pontosan ismert koncentrációjú cink(II)-kloridra történik. A kalcium és a magnézium ionok megfelelő mérési metodika választásával egymás mellett is meghatározhatóak. A kalcium ionok EDTA mérőoldattal erősen lúgos közegben (pH = kb. 12) *murexid* indikátor mellett tirálhatóak. A meghatározás befejezése után (színváltozás) savanyú közegben enyhe melegítés hatására az indikátor elbomlik. Ezután gyengén lúgos közegben (pH = kb. 10) *erikrómfekete T* indikátor mellett titrálhatjuk az akkor még szabad állapotban lévő magnéziumot. A mérőoldatok fogyásából a kalcium és magnézium tartalom , valamint az összes keménység kiszámítható.
A változó keménységet a víz lúgosságának mérésén keresztül határozhatjuk meg. Ezt híg sósavoldattal való titrálással kivitelezhetjük. A lúgosság meghatározásakor a földalkáli-hidrogén-karbonátok által okozott lúgosságot is mérjük. Ez fordulhat elő egyes alföldi sziksós vizek esetén, de karsztvizekre az nem jellemző. Az állandó keménységet, mint ahogy azt már említettük az összes és a változó keménység különbségéből számíthatjuk ki. A víz keménységét német francia vagy angol keménységi fokokban lehet kifejezni:

- 1 német keménységi fok 100 000 sr. vízben oldott 1 sr CaO-val egyenértékű
- 1 francia keménységi fok 100 000 sr. vízben oldott 1 sr $CaCO_3$-val egyenértékű
- 1 angol keménységi fok 70 000 sr. vízben oldott 1 sr $CaCO_3$-val egyenértékű kalcium és magnézium sót jelent

A nemzetközileg elterjedt és hazánkban is használatos eredménymegadás német keménységi fokban történik.
A vízben oldott összes szénsav (teljes karbonát és hidrokarbonáttartalom + szabad szénsav) meghatározása céljából a szén-dioxidot valamilyen nem illékony sav segítségével szabaddá tesszük, és a reakciótérből elvezetve pl. mérhetjük egy szén-dioxid megkötő anyag súlynövekedését, vagy bárium-hidroxid oldatban történt elnyeletést követően a felesleg titrimetiás mérésével. A kötött szénsav meghatározását a víz lúgosságának mérésekor végezzük el. A szabad szénsav-meghatározását zárt edényben fenolftalein indikátor mellett végzett híg nátrium-karbonát mérőoldattal végzett titrálással végezhetjük. Az agresszív szénsav meghatározását úgy végezhetjük, hogy a vizet a beleadagolt frissen elporított márvánnyal együtt 24 óráig állni hagyjuk, majd megmérjük a lúgosságát.
A mintavétel és a minta helyes tárolása – lehetőleg a mintavétel helyszínén történő elemzése a fentiekben említett meghatározásoknál is nagy jelentőséggel bír. Abban az esetben, ha az oldott oxigéntartalmat kívánjuk meghatározni valamilyen karsztvízben nagyon kell a vízmintavételre ügyelni. A mintát a karsztvíz közvetlen előtörési helyéről vesszük, olyan helyről, ahol semmiféle klorofillal rendelkező növény nincsen. A mintavevő edényt teljesen buborékmentesen töltjük meg, feleslegben lévő nátrium hidroxidot és mangán(II)-kloridot adunk hozzá és légmentesen zárjuk. Ekkor a következő reakciók játszódnak le:

$$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + 2\ NaCl$$
$$4Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Mn(OH)_3$$

A mangán-hidroxidok elegyét savas közegben kálium-jodiddal reagáltatjuk, amikor is a Mn(III) hatására abból jód keletkezik, melyet nátrium-tioszulfát oldat segítségével keményítő indikátor mellett pontosan mérhetünk („jodometriásan”).

$$2Mn(OH)_3 + 2KI + 2H^+ = 2Mn(OH)_2 + I_2 + 2H_2O + 2K^+$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Karsztvizek összetételének meghatározása műszeres módszerekkel

A titrimetriás mérések nagy előnye gyorsaságukban és viszonylagos egyszerűségükben, valamint alacsony költségvonzatukban rejlik. A titrimetriás eljárások precizitása – a körülmények gondos betartása mellett – a 0.2 %-ot is elérheti, azonban a módszerek pontossága, különösen hasonló tulajdonságú ionok jelenlétében lényegesen kisebb lehet. Az eljárások érzékenysége és szelektivitása a már leírt határokon túl aligha fokozható és végrehajtásuk kis mennyiségű alkotórész meghatározásakor általában hosszadalmas és körültekintő munkát igényel. Érzékenyebb, gyorsabb, szelektívebb – ezért sorozatelemzésre alkalmasabb – módszerek kidolgozására az anyag fizikai tulajdonságainak mérése nyújt lehetőséget. Minden olyan jól mérhető fizikai tulajdonság, amely az anyag mennyiségével valamilyen kapcsolatban áll – pl. az anyag optikai, elektromos, mágneses és termikus tulajdonságai – alapját képezheti a meghatározásnak.
A műszeres analízis módszereinek elterjedését a karsztok kutatásában két alapvető körülmény akadályozza. Az egyik a karsztos vízminták instabilitása az érzékenyen változó hidrokarbonát-egyensúly miatt, a másik a karsztok tudományos vizsgálatára szakosodott, megfelelő anyagi erőforrásokkal rendelkező intézmények hiánya, ahol ilyen típusú vizsgálatok elvégezhetőek lehetnének. Így marad az ilyen – olyan indokkal kitalált mérési alkalom – azzal a műszeres mérési módszerrel amelyhez éppen hozzáférünk. Mivel ezek tárháza elég széles és mérések elméleti és gyakorlati alapjainak ismertetése több féléves anyag az arra szakosodott egyetemek tanrendjében is ezek ismertetésére itt nincs lehetőség, csak a lehetőségek bemutatása végett két módszer rövid bemutatására vállalkozom.

Lángfotometria

Elemek analitikai meghatározására alkalmas az emissziós színképelemzések körébe tartozó módszer. Specifikus és rendkívül érzékeny módszer, egyes elemek még 10 mg anyagmennyiségben és ppm koncentráció tartományban is vizsgálhatóak. A módszer lehetővé teszi, hogy egyetlen felvételből valamely összetett anyag teljes minőségi és a mennyiségi analízisét elvégezhessük.
A lángfotometria elsősorban kis gerjesztési energiájú alkáli és alkáliföldfémek esetében alkalmazható. Oxigén és valamilyen éghető gáz (propán, bután, acetilén stb.) keverésével 1700 – 3200 ^{o}C hőmérsékletű lángot állítanak elő. A meghatározandó elemre legalkalmasabb körülmények kialakítása a gázok paramétereinek változtatásával történik, majd ezt az optimális keverést a mérés során állandó értéken tartják. A mintát aeroszol formájában juttatjuk a lángba. Itt a felvett energiától függően a molekulák termikus disszociációja, a képződött atomok gerjesztése és az atomok ionizációja következik be. A gerjesztett állapotú atom, vagy molekula a felvett energiafelesleget kisugározza. Az emissziós színképelemzés minden módszerénél a kisugárzott fény intenzitása és a sugárzó atomok koncentrációja közötti összefüggést a Scheibe-Lomakin egyenlet fejezi ki:

$$I = Kc^n$$

Ahol I a kisugárzott fény intenzitása, c a vizsgált elem koncentrációja, K és n a kísérleti körülményektől és a vizsgált anyag tulajdonságaitól függő állandók. A lángban lezajló összetett folyamatok miatt, mivel a zavaró hatások biztonságos kiküszöbölése nem áll rendelkezésünkre módszer, a mérést összehasonlító oldatok segítségével végezzük.

Atomabszorpciós színképelemzés

A lángfotometriás módszer alkalmazhatóságának határt szab az a tény, hogy a lángban lévő atomoknak csak kis százaléka gerjesztődik és emittál sugárzást, ezért az elsősorban alkáli és alkáliföldfémek vizsgálatára alkalmas. Az atomabszorpciós színképelemzéskor a vizsgálandó elem rezonanciasugárzását bocsátjuk át a lángon, és ezt a sugárzást abszorbeálják a lángba porlasztott minta **NEM gerjesztett** atomja. Mivel a lángban lévő atomok legnagyobb része nem gerjesztett állapotú, a módszer igen érzékeny, és viszonylag független a láng hőmérsékletétől. Az atomok által abszorbeált rezonanciasugárzás az adott elemre jellemző, ezért a módszer specifikus. A fémgőzöket ennél a módszernél is láng segítségével állítjuk elő. A legtöbb vegyület 3000 ^{o}C hőmérséklet alatt termikusan disszociál, és a fémek atomos állapotba kerülnek. A láng előállítására szolgáló égők kialakításánál az a legfontosabb szempont, hogy a fény a lángban minél hosszabb utat tegyen meg, mert a fényelnyelés a lángban megtett úttal és a jelenlévő abszorbeáló atomok számával arányos. Az atomabszorpciós berendezés igen fontos része a megfelelő hullámhosszú, monokromatikus fényt kibocsátó sugárforrás. E célból a legtöbbször úgynevezett vájtkatódos spektrállámpákat alkalmaznak. A lámpa katódját a vizsgálandó elemből készítik (azaz minden vizsgálandó elemnek saját lámpája lesz). Az általában argongázzal töltött vájtkatódra kapcsolt feszültség hatására a pozitív ionok a katódfémből fématomokat szakítanak ki, amelyek a gerjesztéskor a megfelelő rezonanciasugárzást szolgáltatják. A lángon áthaladó sugárzás intenzitása és az abszorpcióra képes szabad atomok koncentrációja közötti összefüggés a Lambert – Beer törvénnyel írható le.

$$A \text{ (abszorbancia)} = - \lg I/I_0 = \varepsilon_\lambda \, c.l$$

ahol I_0 a beeső sugárzás intenzitása, I a kilépő sugárzás intenzitása, c az abszorbeáló atomok koncentrációja a vizsgált térben, ε_λ az abszorpciós koefficiens az adott hullámhosszon, és l az abszorpciós úthossz. E szerint az abszorbancia egy adott hullámhosszon és abszorpciós úthossznál egyenesen arányos az abszorbeáló atomok koncentrációjával A lángban kialakuló atom koncentráció és az oldat fémkoncentrációja között ugyancsak egyenes arányosság áll fenn, tehát az abszorbancia egyenesen arányos az oldat fémkoncentrációjával. Természetesen a gyakorlatban mindebből az egészből csak annyit látunk hogy a mintát (pl. a karsztvizet) a berendezés megfelelő nyílásán bejuttatják majd a számítógép közli az eredményt....
Az atomabszorpciós módszer oldatok elemanalízisére alkalmas és mintegy 70-80 elem meghatározását teszi lehetővé. A módszer nagyon érzékeny a legtöbb fém μg/mililiter koncentrációban már meghatározható, de számos elem esetében nagyságrendekkel kisebb koncentrációk is mérhetőek. Mivel elválasztási módszerek alkalmazása a mintaelőkészítés során nem szükséges (mint említettem a módszer specifikus az adott elemre) az elemzési módszer szórása kicsi. Példaként az alábbi táblázatban megtalálható néhány elem érzékenységi és kimutathatósági határa.

Fém	*Hullámhossz (nm)*	*Kimutatási határ μg/ml*	*Érzékenység μg/ml/1%*
Al	309.3	0.1	1.1
Au	242.8	0.02	0.5
Ba	553.6	0.05	0.4
Ca	422.7	0.002	0.03
Fe	248.3	0.005	0.15
K	766.5	0.005	0.1

Mg	285.2	0.0005	0.008
Mn	279.5	0.003	0.08
Na	589	0.005	0.04
Pb	283.3	0.01	0.5
Zn	213.8	0.002	0.04

A karbid

A karbid a barlangkutatók egyik legfontosabb használati anyaga. Ugyanakkor kellő hozzáértés és tapasztalat híján nem veszélytelen, gondatlan használat esetén pedig a barlang és környezetének károsítója. *Kémiai elnevezése: Kalcium-karbid (Kalcium-acetilid).* Összegképlete: CaC_2; Nagyon tiszta állapotban színtelen kristályos tömeg, olvadáspontja 2300 ^oC; ennek a tiszta készítménynek azonban semmi gyakorlati jelentősége nincs. Laboratóriumban tiszta kalcium-ciánamid vákuumban végzett termikus elbontásával állítható elő szén jelenlétében.

$$CaCN_2 + C = CaC_2 + N_2$$

A műszaki CaC_2 szürkésbarna, átlagos anyagtartalma 82 % körül mozog. E mellett szennyezésként 1-2% szén-dioxidot és 12-15% CaO-t (égetett mész) tartalmaz. Emellett még kis mennyiségben kalciumfoszfidot (Ca_3P_2), kalciumszulfidot (CaS), kalciumnitridet (Ca_3N_2) és kalciumciánamidot ($CaCN_2$) is tartalmaz.
A karbidra jellemző "fokhagymás" szag főleg foszfinra (PH_3) vezethető vissza, ami kalciumfoszfidból víz hatására keletkezik.

$$Ca_3P_2 + H_2O = PH_3 + Ca(OH)_2$$

Az általánosan használt karbidot az iparban elektromos kemencében, ívfényben, mészkőből és kokszból állítják elő:

$CaCO_3$	+	3C	=>	CaC_2	+	CO	+	CO_2
mészkő		koksz		kalciumkarbid		szén-monoxid		szén-dioxid

E folyamat hőmérséklete 2200-2300 °C között van. Egy kilogramm karbid előállításához 2.8 – 3.5 kWh energia szükséges. Az áramerősség a tűzálló samottbélésű forgókemencékben 120 ezer amperig terjedhet. Az ilyen hőmérsékleteknél keletkező CaC_2 hígfolyós, majd derítik, szűrik és lehűtés végett vastálakba engedik. Egy tonna karbid előállításához 950 kg égetett mész és 650 kg koksz szükséges. A BASF karbidüzemében a II. világháború után árammentes kalcium-karbid előállítási eljárást fejlesztettek ki? Ennek során kokszot égetnek el oxigénnel dúsított levegővel égetett mész jelenlétében 2200 – 2400 ^oC-on nagyolvasztó kemencében.
A karbid semmilyen oldószerben nem oldódik (változás nélkül); vízzel hevesen bomlik, maga a keletkező acetilén gáz szagtalan:

CaC_2	+	$2H_2O$	=>	$Ca(OH)_2$	+	C_2H_2
Ca-karbid		víz		oltott mész		acetilén

Az acetilén tökéletes elégésekor (elegendő oxigén, jó gáznyomás és a karbidlámpa égőjének tisztasága esetén) világos lángnál CO_2 és H_2O keletkezik; elégtelen oxigénmennyiségnél (rossz gáznyomás és piszkos égő esetében) sötét lángnál korom és víz keletkezik.
A CaC_2 és a H_2O reakciós termékeinek veszélyességével és méregtartalmával kapcsolatban a következőket kell tudnunk:
A fő tömeg, az *acetilén* (C_2H_2) nem mérgező, szagtalan, de oxigénnel történő jó elkeveredés esetében rendkívül robbanékony gáz. CaC_2 és H_2O zárt tartályban reakcióba lép, robbanás következhet be, ugyanis a tiszta acetilén nagyobb nyomáson önmagától fölrobban ("karbidbomba", $C_2H_2 \Rightarrow 2C + H_2$).
A *foszfin* (PH_3) nagyon mérgező és kellemetlen (fokhagymaszerű) szagú gáz. Tekintettel arra, hogy ez a gáz már a legcsekélyebb mennyiségben is jól érezhető, különösebb veszélyt nem jelent. Az acetilén normális égésénél foszfinból foszforsav keletkezik, és így ártalmatlanná válik.
A *kénhidrogén* (H_2S) ugyancsak kellemetlen (záptojás) szagú és mérgező, de igen kis koncentrációja miatt ártalmatlan. A H_2S a kalciumszulfid (CaS) vízzel történő reakciója útján keletkezik. Ugyanúgy mint a foszfin, égéssel ártalmatlanná válik (H_2SO_3).
Az *ammónia* (NH_3) jellemző, szúrós szagú, csak nagyobb töménységnél ártalmas és maró hatású. Kis töménysége miatt veszélytelen. Az NH_3 a kalciumnitridből és a ciánamidból képződik.
Szilárd alkotórészek: "*oltott mész*" (kalciumhidroxid, $Ca(OH)_2$ viszonylag erős (maró!) lúg. Friss állapotban, nagyobb mennyiségben és hosszabb időn át nem szabad a bőrrel és különösen nem a szemmel érintkeznie. Egyébként az anyag nem mérgező, mészszegény talajon szívesen használják trágyázásra. Régi $Ca(OH)_2$ a levegő CO_2-jével történő reakciója miatt még veszélytelenebb, mert belőle $CaCO_3$ (mészkő) képződik.
Ugyanez vonatkozik a karbidlámpák "*karbidhamujára*" is. Nagy mennyiségben és frissen kiszórva, maró hatása miatt, a közvetlenül alatta levő barlangtalaj mikrofaunájára káros. Ez a hatás azonban nem különösen hosszan tartó (szemétgödrök égetett mésszel történő fertőtlenítésével összehasonlítható). A karbidhamuban a $Ca(OH)_2$ mellett még kis mennyiségben levő foszfin, illetve kénhidrogén és ammónia igen kis koncentrációja, és e gázok illékonysága miatt egészen veszélytelen, de ezek miatt érezzük a frissen ürített karbidhamut büdösnek.
A karbidhamunak többé-kevésbé rejtett elhelyezése barlangokban vagy közvetlenül a barlangok mellett esztétikai és elvi okok miatt elítélendő. Az erdő vagy rét talajában történő elásás ellen az általában kis mennyiség miatt nem lehetne tiltakozni, feltéve, ha az nem mindig ugyanazon a helyen és egy barlangbejárat közvetlen közelében történik.
Bizonyára nem túl sokat kívánunk, csak annyit, hogy az elhasznált karbidot mindenki odahaza távolítsa el a lámpából, vagy amennyiben a barlangban kell karbidot váltani, akkor az elhasznált anyagot egy műanyag zacskóba töltsük és vigyük ki a barlangból. Jól működő lámpa 8-10 óráig ég egy töltéssel, ezért a karbidváltás csak nagyon hosszú túráknál (felmérések, éjszakázások nagy barlangrendszerben) indokolt.