



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM
TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

SZERVETLEN ÉS ANALITIKAI KÉMIAI TANSZÉK

SZAKDOLGOZAT

BESZIVÁRGÓ VIZEK VIZSGÁLATA A BUDAI-HEGYSÉG
NÉHÁNY BARLANGJÁBAN

KISS KLAUDIA

kémia BSc

Témavezető:

FEHÉR KATALIN

tanszéki mérnök, ELTE Környezet- és Tájföldrajzi Tanszék

Belső konzulens:

DR. GALBÁCS GÁBOR

egyetemi docens, SZTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged

2010

Tartalmi összefoglaló

Dolgozatomban a Budai-hegység barlangjaiba beszivárgó, és a barlangban csepegés formájában megjelenő vizek vízminőségi jellemzését tűztem ki célul. Ehhez áttekintettem a barlangokban 1987 óta időszakosan végzett vízvizsgálatok eredményeit. Az elmúlt két évben három barlang (a Pál-völgyi-, a Mátyás-hegyi- és a Szemlő-hegyi-barlang) esetében további vízmintavételezéseket végeztem barlangkutató társaim segítségével. A mintákat klasszikus (titrimetria) és műszeres analitikai (UV-VIS abszorpciós spektrofotometria, lángfotometria) módszerekkel elemeztem. Három budai barlangban, összesen 24 mintavételi pontban vizsgáltam a beszivárgó vizek alábbi paramétereit: pH, fajlagos vezetőképesség, keménységformák, kalcium-, magnézium-, hidrogénkarbonát-, klorid-, szulfát-, nitrát-, nitrit-, ammónium- és ortofoszfát-ion, nátrium- és káliumtartalom. A korábbi és az új adatsorok együttes kiértékeléséhez többváltozós statisztikai módszert (hierarchikus klaszteranalízis) és grafikus megjelenítéseket alkalmaztam.

Az elvégzett vizsgálatok alapján az alábbi megállapítások tehetők:

A Budai-hegység barlangjainak beszivárgó vizei kémiai összetételüket tekintve merőben eltérnek más, kárpát-medencei karsztbarlangok csepegő vizeitől: a magas hidrogénkarbonát-ion/egyéb anion arány itt megfordul, és a kloridok, szulfátok, valamint a nitrátok kerülnek túlsúlyba. Ezt a megállapítást támasztják alá a minták magas állandó keménység értékei is. Ez a jelenség több tényezőnek köszönhető: a sajátos geokémiai viszonyoknak (mészkövet fedő márgás fedőréteg) és a közel 90%-os felszíni beépítésnek.

A szennyezést detektáló ionok csoportonként eltérő mennyisége alapján a vizsgált három barlangot különböző típusú és/vagy mértékű szennyeződések érik, az eltérő felszínborítottsági, domborzati és geológiai viszonyok következtében. A Szemlő-hegyi-barlangban az elsősorban kommunális szennyezésből, korábban szikkasztásból, újabban valószínűleg közműhibákból származó nitrát, és helyenként a foszfát megjelenése jelent problémát. A szintén beépített terület alatt húzódó Pál-völgyi-barlang legtöbb mérőpontja ezzel szemben viszonylag alacsony nitrát-szennyeződést mutat. A barlang egyes pontjain erősödő klorid-terhelés mutatható ki. A Mátyás-hegyi-barlangban végzett vizsgálatosorozat az eddig más budai barlangokban tapasztaltaknál is nagyobb külső hatást mutat. A fő szennyezőforrás a Szépvölgyi út felső részéről érkező magas nátrium- és klorid-tartalmú víz.

Összehasonlítva a korábbi évtizedek és napjaink vizsgálati eredményeit, a csepegő vizek minőségének romlását tapasztaltam. Több, a vízminőséget rontó anyag koncentrációjának jelentős növekedését tapasztaltam; legnagyobb mértékben a klorid-ion, de

pl. a Szemlő-hegyi-barlang mintáiban szinte minden komponens esetében. Az oldott anyag tartalom folyamatos emelkedése a karsztos rendszerbe kerülő szennyezőanyagok mennyiségének növekedése mellett annak is köszönhető, hogy a barlangjáratok feletti márgás szűrőréteg a szennyezőanyagokat egyre kisebb mértékben képes megkötni. A tektonikailag összetöredezett rétegek tágabb repedésein lejutó beszivárgó vizekben szállított szennyező anyagok pedig gyakorlatilag szűrés nélkül kerülhetnek a karsztvízbe.

Bár a különböző típusú szennyezések forrása még nem minden esetben ismert pontosan, a szennyezés tapasztalt nagymértékű növekedése részben felveti a további vizsgálatok szükségességét: a források azonosítását, megszüntetését, de főként megköveteli az egész karsztterület teljes, és lehető leghigorúbb védelmét.

Kulcsszavak: barlang, beszivárgás, vízminőség, Rózsadomb

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzés.....	6
2. Elméleti háttér	7
2.1. Karsztos víztartó rendszerek hidrogeológiai jellemzői	7
2.2. Áramlási rendszerek hatása a vízkémiára	8
2.3. A budai barlangok és környezetük.....	9
2.4. A beszivárgó vizek kémiája.....	10
3. Módszerek	13
3.1. Mintavétel és mintaelőkészítés	14
3.2. Analitikai módszerek	15
3.2.1. Elektroanalitikai módszerek	15
3.2.2. Titrimetria.....	15
3.2.3. Lángfotometria.....	16
3.2.4. UV_VIS abszorpciós spektrofotometria.....	17
3.3. Felhasznált szabvány.....	19
3.4. Adatfeldolgozási módszerek	20
3.4.1. Adatbázis elkészítése.....	20
3.4.2. Egyszerű statisztikai módszerek.....	20
3.4.3. Klaszter-analízis	20
3.5. Grafikus megjelenítések	22
4. Értékelés	Hiba! A könyvjelző nem létezik.
4.1. A barlangi beszivárgó vizek kémiai jellemzése	Hiba! A könyvjelző nem létezik.
4.2. Beszivárgási viszonyok	Hiba! A könyvjelző nem létezik.
4.3. A beszivárgó vizek csoportosítása.....	Hiba! A könyvjelző nem létezik.
4.4. Területi különbségek és időbeli változások.....	30
4.4.1. Szemplő-hegyi-barlang	30
4.4.2. Mátyás-hegyi-barlang.....	34
4.4.3. Pál-völgyi-barlang.....	39
5. Összefoglalás, konklúzió	43
6. Köszönetnyilvánítás	45
7. Nyilatkozat	45
8. Irodalomjegyzék.....	46
9. Adatforrások.....	48

10. Ábrajegyzék	49
11. Táblázatjegyzék.....	49
12. Melléletek.....	50

1. Bevezetés, célkitűzés

A főváros budai oldalán a felszín alatt több tíz kilométer hosszan barlangjáratok húzódnak, amelyek mind idegenforgalmi, mind pedig tudományos – karsztvízvédelmi és természetvédelmi szempontból is fontosak. A felszín repedésein át a barlangokba beszivárgó vizek a főkarsztvizet táplálják, melynek tisztasága, szennyezetlensége napjainkban is fontos követelmény, de távlatban akár létkérdéssé is válhat. A beszivárgás a barlangok járataiban a főtéről, vagy a képződményekről csepegés formájában jelenik meg: szétfreccsenve a barlangi aeroszolba jutva a levegő összetételét befolyásolja, a talpon összegyűlve viszont a mélyebb rétegekbe illetve a karsztvíztartóba jut.

A karsztba szivárgó vizekben oldott anyagok természetes- vagy antropogén eredetének megítélése a minták vízkémiai (és bakteriológiai) analízise alapján lehetséges (utóbbi mérésre nem volt lehetőségem). Az átlagosan 50 m mélységű barlangjáratok körülbelül „félúton” helyezkednek el a felszín és a karsztvízszint között, így alkalmas monitoring-lehetőséget kínálnak: a felszínről bekerülő szennyezőanyagok kimutathatók, még mielőtt elérnék a védendő főkarsztvíz-tárolót.

Kutató barlangászként közelről is ismerem a budai barlangokban azokat a jelenségeket, amelyek a lecseppenő vizek kémiai összetételének megváltozására utalnak (pl. cseppkő-visszaoldódások, a csepegési intenzitás helyenként jelentős megnövekedése stb.). Ezek számszerűsítésére a korábbi évtizedekben több barlangkutató csoport végzett vízkémiai elemzéseket. Dolgozatomban három barlangra koncentrálni (Pál-völgyi-, Mátyás-hegyi-, Szemlő-hegyi-barlang) az eddigi észlelések legfontosabb eredményeit ismertetem és hasonlítom össze saját, az elmúlt két évben végzett vizsgálataim során nyert mérési eredményeimmel, a következő kérdésekre keresve a választ:

- A területen vizsgált barlangi vizek más karszterületekhez képest merőben eltérő kémiai összetétele az egyes barlangokban és mérőpontokon mennyire magyarázható természetes okokkal (földtani - márga, ld. később) illetve mennyiben lehetnek antropogén eredetűek (felszíni beépítés, kommunális, vagy más humán szennyezés, ld. később)?
- Van-e különbség a becsepegő vizek összetétele alapján az egyes barlangok között illetve egy-egy barlangon belül?
- Van-e változás az egyes mérőpontokon az egy ill. két évtizeddel korábbi értékekhez képest?
- Tudunk-e konkrét szennyező-forrást hozzárendelni egy-egy mintavételi ponthoz?

2. Elméleti háttér

2.1. *Karsztos víztartó rendszerek hidrogeológiai jellemzői*

A karsztrendszerek oldható kőzetekben (evaporitokban, karbonátokban) fejlődnek ki. Az ezekben kialakuló elsődleges (mátrixporozitás) és másodlagos (oldódás által létrejött, ún. rés-) porozitás (FORD-WILLIAMS 1989, ALFÖLDY 1968, 2007) alkotja azt a háromdimenziós hálózatot, amelyben a felszín alatti víz mozogni képes.

A járatok kialakulásában fontos szerepet játszik a befoglaló kőzettömb tektonikai preformáltsága, minősége és szerkezeti jellege (a karbonátos kőzet szennyezettsége, tömörsége, szövete és rétegzettsége), valamint a felszín alatti víz kemizmusa. Utóbbit meghatározza a beszivárgó csapadékvíz összetétele és mennyisége; a nem-karsztos fedőréteg ill. a talajréteg vastagsága, minősége, a vegetáció jelenléte, vagy hiánya; a tározó kőzet geológiája és kiterjedése; valamint a kőzet-víz kölcsönhatás jellege. Mindezek eredményeképpen hierarchikus felépítésű járat- ill. áramlási rendszer jön létre a felszíntől a forrásig. KIRALY et al. (1995) szerint pl. a karsztvíztárolók sematikus modellje „egy nagy permeabilitású csőrendszer-hálózat, amely belemerül egy kis permeabilitású, repedezett tömegbe”. Az általunk felfogott csepegő vizek többnyire a karsztos kőzettömeg felső, részben mállott, nagy permeabilitású zónáját reprezentálják.

A felszín alatti vizek kémiáját befolyásoló folyamatok közül a felszíni utánpótlódás területén az oldás, hidrolízis, oxidációs-redukációs folyamatok és a savak hatásai játszzák a főszerepet (a víz kémiai karakterét megváltoztató másodlagos folyamatok, mint pl. a kémiai kicsapódás, szulfátredukció, ioncsere folyamatok, membránszűrés inkább az áramlási rendszerek át- és feláramlási zónáihoz kapcsolódnak).

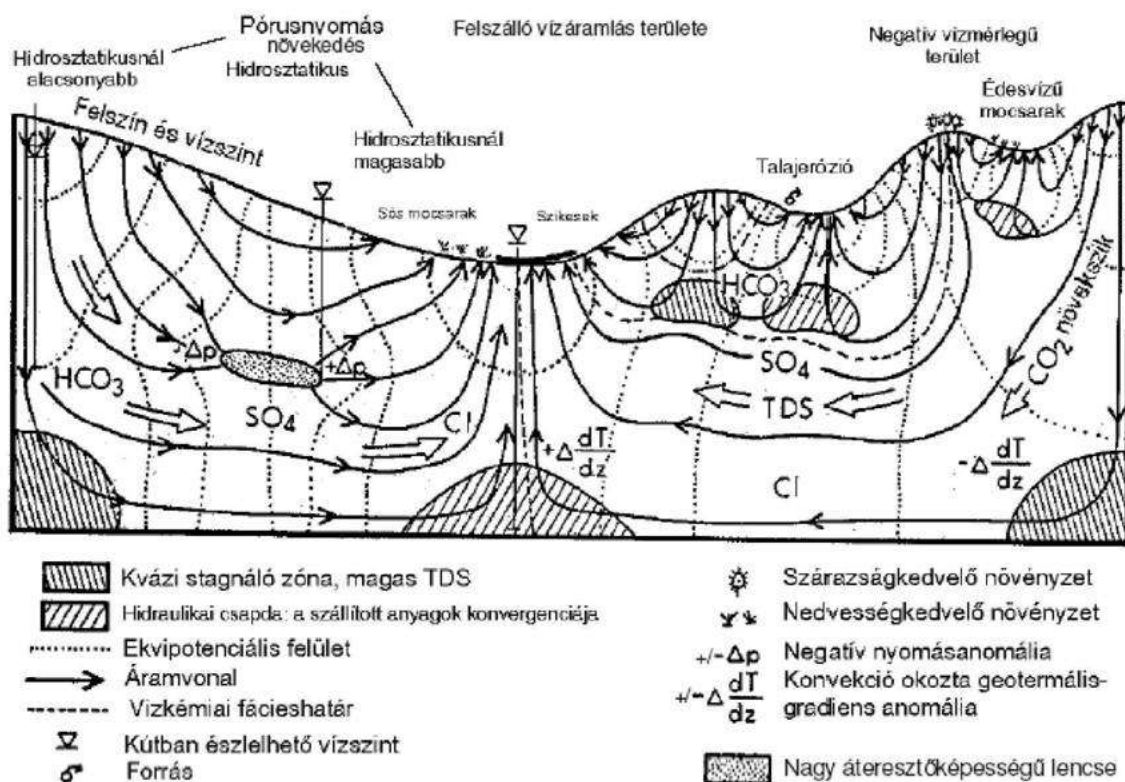
A lehulló csapadék a karsztterületen diffúz vagy pontszerű módon egyaránt a felszín alá juthat. Kilúgozó és bemosó hatása révén a felszínről különböző oldott anyagokat juttat a felszín alatti vízrendszerbe. A beszivárgó víz összetétele a felszín alá kerülve tovább változik: a telítetlen zónába kerülve kölcsönhatásba lép a talaj ásványi és szerves összetevőivel, amelyek megváltoztatják oxigén- és szén-dioxid tartalmát. A telített zónába jutva folytatódik a kőzet-víz kölcsönhatás, amelyet számos tényező befolyásol:

- a) a belépő víz levegőből és a telítetlen zónából hozott anyag tartalma;
- b) a kőzetösszetétel, az egyes kőzetalkotó elemek és vegyületek oldhatósága, mobilitásuk (pl. a klorid erősen mobilis, a kalcium és magnézium mobilis, míg a szilícium és a vas kevésbé mobilis);

- c) hőmérséklet- és nyomásviszonyok (utóbbinak főként a karbonátok oldódásánál van szerepe, hiszen az a p_{CO_2} mértékétől függő folyamat);
- d) a kőzet-víz érintkezési felület mérete, az érintkezési idő és az áramlási pálya hossza (A járat dőlése és keresztmetszete szintén befolyásolja az áramlási sebességet: ha túl kicsik a repedések, túl lassú az áramlás és az oldat gyorsan telítődik, ezzel szemben túl nagy sebességnél (nagydőlésű járat, vagy közel függőleges áramlási irány) nincs idő az oldásra.)

2.2. Áramlási rendszerek hatása a vízkémiára

A felszín alatti vizek kémiai és fizikai jellemzői az áramlás során megtett úthossz, a víz áramlásának mélysége, iránya és időtartama függvényében változnak (TÓTH 1962, 2009; *1. ábra*).



1. ábra. A felszín alatti víz kémiai jellemzőinek változása az áramlások függvényében (Tóth J. 2009 alapján)

A felszíni utánpótlódási területén, az ún. beáramlási zónában a beszivárgó csapadékvíz alacsony oldottanyag-tartalmú. Szén-dioxid tartalma a talajon áthaladva megnövekszik, emiatt agresszívvé válik, jellemzően hidrokarbonátban, karbonátban, a kationok közül pedig a kőzet anyagát oldva kalciumban és magnéziumban dúsul, ezáltal az oldott anyagtartalom a mélységgel gyorsan nő. A Budai-hegységben a márgarétegekből jelentős (?) mennyiségű

szulfát is kioldódhat. E zónára jellemző az alacsony vízhőmérséklet illetve a kémiai összetétel és a vízhőmérséklet szezonális ingadozása. Ilyen tulajdonságokkal rendelkeznek a karszterületek természetes csepegő vizei.

2.3. A budai barlangok és környezetük

A vizsgált barlangok a Budai-hegységben a Rózsadomb alatt húzódnak (*1. melléklet*).

Járáthálózatuk a tektonikai mozgások során létrejött töréshálózat mentén fejlődött ki, a hévforrások oldó tevékenysége, és a későbbi hideg karsztvizes folyamatok során, a különböző hőmérsékletű és koncentrációjú vizek keveredési korróziója révén (KOVÁCS–MÜLLER 1980). E barlangkeletkezési elmélet meggyőző bizonyítéka a jelenleg is aktívan fejlődő Molnár János-barlang.

A barlangok befoglaló kőzete nagyrészt budai márgával fedett, kisebb részben fedetlen, kb. 30°-ban D-i dőlésű eocén mészkő. A járatok néhol a márgás rétegekbe is felharapóznak.

Az itteni márga ásványos összetétele alapján a mészmárga kategóriába sorolható, az erre vonatkozó részletesebb adatokat a *2. melléklet* tartalmazza (HAJNAL 2001, GYŐRI 2009). A márga rossz víztároló, vízvezető kőzet, a beszivárgás szempontjából nem ideális. Töredezésre, mállásra hajlamos, a ferde, töredezett márgarétegek pedig „megvezethetik” és koncentráltan zúdítják a felszíni vizeket a karsztba. A márgás rétegek ugyanakkor nagyobb agyagtartalmuk, tömött szövetük miatt alacsony vízáteresztő képességük miatt egyfajta szűrőréteget is jelentenek a beszivárgó vizek számára.

A beszivárgási viszonyokat a rétegdőlés mellett a barlangok feletti domborzati formák is jelentősen módosíthatják.

Természetes körülmények között a csapadékvíz először a talajrétegen szivárog át, amely elsődleges szűrőként gátolja a szennyezőanyagok karsztba jutását. A Szemlő-hegyi- és a Pálvölgyi-barlang esetében azonban a beépítések miatt nem találtunk természetes, bolygatatlan állapotú talajt, még a jelenleg üresen álló telkeket is építési törmelék és háztartási hulladék keveréke borítja. (A Mátyás-hegyi-barlang felszínére ez nem vonatkozik, de itt a domborzat miatt csak a Szépvölgy vonalában van beszivárgás.) A felszín beépítettsége más problémát is okoz. A burkolt és beépített felületek szaporodása következtében jelentősen csökkent a diffúz beszivárgásra alkalmas felszíni területek kiterjedése (MARI-FEHÉR 1999). Az így drasztikusan megváltoztatott felszíni lefolyási viszonyok következtében a beszivárgás akár csupán néhány ponton koncentrálódik. A főcsatornahálózat pontos lefutását a mellékelt térkép tartalmazza (*1. melléklet*), azonban máig szennyezhetnek a területen korábban használt illegális szikkasztók, ülepitők.

2.4. A beszivárgó vizek kémiaja

pH

A barlangi vizekben mérhető kémhatást a víz disszociációs állandója mellett az oldatban levő oldott ionok mennyisége és a vízben lezajló egyensúlyi és nem egyensúlyi folyamatok egyaránt befolyásolják (HEM 1985). Értéke általában 6-8 közötti – bennük a legfontosabb pH-szabályozó rendszer a $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ rendszer –, de a helyi földtani viszonyok, szennyeződés vagy más lokális hatásra tág határok között mozoghat.

Vezetőképesség

A vizek elektromos vezetőképessége függ a bennük oldott sók mennyiségétől, minőségétől és a hőmérséklettől. A különböző hőmérsékletű vizekben mért értékeket az értelmezéshez egységesen 20°C-ra kell átszámolni.

A felszín alatti rétegeken áthaladó vizekre általánosságban elmondható, hogy minél hosszabb utat tesznek meg a kőzetrétegekben, annál nagyobb lesz vezetőképességük, mivel egyre több oldott ion kerül beléjük. A barlangi beszivárgó vizekben a kőzetekből történő anyagioldódás miatt az oldott komponensek koncentrációja nagyobb, mint a felszíni vizek esetén. Az ásványi anyagok (amelyeket előzőleg már különböző kémiai reakciók átalakíthattak) oldódása során a felszín alatti vízben kialakuló maximális koncentrációt a kőzet-víz közötti kémiai egyensúlyi viszonyok szabják meg. Ha a víz számára elegendően hosszú idő áll rendelkezésre az ásványi anyagok kioldására, a kőzetben esetleg rendkívül kis mennyiségben jelenlévő oldható ásvány is relatíve nagy vezetőképességet, magas oldott anyag tartalmat fog eredményezni (pl. 1-2% NaCl-ot tartalmazó agyag ($\rho=2,2$; porozitás=40%) esetén az oldat egyensúlyi koncentrációja 13,2-26,4 g/l lesz, (TÓTH 2009). A sókoncentráció még a talajzónában, az evaporáció következtében is növekszik, az oldott só a következő csapadékesemény során mosódik mélyebbre. A sótartalom tehát a csökkenő mobilitással nő.

A felszín alatti víz minőségét jelentősen befolyásolja a vízfolyásokból vagy mesterséges utánpótlódási területről beszivárgó vizek minősége. A talajszemcséket és a képződő mállástermékeit magával ragadó záporerózió (és sok esetben a többlet-öntözővíz) nagyban hozzájárul a sótartalom mennyiségének növeléséhez (BOWEN 1986). Természetesen szennyezők is okozhatják a vezetőképesség erőteljes megnövekedését. A szennyezés a felszín alatti víztartóban időben és térben változó sebességgel terjed. Ebben különböző mechanizmusok játszanak szerepet, pl. szűrés, szorpció, mikrobiológiai bomlás, hígulás, stb. A szűrés többnyire a felszínközeli zónában a leghatékonyabb. A jól adszorbeáló közegek,

mint az agyag, a fém-oxidok és -hidroxidok szerves anyagokkal alkotott vegyületei a legtöbb szennyezőanyagot képesek megkötni (kivéve a kloridot, nitrátot és szulfátot).

Keménységformák

A csapadékba a talajon való átszivárgás során szén-dioxid kerül be, mennyisége függ a talaj makro- és mikrobiális aktivitásától. A vízben elnyelt széndioxid-tartalom egy része szénsavvá alakul, amely oldja a mészkő anyagát; ennek során kalcium- és – a felette elhelyezkedő márgás öszszletek miatt, a mészkőterületek karsztvizeivel szemben - magnézium-hidrogénkarbonáttal is telítődik. Amennyiben a kalcium és magnézium egyenértékben kifejezett mennyisége egyenlő a hidrogénkarbonát-ionok mennyiségével, a víz összes keménysége megegyezik a változó (karbonát) keménységgel. A vízben a kalcium- és magnéziumionokhoz kapcsolódóan a hidrokarbonátionok mellett más anionok is jelen lehetnek, amelyek kiszorítják a hidrogénkarbonát-ionokat és a víz állandó keménységét okozzák. A karsztvizek jellemzően kalcium-(magnézium)-hidrogénkarbonátosak, rájuk alacsony állandó keménység, másképpen kifejezve (IZÁPY-MAUCHA 1993) alacsony keménységi hányados (a továbbiakban Kh., az összes és a karbonát keménység hányadosa) jellemző (1,0-1,2).

Nitrát, nitrit, ammónium

A vizek nitráttartalma származhat természetes úton növényi hulladékok bomlásából, állattetemekből. A természetes nitráttartalom azonban igen alacsony (felszíni vizekben 0,1-10 mg/l között mozog), ezért nagyobb mennyiségben való előfordulása mindig valamilyen külső szennyezőforrásra (műtrágya, szennyvíz, ipari hulladék) utal. Az ürülékkel, trágyával szennyezett talajokban, valamint a műtrágyával kijuttatott nitrogén esetében értéke a felszín alatti vízben több száz mg/l is lehet. A nitrát oxidatív környezetben a nitrogénlebomlás végső terméke: a redukáltabb nitrogénformák (nitrit, ammónium) a mélybe szivárgás során gyorsan nitráttá alakulnak, ezért jelenlétük a barlangi vizekben kizárólag nagy koncentrációjú forrás, ill. gyors, tág hasadékon való lejutás esetében kimutatható (ALFÖLDY 1968), mint pl. a nitrit a Mátyás-hegyi-barlangban.

Klorid

A klorid természetes úton a vizekbe csillámok, agyagásványok mállásával kerülhet. Alkálifémekkel és alkáliföldfémekkel alkotott vegyületei jól oldhatóak. A klorid konzervatív elemként viselkedik: oldatban marad, nem kötődik meg az ásványok felületén, nem alkot

stabil komplexeket és nem vesz részt oxidatív-reduktív reakciókban. Így a felszín alatti vízben nagy távolságokat is megtehet, miközben mennyisége növekszik – ezért a legmélyebben lévő, ún. regionális áramlási rendszerek felszín alatti vizeire jellemző. Ebből adódóan a beszivárgó vizek esetén nagyobb koncentrációban való megjelenése jó szennyezésindikátor lehet.

Több fontos, vízben oldódó ionhoz viszonyított nagy mérete miatt azonban a fedő márga agyagos, palás pórúsvizeiben visszamaradhat (miközben a vízmolekulák áthatolnak ezeken a rétegeken) (HEM 1985). Ez lokálisan koncentrációjának megnövekedését okozza, illetve a mélyebb rétegek felé történő állandó utánpótlódást biztosít. Az agyagos rétegek eme visszatartó funkciója mellett felszínközeli szennyeződés is eredményezhet kiugró koncentrációt a vizekben.

A klorid jellemzően az útsózások következtében jut a felszínről beszivárgó vizekbe. Emellett a fertőtlenítőszeres (hipokloritok) háztartásokban, úszómedencékben való használata során is klórvegyületek kerülhetnek a környezetbe.

Szulfát

A vizek szulfáttartalma természetes úton különböző kéntartalmú ásványok mállásával kerül a vízbe. PAPP (1942) a szulfát előfordulását a kőzetben előforduló piritből, gipszből, anhidritből képződő szulfidok oxidációjával magyarázza: ha a szulfidércsek szénsavas vízzel érintkeznek, a kén oxidálódik, szulfát-ionná alakulva oldatba megy. SZTRÓKAY (1932) szerint ugyanakkor a budai márgában előforduló limonit a pirit oxidációja során képződött ferroszulfát továbboxidálódása során keletkezett. A mellette képződött kénsav a könnyebben bomló szilikátokat részben átalakította, ill. a kalcium-karbonáttal gipszet alkotott. A kőzetmintában észlelt gipsz kizárólag másodlagos képződmény, amely a kénsav és a jelenlevő kalcium-karbonát cserebomlásának terméke.

A szulfát viselkedése a redoxpotenciál viszonyoktól függ: erősen reduktív környezetben azonban elemi kénné vagy kén-hidrogénné redukálódik, oxidatív környezetben azonban stabil. A szerves szulfidok a talajkémiai folyamatok során szintén szulfáttá oxidálódhatnak (HEM 1985, APPELO-POSTMA 2005). A magas szulfáttartalom felszíni eredetű szennyeződést (szerves hulladék) is jelezhet.

Nátrium és kálium

A vizekben a nátrium természetes úton főleg a márga ásványainak (plagioklász földpátok) mállásával dúsulhat. Koncentrációját egyes agyagásványok (pl. szmektit) jelenléte emelheti.

Habár a nátrium és a kálium gyakorisága a földkéregben azonos, a kálium koncentrációja a természetes vizekben töredéke a nátrium értékének. Ennek oka egyrészt az, hogy a káliumtartalmú ásványok (káliföldpátok, szilikátok) a mállással szemben jóval ellenállóbbak, másrészt az élő szervezetek a kálium jelentős mennyiségét elvonják.

Természetes eredetű karsztvizek beszivárgási zónájában jellemzően kis koncentrációban fordulnak elő. Oldatukból azonban nehezen válnak ki, ezért a felszín alatti víz áramlása során koncentrációjuk nő (HEM 1985).

A vizek nátriumtartalma jó szennyezésindikátor lehet: útsózásból, ipari tevékenységből származó sóhulladékból, ételhulladékokból, valamint kommunális szennyvízből származhat, amelybe mosószeres (pl. nátrium-hipoklorid) vagy vízlágyító szerek használatával kerülhet. A kálium mezőgazdasági eredetű (műtrágya) vagy szerves szennyeződésre utalhat, de a vizsgált területen határérték fölé növekedését még nem mutatták ki.

Foszfát

Bár az üledékes kőzetek ásványaiban (apatitokban) jelentős mennyiségben található, a természetes vizekben koncentrációja nem haladja meg a néhány tized mg/l-t. E sajátossága szervesetlen vegyületeinek alacsony oldékonyságából, valamint az élővilág számára tápanyagként való hasznosításából adódik. A talajban lévő foszfát mennyisége kicsi és meglehetősen állandó, mivel oldhatatlan kalcium-, vas-, alumínium-sók formájában van jelen.

Mindebből következik a beszivárgó vizekben kimutatható foszfát forrása antropogén eredetű: műtrágyázásból, tisztítószerkehez adagolt detergenszekből, vagy vízlágyító szerek (pl. a kalgon: nátrium-hexametafoszfát) használatából származik. A kommunális szennyvizekben lévő anyagcseretermékek is foszforterhelést okoznak. Kimutatható mennyiségben a Szemlő-hegyi-barlang három mérőpontján folyamatosan mérhető mennyiségben volt jelen.

3. Módszerek

Három budai barlangban, összesen 24 mintavételi pontban (*1. melléklet*) vizsgáltam a beszivárgó vizek alábbi paramétereit: pH, fajlagos vezetőképesség, keménységformák, kalcium-, magnézium-, hidrogénkarbonát-, klorid-, szulfát-, nitrát-, nitrit-, ammónium- és ortofoszfát-ion, nátrium- és káliumtartalom.

3.1. Mintavétel és mintaelőkészítés

A térben-időben összehasonlítható, precíz mérésekhez szükséges mintavételezés barlangi körülmények között alapos előkészítést igényel, és fizikailag is nehéz feladatot jelent.

A dolgozatomban vizsgált vízminták minden esetben ugyanazon pontokról kerültek begyűjtésre. A mérőpontok helyének kiválasztása során több tényezőt kellett figyelembe venni. Az új mintavételi helyek kijelöléséhez és a korábbi mérőpontok azonosításához gondos bejárásra és nagyfokú terepismeretre volt szükség (néhány méter tévedés is hibát okozhatott volna, hiszen ugyanabban a teremben, egymástól kis távolságra lévő repedések mentén beszivárgó vizek minősége között is különbségek tapasztalhatók). Törekedtünk arra, hogy az egyes pontok a barlang minél nagyobb területét reprezentálják. Fontos szempont volt továbbá a mérőhelyek megválasztásánál, hogy speciális barlangjáró-technikai ismeretek nélkül megközelíthetők legyenek, valamint, hogy az összes mintát egy leszállás alkalmával be tudjuk gyűjteni. Ez különösen a nagyméretű és elágazó járatrendszerű Pál-völgyi-barlang esetén nehezítette a munkát. A mintavételt fixen telepített edényekkel oldottuk meg, amelyek csepegési intenzitástól függően egy óra – pár nap alatt telnek meg. Ahhoz, hogy minden alkalommal az aktuálisan legfrissebb mintát tudjuk begyűjteni, FEHÉR (1995) módszerét alkalmaztuk: az edény nyílásába tölcserő helyezettünk, amely az aljáig tartó csőben folytatódik. A frissen lecseppenő víz a tölcserőn keresztül így közvetlen az edény aljába kerül, a fölösleg pedig felül, az edény peremén távozik.

Törekedtünk arra, hogy a különböző barlangokban végzett mintavételek időpontjai a mintafeldolgozás hosszúsága miatt ne csússzanak egybe, azonban minél közelebb legyenek egymáshoz (a legtöbb esetben egy héten belül mintáztunk mindhárom barlangban). Így a vizeket a mintavételt követően a lehető legrövidebb időn belül tudtuk elemezni (többnyire egy napon belül). A mintákat a mérés megkezdéséig – tartósítószer hozzáadása nélkül - hűtőszekrényben tároltuk. A szilárd (agyag- vagy kolloid-) részecskéket tartalmazó vízmintákat 9-15 μm pórusátmérőjű szűrőpapíron szűrtük át. Egyes komponensek mintaelőkészítésénél 0,22 μm átmérőjű membránszűrőt alkalmaztunk, hogy a lebegő részecskék a fotometriás mérést ne zavarják.

A méréseket az ELTE Környezet- és Tájföldrajzi Tanszék laboratóriumában végeztük a vizek minősítéséről szóló MSZ előírásai szerint. Az időbeli változások pontos detektálása érdekében fokozottan ügyeltünk a mérés reprodukálhatóságára, azaz mindig a korábbiakban alkalmazottal azonos módszerrel dolgoztunk. Esetleges műszertípus váltáskor a készülékeket egymáshoz mértük.

3.2. Analitikai módszerek

3.2.1. Elektroanalitikai módszerek

A *fajlagos elektromos vezetőképesség* a víz összes oldott anyag tartalmától (pontosabban a kationok illetve anionok fajtájától és disszociáció fokától) függ, és befolyásolja a hőmérséklet is. A vízkémiai gyakorlatban használt mértékegysége $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mérését Mettler Toledo X-mate^{Pro} típusú konduktométerrel végeztem, amely az eredményt automatikusan korigálja az észlelt hőmérséklettel. A precíz méréshez többpontos kalibrációt alkalmaztam, különböző töménységű KCl-oldatokkal. A műszer méréstartománya 0,01-199,9 mS/cm, mérési pontossága $\pm 0,5\%$.

A *pH-t* Mettler Toledo X-mate^{Pro} típusú műszerrel mértem, a kalibrációt pH=7 és pH=10 pufferekkel végeztem. A műszer méréstartománya 0-14, mérési pontossága $\pm 0,1$ pH egység.

3.2.2. Titrimetria

Az *összes lúgosságot* acidimetriás módszerrel határoztam meg, keverék-indikátor alkalmazásával 0,1M sósav oldattal titrálva 4,4 pH értékig (MSZ 448-11:1986, www.mszt.hu). A 100 ml bemért minta esetén mért sósav-fogyást nevezzük a víz lúgossági fokának (amennyiben a sósav oldat hatóértéke pontosan 0,1M). Ez azonos a meq/l-ben kifejezett *karbonát-keménységgel*.

A víz összes keménységét a kalcium- és magnéziumionok együttesen okozzák. Az *összes keménység* meghatározását (MSZ 448-21:1986) komplexometriás titrálással végeztem, Eriokrómfekete-T indikátor hozzáadásával, 10-es pH-n (puffer oldat: bórax és NaOH elegye). A mérés elve: az EDTA pH=10-nél stabil komplex vegyületeket képez – a kalcium- majd a magnézium-ionokkal, így a titrálás során az indikátort kiszorítja magnéziummal alkotott komplexéből. A keménységet a fogyásból meq/l egységbe számoltam át. A *karbonát-keménység* a vízben oldott kalcium- és magnéziumionok hidrogénkarbonát- és karbonátionokhoz rendelhető része, értéke a lúgossággal egyenlő.

Az *állandó keménységet* (a kalcium- és magnézium-ionokhoz kapcsolódó *nem hidrogénkarbonát-anion* mennyisége) az összes- és karbonát-keménység különbségéből számítással határoztam meg.

A *kalciumion-tartalom* komplexometriás meghatározása magnéziumionok jelenlétében is lehetséges, amennyiben erősen lúgos közegben dolgozunk (a magnéziumionok ebben a pH-tartományban hidroxokomplexet vagy hidroxid-csapadékot képeznek). A vizsgálatot 0,05 M EDTA mérőoldattal murexid indikátor jelenlétében, (4% NaOH-dal beállított) 14 pH-n végeztem (MSZ 448-21:1986).

A *magnéziumion*-tartalmat az összes keménység és a kalciumion meq/l-ben megadott mennyiségének különbségéből számítással határoztam meg, az így kapott eredményt a móltömeg/vegyérték hányadossal szorozva kaptam a mg/l-ben kifejezett magnézium-tartalmat (MSZ 448-21:1986).

A *kloridion* mennyiségi meghatározását argentometriás vizsgálati módszerrel végeztem (mérőoldat: 0,1 n ezüst-nitrát; indikátor: 1% kálium-kromát) (MSZ 1484-15:2009). A 200 mg/l-nél nagyobb kloridion-koncentrációk esetén a meghatározást a minta hígítása után végeztem el, gyengén lúgos közegben. Argentometriás mérésnél a kloridokkal együtt a bromidokat, jodidokat és cianidokat is meghatározzuk, így azok jelenléte a kloridionnal egyenértékű pozitív hibát okoz. A gyakorlatban e vizekben zavaró hatásukkal nem kellett számolnom, mivel ezen ionok – MAUCHA et al (1987) mérései alapján - nagyságrendekkel kisebb koncentrációban fordulnak elő a kloridionoknál.

Az adatokat minden minta és mért komponens esetén három párhuzamos mérésből számított koncentráció értékek átlagából képeztem, a mérés precizitását [mg/l] a szórásképlettel számítottam ki.

3.2.3. Lángfotometria

A lángfotometria atomemissziós módszer, olyan atomok mennyiségének mérésére használható, amelyek már viszonylag alacsony hőmérsékleten atomizálhatók és gerjeszthetők, ezért a módszer alkalmas alkálifémek és egyes alkáliföldfémek szelektív meghatározására. Az emittált fény intenzitása - a fényt megfelelő színszűrőn át a fotocellára juttatva - mérhető.

Lángfotometriás módszerrel a *kálium- és a nátriumtartalmat* mértem, P/B-levegő gázeleggyel működtetett Buck PFP-7 típusú készüléken, a mg/l-ben kifejezett koncentrációt standard oldatokkal meghatározott kalibrációs görbék segítségével számolva (MSZ 1484-3:2006). A műszer főbb specifikációi:

Kimutatási határ: $\text{Na} \leq 0.2 \text{ mg/l}$; $\text{K} \leq 0.2 \text{ mg/l}$

Mérési tartomány: 0-199.9 (érzékenység)

Reprodukálhatóság: koefficiens variációja <1%

Linearitás: jobb mint 2%, ha 3ppm koncentrációhoz a megjelenítési értéket 100-ig használjuk.

Stabilitás: jobb mint 2%, max. 50 megjelenítési érték, 10 ppm porlasztás esetén 5 percen túl.

A mért értékek a kálium és nátrium esetében nem ionra vonatkoznak, hanem az elem összes mintabeli koncentrációját jelentik. Fontos továbbá, hogy a vizsgált elem a lángösszetétel és a lánghőmérséklet függvényében részben ionizált állapotba kerül, ennek hatására csökken az adszorpciós jel nagysága; azonban P/B-levegő láng esetén ez

elhanyagolható. Pozitív hibát okozhat ugyanakkor a mérendő komponens mellett a mintában nagy koncentrációban jelenlévő egyéb alkálifém ionizációs zavaró hatása, amely az ionizációs egyensúlyok hatásán keresztül a mérendő elem ionizációját visszaszorítja. A legtöbb mintánkban a káliumtartalom alacsony (néhány mg/l), a nátriumtartalom széles tartományban változó volt. A Li, Ba és Cs mérés alapján egyéb alkálifémek zavaró hatásával nem kellett számolni. Ezért pl. a K-meghatározás során jó megoldásnak bizonyult az, hogy – ún. ionizációs pufferként – nagy, 1 g/l koncentrációjú Na-t adtam a minta- és standard-oldatokhoz egyaránt, így kikényszerítve, hogy a mérendő elem lángbeli atomkoncentrációja a lehető legkisebb mértékben változzon a mintabeli egyéb komponensek hatására (GALBÁCS et al 2008). A Na mérésénél a kis K-tartalmak miatt a zavaró hatás elhanyagolható volt.

A standard oldatok koncentrációja meghatározza a kalibrációs görbét. Munkám során az alábbi vizes közegű standard oldatokkal dolgoztam (minden alkalommal új standard-sort készítve és ezeket a mérés során többször visszamérve):

Na: 5, 10, 20, 50, 100 mg/l;

K: 1, 2.5, 5, 10, 25 mg/l.

A leolvasás optimális esetben a kalibrációs görbe közepére esik, magasabb koncentrációjú oldatoknál hígítani kellett a mintát.

3.2.4. UV-VIS abszorpciós spektrofotometria

A mérés során ismeretlen összetételű oldat egyes komponenseinek koncentrációját határozzuk meg a kérdéses komponens adott hullámhosszon (az abszorpciós maximumra jellemző hullámhosszon) mérhető abszorbanciája segítségével. A módszerrel mindazon anyagok mérhetők, amelyek a $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ tartományban fényt nyelnek el vagy valamilyen szelektív reakcióval fényelnyelővé tehetők (BURGER 2002). A Lambert-Beer törvény szerint, megfelelően híg ($c < 10^{-3} \text{ M}$) oldatok esetén, a koncentráció (c) és a mért abszorbancia (A_λ) között egyenes arányosság áll fenn:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

ahol l a rétegvastagság (1 cm), ε_λ pedig az ismeretlen anyag moláris abszorbanciája.

Az ismeretlen koncentrációja ismert koncentrációjú és abszorbanciájú standard oldatokra illesztett egyenes egyenletének segítségével számítható.

Az alább felsorolt ionok koncentrációját spektrofotometriás módszerrel, Jenway 6705 UV/VIS típusú spektrofotométerrel mértem. A műszer főbb specifikációi:

Fényforrás: Xenon

Hullámhossz felbontás: 0.1 nm

Hullámhossz pontosság: ± 1.0 nm

Hullámhossz reprodukálhatóság: ± 1.0 nm

Fotometriás tartomány: $-0.300 \sim 3.000$ A

Fotometriás felbontás: 0.001 A

Stabilitás: <0.001 A/h

Küvetta hossz: 1 cm

A spektrum felvétele a pásztázós rendszerrel megvalósítható. A mérést egy szűkebb hullámhossz-tartomány beállítás után a vakoldat mérésével meghatározható alapvonal felvételével (háttér korrigálásával) kezdtem, majd a különböző koncentrációjú standard oldatok 1 nm-es felbontású abszorpciós spektrumait felvéve és egymásra fektetve, meghatároztam az abszorpciós maximumokhoz tartozó, optimális mérési hullámhosszt.

A kalibrációs görbe felvételére a mennyiségi üzemmódot használtam, minden esetben lineáris regressziót alkalmazva a még egyenes szakaszokra. A minták mérése során az illesztett egyeneshez történő viszonyítás automatikusan megtörténik, s az eredmények közvetlenül mg/l értékekben leolvashatók. A kalibráláshoz felhasznált standard oldatok:

Szulfát: $20, 25, 50, 100, 150$, mg/l;

Ammónium: $0.4, 1, 2, 4, 6, 8$ mg/l;

Nitrát: $2, 3, 10, 20, 30, 40$, mg/l;

Nitrit: $0.1, 0.3, 0.5, 1.0$, mg/l;

Ortofoszfát: $0.5, 1, 2, 3, 4$, mg/l;

A mintákban előforduló magas koncentráció-értékek miatt, valamint hogy a rendelkezésre álló mintatérfogatból minél több vizsgálat legyen végezhető, a mérést ún. mikro-módszerrel (5 ml mintával) valósítottam meg. Spektrofotometriás méréseknél mind a kis, mind a nagy abszorbanciáknál jelentős lehet a mért abszorbancia értékek pontatlansága, ezért a méréseket úgy terveztem meg (pl. a minták előzetes hígításával), hogy a mért abszorbanciaadatok a kalibrációs görbén az optimális (lineáris) tartományba essenek (ez az egyes ionoknál némileg eltérő, de jellemzően $0,05 \leq A \leq 1$). Egyes esetekben a mérendő komponens mellett nagyobb koncentrációban jelenlévő egyéb ionok (a minta mátrixa) zavarták a mérést, pl. a nitrát esetén a nagyobb mennyiségű kloridion jelenléte. Ilyen esetekben a szabvány által javasolt maszkírozást alkalmaztam (egyenértékű ezüstsulfát hozzáadása után csapadék formájában leválik a klorid).

Szulfátion: a szulfáttartalmú mintából a bárium-kromát sósavas közegben bárium-szulfát csapadékot választ le. Az oldatot kalcium-oxid ammóniás oldatával meglúgosítva a bárium-kromát feleslege csapadék formájában leválik, de a szulfáttionnal egyenértékű kromátion

oldatban marad. Az ún. alapvonal-eltolódás kiküszöbölésére a keletkezett szulfátcsapadékos oldatot 9-15 µm pórusátmérőjű szűrőpapíron szűrtem át, a szűrlet abszorbanciáját 410 nm-en mértem (MSZ 448–13:1983). A meghatározást a 15 mg/l-nél nagyobb foszfátion-koncentráció zavarja, amivel ebben az esetben nem kellett számolni.

Ammóniumion: Seignette-só, majd Nessler-reagens hozzáadása után 400 nm-en mértem a kialakult szín abszorbanciáját. A magas keménység értékek zavaró hatását Seignette sóval küszöböltem ki (VITUKI 1975) (MSZ ISO 7150–1:1992).

Nitrátion: a minta nátrium-szalicilsavas bepárlása után cc. kénsavas oldással, majd a nátrium-hidroxiddal történő semlegesítéssel és lúgosítással kialakuló színintenzitás-változást 420 nm-en mértem. (MSZ 1484-13:2009).

Nitrition: a szulfanilsavval és α-naftilaminnal reagáltatott mintát 530 nm-en fotometráltam (MSZ 1484-13:2009).

Ortofoszfát-ion: a minta abszorbanciáját aszkorbinsavas keverék-reagens (kálium-antimonil-tartarát – ammónium molibdenát kénsavas oldata) hozzáadása után 720 nm-en mértem (MSZ 448-18:2009).

A műszerre jellemző kimutatási határokat a következő képlettel számítottam ki:

$$D_L = 3 \times S_{c(\min)} / S$$

ahol

$S_{c(\min)}$ azon koncentrációjú minta szórása, ahol a mérés válaszjele egyértelműen elkülönül a háttértől;

S az érzékenység (azaz a kalibrációs görbe meredeksége).

A kimutatási határok (zárójelben a NAT 2006 által meghatározott, a kimutatási határ 5-10-szeresét jelentő alsó méréshatárral):

Szulfát 0.2 mg/l (10 mg/l)

Ammónium 0.014 mg/l (0.02 mg/l)

Nitrát 0.02 mg/l (1.0 mg/l)

Nitrit 0.02 mg/l (0.02 mg/l)

Ortofoszfát 0.014 mg/l (0.05 mg/l).

3.3. Felhasznált szabvány

Az értékeléshez a felszín alatti vizek és a földtani közeg minőségi védelmében hozott 10/2000. rendelet 3. sz. melléklete (Anyagcsoportonként (A) háttér koncentráció és határértékek felszín alatti vizekre) 2. táblázatának B oszlopát használtam fel (a továbbiakban 10/2000).

3.4. Adatfeldolgozási módszerek

3.4.1. Adatbázis elkészítése

Az elmúlt évek (2008-2010) során a vizsgált három barlang összesen 24 pontján végeztünk mintavételezést. Hogy a hosszú távú időbeli különbségek is láthatóvá váljanak, a friss adatokat az adatbázis elkészítése során kiegészítettem a korábbi években (1987 és 2007 között) mért adatsorokkal. A több mint 20 évet felölelő, 515 adatsort tartalmazó adathalmaz, mivel különböző jelentések adataiból állítottam össze, több esetben átfedéseket tartalmazott. Ezek, valamint az esetleges rossz mérésekből, elgépelésekből származó hibák kiszűrését az Excelben az adatsorok rendezésével oldottam meg, másrészt grafikusán ábrázoltam minden egyes mintavételi pont értékeit és a kiugró értékeket, esetleges elírásokat töröltem az adatsorból. Ugyanez vonatkozik azon nulla értékekre is, ahol nem volt egyértelmű, hogy a mért adat kimutatási határ alatti (k.h.a.) értéket jelent vagy a mérés hiányát jelöli.

Az így megtisztított adatbázis már alkalmas arra, hogy azt statisztikai eszközök segítségével elemezzük.

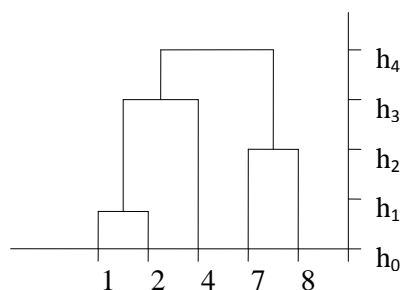
3.4.2. Egyszerű statisztikai módszerek

Kiszámoltam minden mérési pont összes paraméterére az alábbi statisztikai változókat: átlag, medián, módusz, kvartilisek, szórás, maximum, minimum. E jellegadó értékek a további analízishez jó tájékoztatást adnak, ám egyrészt a hosszú idősoroknál előforduló trendek miatt hamis következtetések levonását eredményezhetik; másrészt egy „matematikai módszerekkel (pl. mediánokból) létrehozott összetételű víz” (KOVÁCS et al 2005) a valóságban sosem folyt le a barlangban. E statisztikai változók helyett olyan módszert kell alkalmazni, amellyel lehetőség nyílik a *valós* mérési adatok, adatsorok csoportokba rendezésére, a köztük lévő összefüggések feltárására. Ilyen sokváltozós adatelemző módszer az általam alkalmazott klaszter-analízis is.

3.4.3. Klaszter-analízis

A klaszterezés egy olyan kódolási művelet, amikor a sok jellemzővel leírt bonyolult objektumot egyetlen számmal, csoportjának (klaszterének) kódjával jellemezzük (HORVAI et al 2001). A módszert a hidrogeokémia területén már több ízben alkalmazták vízszint- és vízkémiai idősorok elemzésére (KOVÁCS et al 1997, KOROKNAI et al 2005 stb.), segítségével csoportosíthatók a hasonló paraméterekkel rendelkező/hasonlóan viselkedő mérőpontok.

A klaszterezés során minden egyes mintát a vizsgált paramétereinek alapján, a vizsgált paraméterek számával megegyező többdimenziós térben egy ponttal ábrázolunk. A számítások alapját az összes pontnak az összes ponttól mért távolságaiból álló távolságmátrix képezi. A távolságok mérésére mi az ún. euklidészi távolságot alkalmaztuk. Mivel az egyes tengelyek mentén az eltérő léptékek használata befolyásolná a távolságszámítást, az adatokat célszerű normálni. A távolságmátrix rendezésével a mérési minták csoportokba sorolhatók. A csoportokba rendezéshez több eljárás ismert, munkám során az ún. hierarchikus klaszterezést, ezen belül a *Ward*-módszert alkalmaztam. A módszer kezdetben az összes elemet külön-külön osztálynak tekinti, majd az osztályok összevonásával lépésről lépésre újabb osztályozási szinteket alakít ki, míg végül minden elem egyetlen osztályba kerül. Az osztályozás megjelenítése dendrogrammal történik, amelynek két tengelyén a transzformált távolság (h) illetve a vizsgált minták találhatók (2. ábra).



2 ábra. Dendrogram

A klaszter-analízis megköveteli a vizsgált adatbázis teljességét, azaz a minták mindegyikének rendelkeznie kell minden paraméter mért értékével. Ezért csak azokat a mért paramétereket vontam be a vizsgálatba, amelyekről a legnagyobb számban rendelkezésre állt mérési adat, és a hiányos adatsorokat töröltem az adatbázisból. Fontos szempont volt az is, hogy az egyes paraméterek között ne legyen erős összefüggés, ezt korrelációs vizsgálattal ellenőriztem. Így a további számításokhoz nyolc komponens (HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na, K) 186 adatsorhoz tartozó koncentráció-értékeit használtam fel.

Az SPSS program segítségével elvégzett klaszteranalízissel a helyszín kódjával és a mérés dátumával azonosított mintákat hét csoportra különítettem el, a csoportosítás helyességét diszkriminancia-vizsgálattal ellenőriztem (3. melléklet). Ennek során %-os értékhez jutunk arra vonatkozóan, hogy a csoportosítás mennyire megfelelő, ill. javaslatot kapunk arra is, hogy mely mintavételi pontokat kell átsorolni egy másik osztályba ahhoz, hogy a csoportosítás tökéletesebb legyen. Az általam végzett vizsgálat során a hierarchikus klaszterezéssel nyert csoportosítás 99,5%-ban jónak bizonyult.

A diszkriminancia-analízis során kapjuk meg az egyes komponensekre számított Wilks-féle Lambda értékeket is (1. táblázat). Ez olyan $0 \leq \lambda \leq 1$ szám, amely megmutatja, hogy egy adott komponensnek mekkora szerepe volt a csoportosítás kialakításában (ha $\lambda=1$, a csoportok kialakulásában az adott paraméter nem vesz részt; ha $\lambda=0$, akkor erősen befolyásolja azt).

1. táblázat. Az egyes komponensek szerepe a csoportok kialakításában

	Wilks-féle Lambda érték
Cl ⁻	0,13
Ca ²⁺	0,18
SO ₄ ²⁻	0,23
Na	0,27
NO ₃ ⁻	0,28
Mg ²⁺	0,29
HCO ₃ ⁻	0,39
K	0,46

3.5. Grafikus megjelenítések

Box-whisker diagram

Az egyes komponensek csoportokon belüli statisztikáit (kvartilisek, kiugró és extrém értékek mg/l egységben) SPSS programban készített box-whisker diagramokon ábrázoltam. Ez rávilágít arra, hogy mely paraméterek mennyire játszottak szerepet az egyes csoportok elkülönítésében.

Piper-diagram

Mivel a diagram a legfontosabb anionokat és kationokat egyszerre jeleníti meg, kiválóan alkalmas az egyes mérőpontok vízmintáinak grafikus összehasonlító ábrázolására. Elkészítéséhez a Rockworks programot használtam fel. A diagram három részből áll: a kation- és anionháromszögben elfoglalt hely jelöli ki a rombuszban betöltendő helyet, amely az egyes komponensek meq/l-ből számolt %-os arányát tükrözi. A módszert eredetileg vizek eredetvizsgálatára, geológiai környezet leírására dolgozta ki PIPER (1953), ezért csepegő vizeknél a módszer hiányosságának tekinthető, hogy az egyébként felszín alatti vizeknél elhanyagolható, nagyobb mennyiségben csak szennyezőként megjelenő nitrát-ionokat nem jeleníti meg.

Stiff-diagram

A Stiff-diagrammal (Rockworks program) már tetszőlegesen megválasztott kationok és anionok jeleníthetők meg, meq/l koncentrációban. Segítségével jól ábrázolhatók a mérőpontok ill. a mintavételi időpontok közötti változások.

Idősorok

Az idősoros vizsgálatokhoz felhasználtam azokat az adatsorokat is, amelyek a klaszteranalízisbe egyes paraméterek adathiánya miatt nem fértek bele. Az egyes komponensekre készített idősorokat Excel programban készítettem el.

4. Értékelés

4.1. A barlangi beszivárgó vizek kémiai jellemzői

A pH értékek eltérése az egyes mérőhelyek között 2 egységnél kisebb; a minimum érték 6,9, a maximum 8,2 pH egység volt.

A vezetőképesség értékek között egy nagyságrendnyi különbség is előfordul. A maximális értéket (7900 $\mu\text{S}/\text{cm}$) az m6, a minimumot (470 $\mu\text{S}/\text{cm}$) az m5 mérőhelyen mértük. Minden barlang esetében voltak kiugróan magas értékek, ami a csepegő vizek származásának, eredetének jelentős eltérését jelzi. A magas vezetőképesség értékek egyaránt jelezhetnek külső szennyeződést és eltérő közettani viszonyokat.

A nyolc főbb komponens mért értékeiből (hidrogénkarbonát, kalcium, magnézium, nitrát, klorid, szulfát, nátrium, kálium) készült klaszteranalízis eredményeként a beszivárgó vizek 7 csoportját különítettem el (2. táblázat). A 0.5 alatti λ értékek (1. táblázat) azt mutatják, hogy a csoportosítás kialakításában minden komponensnek jelentős szerepe volt, leghangsúlyosabban a kloridnak, és a (vezetőképességgel a legtöbb mérőpont esetén jól korreláló) kalciumnak. Az egyes vízkémiai paraméterek mennyiségét box-whisker diagramokon ábrázoltam csoportok szerinti bontásban (4. melléklet).

Mérési pontjaimon a hidrogénkarbonát mediánértéke 110-189 mg/l között mozog, ami alacsonyabb más magyarországi karsztvidéken tapasztaltaknál (Aggteleki-karszt, Bakony 200-400 mg/l). Ez a talajtakaró teljes vagy részleges hiányával és degradáltságával magyarázható, valamint azzal, hogy itt a beszivárgási zóna vékonyabb, minőségét tekintve pedig nagyobb agyagtartalmú. A 2. csoport kiugró, 400 mg/l körüli értékei egyetlen, a Pál-völgyi-barlang déli szakaszában található mérőponthoz (p8) rendelhetők. Itt különböző mérőpontokon korábban hasonló értékeket mértek (TAKÁCSNÉ 2001) így ezeket nem

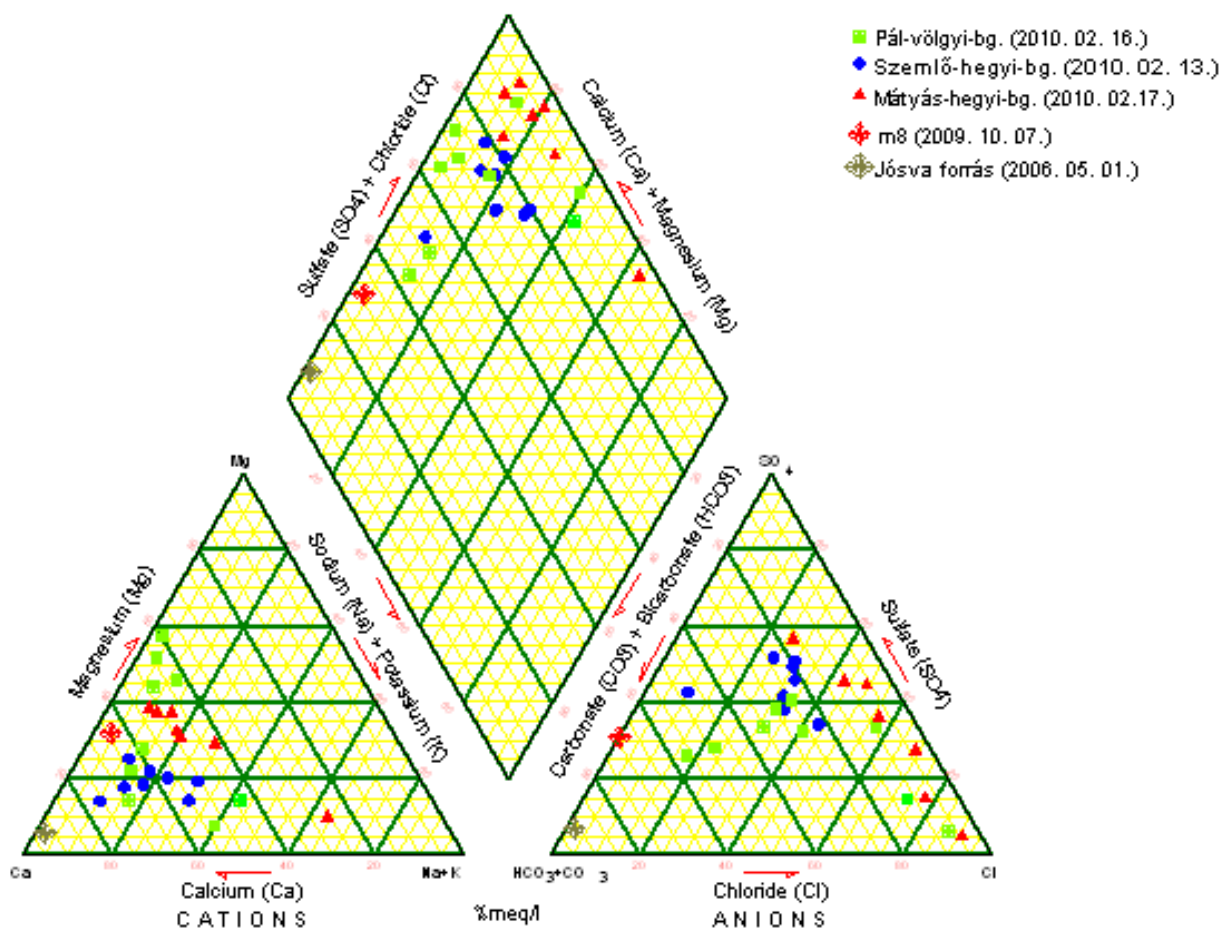
tekinthetjük mérési hibának. Az 1-3. magasabb, az 5-7. csoportok alacsonyabb hidrogénkarbonát-tartalommal rendelkeznek. A kalcium mennyisége a hidrogénkarbonáttal ellentétes irányban, az 1. és 7. csoport között fokozatosan nő (100-261 mg/l-re). A magnéziumnál hasonló tendencia figyelhető meg (23-133 mg/l).

2. táblázat. A klaszteranalízissel elkülönített csoportok és az egyes csoportokba tartozó mintavételi pontok

csoporthatár	jel	db arány (csoporthatár/összes)	idő	csoporthatár	jel	db arány (csoporthatár/összes)	idő
1	s70	10/11	1992-2010	3	s10	4/11	1994-2005
1	s40	7/8	1994-2010	3	s40	1/8	2000. 06.
1	s30	4/10	2009-2010	3	s10	4/11	1994-2005
1	s60	4/11	2009-2010	3	s40	1/8	2000. 06.
1	s10	1/11	1992. 07.	3	p9	1/5	2008. 11.
1	p9	4/5	2009-2010	3	p4	1/7	2001. 08.
1	p1	4/6	1992-2001	4	s20	8/9	1994-2010
1	p2	6/6	1992-2010	4	s80	10/10	1999-2010
1	p3	6/6	1992-2010	4	s10	6/11	2007-2010
1	p6	4/4	2008-2010	4	s50	4/11	2009-2010
1	p8	1/6	2009. 03.	5	p5	5/5	1992-2010
1	p4	6/7	1992-2010	5	m6	3/3	2008-2009
1	m5	9/9	1987-2010	6	p1	2/6	2009-2010
2	p8	5/6	1999-2010	6	m4	11/11	1987-2010
3	s60	7/11	1992-2008	6	m3	11/11	1987-2010
3	s50	7/11	1992-2008	6	p7	4/4	2008-2010
3	s20	1/9	2000. 06.	6	m7	4/4	2009-2010
3	s70	1/11	2000. 06.	7	m1	6/6	2008-2010
3	s30	6/10	1990-2008	7	m2	10/10	1987-2010

A Kh. átlagértékei minden csoport esetében 1,0-tól jelentősen különböznek (pl. 1. csop. Kh.=2,5; 7. csop. 15,2), ami arra utal, hogy e vizek nem tisztán karsztos környezetből származnak (3. ábra). Ezt a különbségekből képzett állandó keménység értékek is jól

mutatják. Az alacsonyabb Kh.-ú és állandó keménységű pontokat az 1. és 3. csoportokban találjuk (pl. s30, p4). A kalcium mennyiségét tekintve kiugrást jelent az 5. csoport, amely rendkívül magas állandó keménységgel (23,9) és Kh.-val (12,2) rendelkezik.



3. ábra. A beszivárgó vizek Piper-diagramja – összehasonlítva egy, az Aggteleki-karszton vett, a karsztos eredetre utaló - jellemzően Ca-Mg-HCO₃⁻-os - forrásmintával (Jósva-forrás), valamint a Mátyás-hegyi-barlang egy alacsony intenzitású csepegéssel rendelkező mérőpontjával (m8, bővebben ld. 4.2. fejezet)

A nitrátion jó szennyezésjelző paraméter. Értéke a mérőpontok esetében tág határok között (27-218 mg/l) változik, mutatva ezzel a szennyezés regionális különbségeit. Legnagyobb az érték a 4., kizárólag a Szemplő-hegyi-barlang mérőpontjait tartalmazó (s10, s20, s50, s80) csoportban. A 10/2000 25 mg/l-es határértékét többszörösen meghaladja a 2., 3., 6. és 7. csoport is. Mennyisége legalacsonyabb az 5. csoportban, amelybe a Szépvölgyi-út alatt található két mérőpont tartozik (p5, m6).

Utóbbi mintavételi helyeken a domináns, vezetőképességet meghatározó anion a klorid (pl. m6 pontban korrelációs indexük 0,99). A klorid ezenkívül a 6-7. csoportban (jellemzően a Mátyás-hegyi barlangban) jelenik meg nagyobb mennyiségben (468 ill. 440 mg/l), a többi

mérőponton értéke 92-163 mg/l közötti. A 10/2000. alapján határértéke 250 mg/l, ezt a 6-7. csoport mediánjai haladják meg (304 ill 556 mg/l).

A csoportszám emelkedésével a szulfát növekvő értéket mutat. Mivel e vizeket az áramlási rendszerek beszivárgási zónájában mintáztuk, feltételezhető, hogy a szulfát *egy része* – bár a márgás fedőüledékből történő kioldódás is jelentős lehet - nem természetes eredetű. Ezt támasztják alá egyes mérőpontok időben történő, esetenként tendenciózus változásai valamint nagy ingadozásai (*ld. 4.4. fejezetek*).

A nátriumértékek az 1-2. csoport esetén alacsonyok, (27 ill. 15 mg/l), a többinél is 100-150 mg/l alattiak. 539 mg/l-es értékével kilóg a sorból az 5. csoport, amely a kloridtartalomban is markánsan elkülönült a többitől. Egyenértékből számolt arányuk $Cl^-/Na=2,3$ (mindez a többi csoport átlagát véve 3,0).

A kálium rendszerint kis mennyiségben jelenik meg a felszín alatti vizekben, ez itt is jellemző, értéke a 3. csoport kivételével (9 mg/l) mindenütt 5 mg/l alatt marad.

4.2. Beszivárgási viszonyok

A barlangok feletti intenzív területhasználat (utak, beépített területek, mezőgazdaság) miatt csupán néhány olyan pontot találtam, ami az eredeti, természetes beszivárgási viszonyokat reprezentálhatja. Kérdés, hogy a magasabb agyagtartalmú fedőrétegből természetes körülmények között miből, mennyi oldódhat ki.

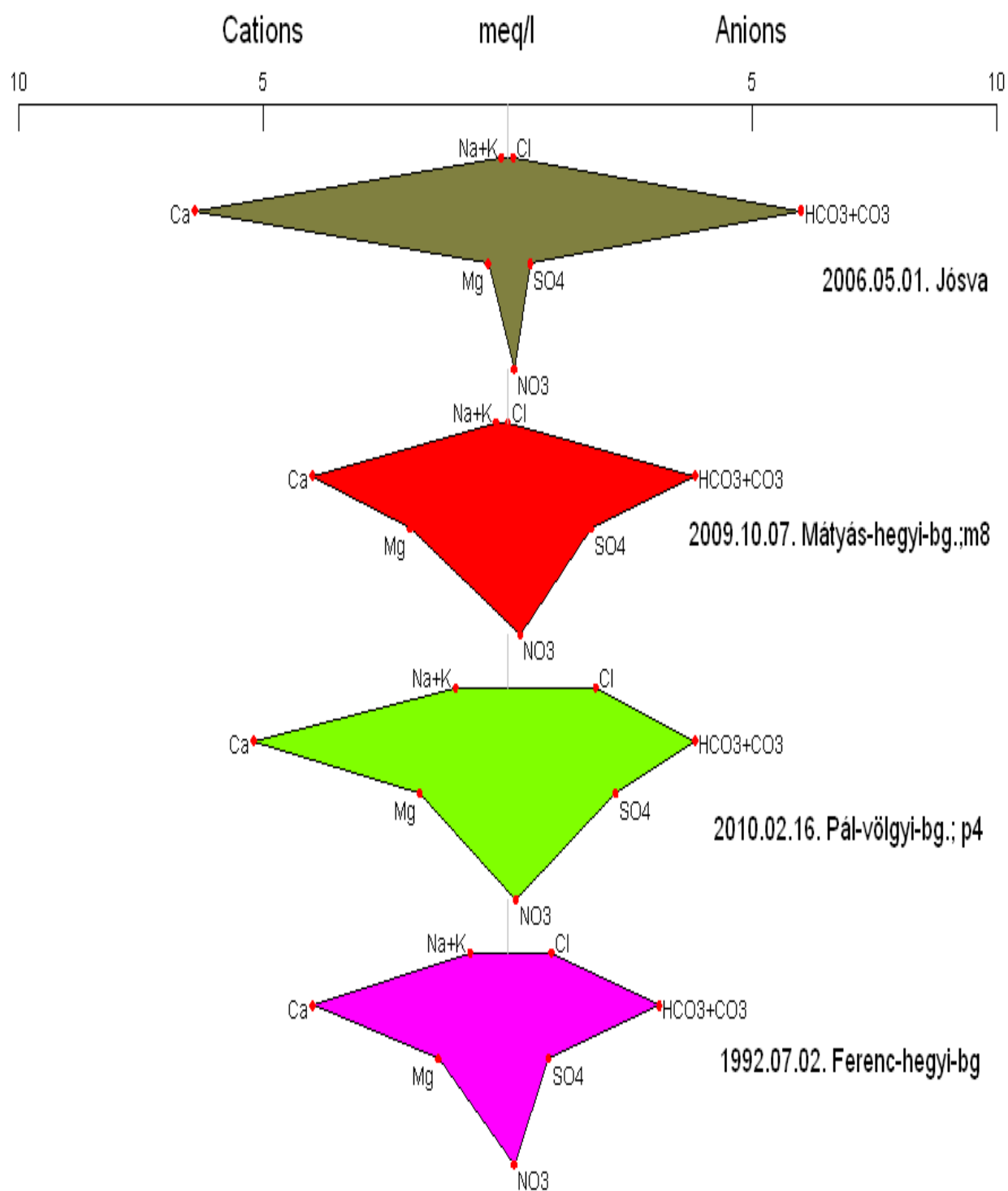
A fedőréteg tulajdonságaira és a beszivárgás sebességére vonatkozóan a területen eddig két kísérletet végeztek olyan helyeken, ahol nincs vagy minimális (volt) a felszíni beépítettség: a terület beszivárgási viszonyait vizsgálták a Pálvölgyi-barlangnál eocén mészkőben és a felette elhelyezkedő vékony (6m) márgában (KESSLER 1957) valamint a József-hegyi-barlangnál budai márgában (SÁRVÁRY-MAUCHA-IZÁPY 1992). A márgás fedőrétegen átszivárgó víz átlagos függőleges szivárgási sebessége intenzív zápornak megfelelő mesterséges csapadékkal (20 ill. 53 mm az első 2 óra alatt) 3,9 ill. 1,2 m/h-nak adódott. A vizsgált budai márgában a függőleges szivárgás sebessége utóbbi kísérletnél 3,3-szor kisebbnek mutatkozott, mint az eocén mészkőben.

A József-hegyi-barlang Márgás-folyosójában végzett kísérlet során 266,6 m²-nyi mesterséges csapadékkal elárasztott területen 24 kg NaCl-ot szórtak ki. E kísérleti vízgyűjtőn a terep lejtőmeredeksége 10%, a budai márga rétegvastagsága 24-42 m között változó. A vízgyűjtőterületre eső 5 mérőhely közül 3 volt, ahol jelentős vízhozam-, és (késéssel) kloridtartalom-növekedést regisztráltak: a mesterséges csapadék legnagyobb része a kísérleti vízgyűjtő mélypontján szivárgott le, ahol több mint 600 mg/l-es értékeket mértek. A legvastagabb fedőtakarójú részen kis növekedés több mint 20 órával az első mérés után következett be, az általában maximális 60 mg/l körüli kloridion helyett 70-80 mg/l-es értékeket mértek.

A kísérletek eredményei szerint a budai márga kis területen is nagy változatossággal befolyásolja a beszivárgó víz kémiai összetételét, a lejtésviszonyoktól, a rétegvastagságtól és a geológiai adottságoktól (repedezettség, törés- és rétegdőlésirányok) függően. Egy-két mm-es törésrendszere a mészkőnél négyszer lassabban engedi át a vizet, ám repedések mentén és a törmelékes zónákban a szivárgási sebesség az említett értékeknek többszöröse lehet.

Márgával fedett, és beépítetlen a Ferenc-hegyi-barlang és a Mátyás-hegyi-barlang feletti területek egy része. Itt, illetve a Pál-völgyi-barlang már említett részén található mérőpontok (f1, m8, p4) beszivárgó vizeinek egyenértékeit Stiff-diagramon ábrázolva (4. ábra) (az utólagosan ábrába bevont nitrátot nem számítva) kb. ideális (szimmetrikus), a Ca^{2+} - HCO_3^- átlója mentén kihasasodó, - a márga lokális hatásától függően - kissé nyújtott Mg^{2+} - SO_4^{2-} oldalú hatszög alakot kapunk, ami e vizek természetes állapotát mutatja. Feltevésem ellenőrzésére ezt összehasonlítottam egy, az Aggteleki Nemzeti Park területén mészkőből fakadó forrásvíz diagramjával, amelynek alakja csak a magnézium és szulfát kis mennyisége és a nagyobb karbonátkeménység miatt tér el (hiszen forrásvíz).

Hogy ezeken a helyeken valóban közel a természetes állapotot tükröző vizek szivárognak/szivárogtak le, azt a kizárólag időjárási viszonyoktól függő – az év nagy részében alacsony intenzitású - csepegés mutatja (ennek valószínű oka lehet a márgás fedőréteg kisebb permeabilitása). A lassabb átszivárgásból adódóan a vizek közvetlen érintkezési ideje megnő, ami növeli az oldódás mértékét és egyéb kémiai folyamatok lejátszódásának esélyét.



4. ábra. A Jósua-forrás (Aggteleki-karszt) és három barlangi beszivárgó víz (Budai-hegység) Stiff-diagramja

4.3. A beszivárgó vizek csoportosítása

A csoportok jellemzéséhez az egyes komponensek csoportmediánjait, valamint az ezekből képzett összes oldott sótartalmat használtam fel. A csoportokat alkotó mérőpontokat a 2. táblázat és az 1. melléklet mutatja.

Az 1. csoport a legszínesebb: ide tartozik a legtöbb mérőpont (összesen 68 adatsor). A mediánokból képzett oldott anyag tartalom ebben a csoportban a legalacsonyabb, mindössze 629 mg/l. Itt a legkisebb az állandó keménység és a Kh., ennek oka, hogy a hidrogénkarbonát a többi csoporthoz viszonyítva (kivételem 2. csop.) magasabb, az összes keménység általában alacsonyabb. Az anionok közül a klorid 100 mg/l alatti, a szulfát határérték alatt marad, a nitrát azonban már ebben, a természetes állapothoz legközelebb álló vízmintákat tartalmazó csoportban is meghaladja a 10/2000. határértéket. A nitrát-tartalmak miatt e csoport sem tekinthető tehát antropogén hatásoktól teljesen zavartalannak. A csoportba tartozik a Pál-völgyi-barlang mérőpontjainak többsége, a Szemlő-hegyi-barlang mérőpontjainak fele, valamint az m5 pont.

A 3. csoport értékei az 1.-hez hasonlóak (pl. összes sótartalom 745 mg/l), a két csoport a nitrát kétszeres mennyisége miatt válik el. Csoportalkotók: tartósan (2008-ig ill. 2005-ig) az s30, s50, s60 illetve az s10 pontok, valamint egy-egy időpontban az 1.csoport néhány mérőpontja (a csoportok közötti áthelyeződés ezekben az esetekben mérési hibából, vagy valamilyen váratlan esemény hatására bekövetkező vízminőség-változásból származhat).

A 2. csoport külön kategória: egyetlen mérőpont (p8) alkotja, elkülönítését a magasabb hidrogénkarbonát-tartalom indokolja. Az összes sótartalom 1136 mg/l. A mintavételi pontra – főleg az anionok esetén - jellemző a nagy változékonyság, illetve a szulfát és a klorid előző csoportoknál magasabb, valamint a magnéziumtartalom átlagosnál magasabb értéke (223, 163 ill. 97 mg/l).

Az összes csoport közül a 4.-ben a legmagasabb a nitrát-tartalom: 213 mg/l, ez meghaladja a határérték nyolcszorosát! Az összes sótartalom több mint 1000 mg/l. Ilyen mennyiségű nitrát csak és kizárólag a Szemlő-hegyi-barlang vizeiben figyelhető meg.

Az 5. csoport a p5 és m6 mérőpontok adatsorait hiánytalanul tartalmazza. Mindkét pont a Szépvölgyi-árok (és a benne kanyargó forgalmas út) alatti törmelékzóna csepegő vizét gyűjti össze, amelynek kloridtartalma (1718 mg/l) több mint 12-szerese az 1-4. csoport mediánokból képezett átlagértékének. A nátriumértékek szintén kiugróak (539 mg/l).

A 6-7. csoport mintavételi pontjai szintén a Mátyás-hegyi-barlang törmelékzónájában vannak, illetve ide tartozik még a Pál-völgyi-barlang p7 - és újabban, p1 - mérőpontja.

Mindkét csoportban alacsony a hidrokarbonát és magas valamennyi többi anion mennyisége. A két csoport a magnéziumtartalomban (az m1 és m2 mérőpontokat reprezentáló 7. csoportban 134 mg/l, 6. csoport: 73 mg/l) és a szennyezettség mértékében különbözik (a 7. csoport szulfáttartalma közel kétszeres; 556 ill. 304 mg/l). A szennyezettség nagyságrendje, összehasonlítva az 1. csoport zárójelben közölt állandó keménység és Kh. értékeivel: 24,5 (4,5) mgé/l ill. 10,7 (2,5).

4.4. Területi különbségek és időbeli változások

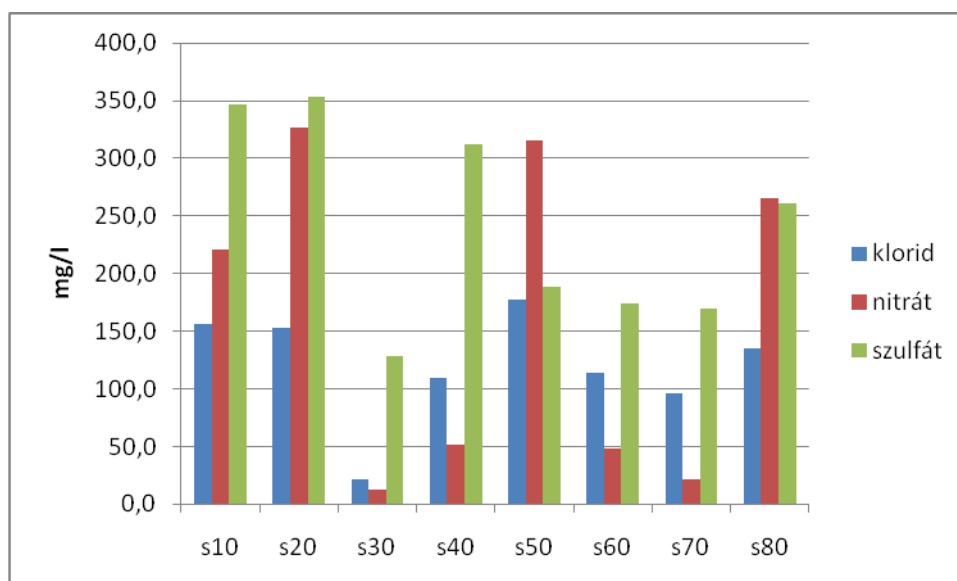
A klaszteranalízissel kapott csoportok jellemzően úgy különültek el, hogy azokat egy-egy adott barlang néhány mérőpontja uralja. Ez azt mutatja, hogy a beszivárgásban (mennyiségében és minőségében egyaránt) területi különbségek vannak.

Több esetben egy adott mérőhely különböző időpontokban mért adatsorai a klaszterezés során más-más csoportba kerültek. Ez arra utal, hogy az adott pont beszivárgó vizének minősége két évtizeden belül jelentősen megváltozott. Az időbeli változásokat táblázatokban illetve egy-egy példán bemutatva, diagramokon és grafikonokon ábrázoltam.

4.4.1. Szemlő-hegyi-barlang

A Szemlő-hegyi-barlang beszivárgó vizei antropogén hatást mutatnak: általánosságban a nitrát-szennyezettség jellemző, de egyes mérőpontoknál a vizek klorid és szulfáttartalma is jelentős. A szennyezettség mértékében jelentős különbségek vannak (5. ábra), a felszíni lejtős térszín alatt elhelyezkedő s10 és s20, a barlang túlsó végpontjánál, vízszintes pihenő alatt lévő s80, illetve a felszínhez legközelebbi s50 mérőpont a legszennyezettebbek. Minimális szennyezettséget mutat az s30 és s70 pont, megfigyeléseim szerint ezeken a helyeken a csepegés intenzitása is alacsonyabb, valószínűleg a fedő rétegek vízvisszatartása miatt. Az s30, s40 s50 és s60 pontok szennyezettsége időben változó (s50 romlik, a többi javul).

A barlang a Ferenc-hegy vízszintes pihenője és lejtője alatt helyezkedik el, a járatok egy része a márgarétegekbe is felharapózik. A mérőpontok között a beszivárgás intenzitásában és a tapasztalt vízminőségben különbségeket okozhat az, hogy egyes helyeken a márgarétegek vízvisszatartó hatása érvényesül (pl. s70). Az s60 pont esetén pedig a fedő, kb. 30°-os dőlésű márgaréteg gyorsabban vezeti le a beszivárgó vizet, mint a kőzet mikro-repedésrendszere, így a szűrőhatás is kisebb. A gyorsabb szivárgásra az intenzív beszivárgás (t. m. 10 l/nap) is utal.



5. ábra. Klorid-, szulfát- és nitrát-koncentrációk a Szemlő-hegyi-barlang csepegési helyein

Az 1. melléklet térképén feltüntetett csatornahálózat alapján joggal feltételezhető, hogy e mérőhely esetében a szennyezést és az intenzívebb szivárgást nemcsak a felszínről befolyó vizek, hanem a réteg felett vezető közcsatorna esetleges szivárgása okozhatja. Ebben az esetben tehát lokalizálható a szennyező forrás, a többi pontnál azonban nehéz eldönteni, hogy az építkezések miatt korábban is, és napjainkban is folyamatosan bolygatott felszíni rétegek hogyan módosítják a felszíni vizek útját és minőségét. A csatornahálózat hatásának értékelését nehezíti, hogy a telkeken belüli bekötésekről, az esetleg még használatban lévő illegális szikkasztókról, ülepítőkről nem lehet hiteles információt szerezni.

Az egyes mérőpontok vízminősége közötti különbség a Stiff-diagramokon jól megfigyelhető (5. melléklet). A kevesebb szennyezést kapó mérőpontokon az anionok között a hidrokarbonát van túlsúlyban. Az s80-nál viszont a nitrát a meghatározó ion. Az egymáshoz közeli s10 és s20 mérőpontnál a nitrát mellett a nátrium és a klorid, az s40-nél viszont a nitrát helyett a szulfát értéke magasabb az eltérő típusú szennyezés hatására. A klorid a fertőtlenítésre használt hipokloritokból, mosószerekből, valamint az útsózásra használt NaCl-ből származhat. Kisebb részben a márgában található ásványok természetes mállásából eredhet.

Bár a márgás fedőüledékből és a gipszből történő kioldódás is jelentős lehet a barlang egyes részein, feltételezhető, hogy a szulfáttartalom *jelentős része* nem természetes eredetű. Ezt támasztja alá az ion koncentrációjának legtöbb mérőponton tapasztalható fokozatos növekedése 1994 és 2010 között (6. ábra).

Az általam vizsgált, általában $\mu\text{g/l}$ értékben jelenlévő komponensek közül a kemikáliák használatára utaló foszfétszennyezés három mérőponton fordul elő. Közülük az s60 pontban az érték növekedése, a másik két ponton csökkenés tapasztalható.

Az időbeli változásokat FEHÉR 2008-ig bezárólag részletesen megvizsgálta. Véleménye szerint a hidrokarbonát-tartalom változásában tapasztalható periodicitás a vegetációs időszakokkal függ össze. Mértékét a talaj mikrobiális folyamatai nagymértékben befolyásolják. Ez alól csak az s40 mérőpont kivétel, ahol a szennyezés fedheti el a természetes folyamatokat.

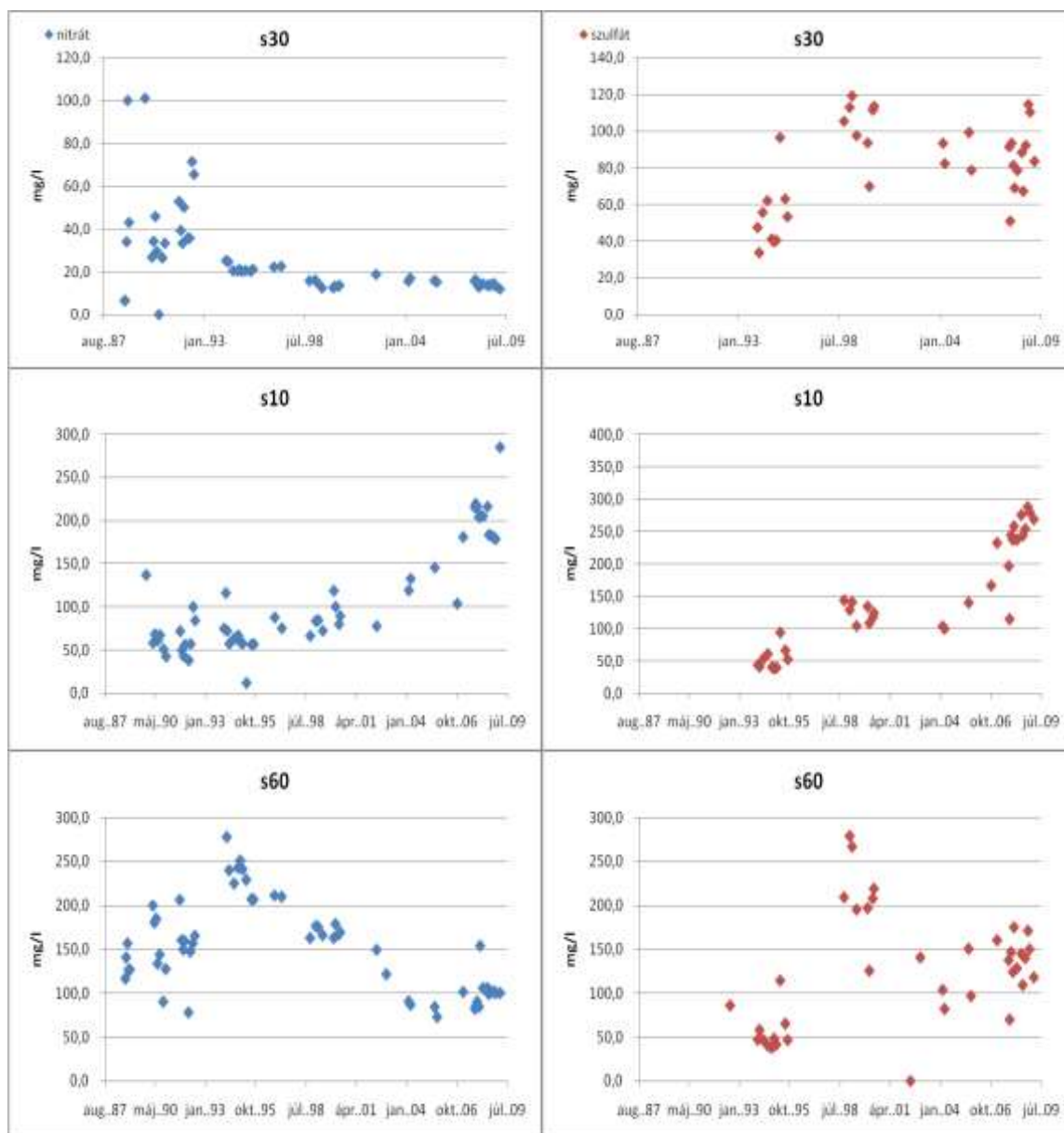
A barlangban a becsepegő vizek minősége az elmúlt két évtizedben a legtöbb ponton romlott (3. táblázat).

3. táblázat. Egyes paraméterek időbeli változásai (1987- 2010) a Szemlő-hegyi-barlang mérőhelyein (FEHÉR 2009 alapján)

	Lúgosság	Vezető- képesség	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na
	mg/l	$\mu\text{S/cm}$	mg/l				
s10							
Min - max Median	2,0 - 5,0 3,4	580 - 2170 1246	38 - 340 150	12 - 220 79	39 - 288 127	0,2 - 2,0 0,7	55 - 200 144
s20						—	
Min - max Median	1,3 - 3,7 2,6	1020 - 2100 1497	36 - 282 115	79 - 274 201	66 - 351 212	—	34 - 201 98
s30						—	
Min - max Median	1,3 - 4,2 2,6	489 - 803 608	4 - 142 26	6 - 101 21	34 - 119 82	—	16 - 70 28
s40						—	
Min - max Median	1,5 - 4,6 2,8	617 - 1425 809	22 - 222 42	6 - 119 61	38 - 303 131	—	4 - 90 40
s50							
Min - max Median	1,4 - 4,0 2,9	711 - 1370 856	29 - 209 78	46 - 382 115	35 - 239 125	0,2 - 3,1 2,3	28 - 148 85
s60							
Min - max Median	1,6 - 4,1 2,8	923 - 1605 1132	68 - 259 140	73 - 278 154	38 - 278 128	0,1 - 2,3 0,7	54 - 208 80
s70						—	
Min - max Median	1,2 - 3,2 2,2	549 - 837 765	9 - 144 57	2 - 72 21	33 - 167 103	—	8 - 39 26
s80						—	
Min - max Median	1,2 - 4,8 2,5	815 - 1545 1134	36 - 193 80	33 - 256 183	34 - 230 158	—	14 - 70 41



A növekedés oka egyes esetekben a növekvő felszíni szennyezés - pl. az s10 mérőpont két évtized alatt fokozatosan az 1.-ből a 4. csoportba vándorolt át (6. melléklet), ami elsősorban a nitrátértékek erőteljes növekedésének tudható be. Másutt (pl. s70) az értékek emelkedése annak tulajdonítható, hogy a szennyeződések a kőzettest egyre kisebb arányban tudja megszűrni. Az s60 és s30 pontban ugyanakkor javulás figyelhető meg.

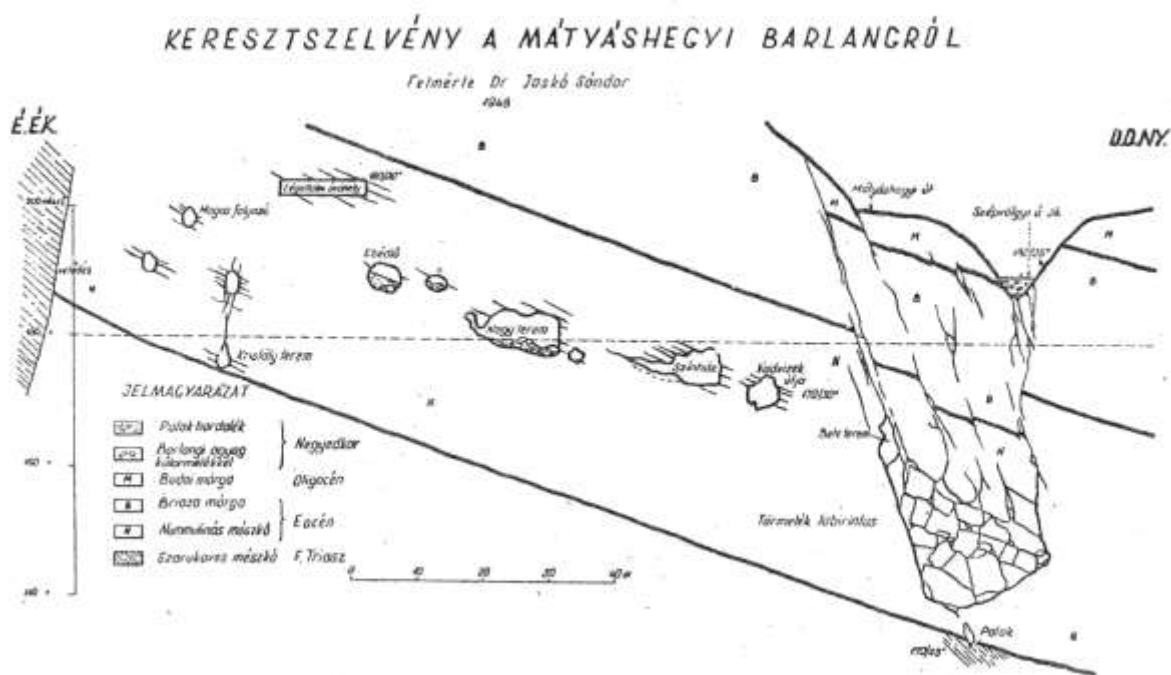


6. ábra. A nitrát- és szulfáttartalom időbeli változása a Szemplő-hegyi-barlang néhány pontján

Az elmúlt másfél évben e tendenciák tovább folytatódtak (ld. s30, s60 3.-ból 1. és s50 3-ból 4. csoportba való mozgása 2009-től). A nitrát és a szulfát változását néhány kiragadott mérőpontra a 6. ábrán mutatom be.

4.4.2. Mátyás-hegyi-barlang

A barlang jellegzetessége, hogy meglehetősen száraz, a csepegés a Szép-völgy alatt található zónára korlátozódik, ennek nagy része – ahogy az a keresztmetszvényen (7. ábra) is megfigyelhető - hasadékokkal sűrűn átjárt (ún. Törmelék-labirintus). Itt a szivárgási sebesség a márgában a kísérletileg kapott értékeknek (4.2. fejezet) többszöröse lehet (a barlangban csepegés intenzitási méréseket eddig még nem végeztek). A felszínen nem található természetes talaj, a kőfejtőt a korábbiakban részben szeméttel, sittel töltötték fel.

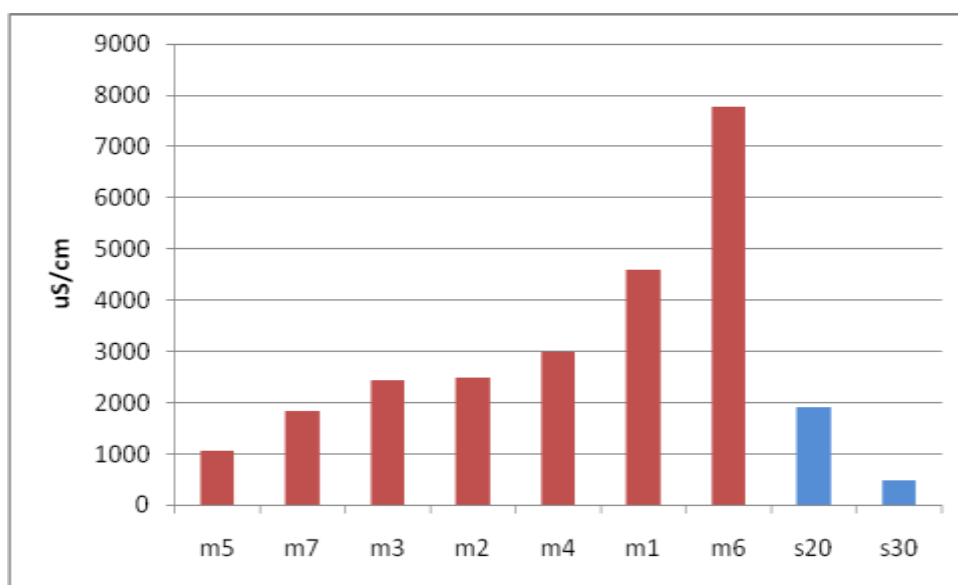


7. ábra. A főfolyosók és a Szépvölgyi-árok alatt elhelyezkedő törmelékes zóna (Törmelék-labirintus)

(JASKÓ in KÁRPÁT 1983)

Természetes talajtakaró foltokban csak a Mátyás-hegy lejtőjén található. Az innen beszivárgó vizek mintavétele a kis csepegési intenzitás miatt nem megoldható (kb. 0,1 l/hónap), ezért a törmelékzónán kívül összesen egy alkalommal tudtunk mintázni (m8). Az itteni víz valamennyi mérőpontunkhoz viszonyítva minimális mennyiségű nitrátot (16 mg/l) és szulfátot (82 mg/l) tartalmazott, kloridot pedig nem tudtunk kimutatni (ld. 4.2. fejezet). Vezetőképessége alacsony, 472 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A többi mérőpont csepegő vizei között vezetőképességük alapján nagy eltérések mutatkoznak (8. ábra). Legalacsonyabb az m5 ponton (1054 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 2009. 02.), de még ez is nagyobb a magyarországi karszterületeken jellemző 600-800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ értéknél. E mérőpont a többitől - és a Törmelék-labirintus központi részétől - távolabb helyezkedik el, ez magyarázza eltérő viselkedését. A többi mérőpont vezetőképessége rendkívüli értékek számít valamennyi budai barlangban. A legmagasabb az m6-é (7780 $\mu\text{S}/\text{cm}$) - ez a Szemlő-hegyi-barlang egyik legszennyezettebb pontján (s20) mért értéknek is több mint négyszerese!



8. ábra. Vezetőképesség-értékek a Mátyás-hegyi-barlangban és a Szemlő-hegyi-barlang két (legmagasabb és legalacsonyabb vezetőképességű) pontján (2009. 02. 25. ill 2009. 02. 19-i adatok)

(KISS 2009 nyomán, némileg módosítva)

A vizsgált vizek hidrogénkarbonát-tartalma csupán 100-130 mg/l (m8: 234 mg/l). Az anionok közül a tisztábbnak számító m5 és m7 pontban a szulfát, az m1, m2, m3 pontban a szulfát és a klorid, az m4 és m6 esetén pedig egyértelműen a klorid a domináns. A nitrátionok arányaikat tekintve elhanyagolhatóak, de a 10/2000 határértékét (25 mg/l, „B”) mindenütt meghaladják (min.: m6 36mg/l, max.: m1 160 mg/l). A legtöbb ponton a nitrit is kimutatható mennyiségben van jelen a mintákban – jelenléte szintén azt mutatja, hogy a törmelékes közettömegben keresztül gyors az átszivárgás, nincs elég idő a $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ oxidációs folyamatra. A vizek foszfátot nem tartalmaznak, ammónium pedig csak néhány korábban mért (2008. 08., 2009. 02.) mintában volt kimutatható. A kationok közül a legtöbb esetben a kalcium dominál, az m4 és m6 pontokon azonban a kloriddal jellemzően együtt mozgó nátrium (is) meghatározó. A magnézium mennyisége az m1 és m2 pontban magasabb.

A szennyező-források azonosítása céljából felszíni vízmintavételezéseket végeztem. Az időszakosan vízzel teli Szépvölgyi-árokban egy hócsapadékos időszak után több ponton vettem mintát. A mérési eredményeket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat. A felszíni vízminták néhány mért paramétere (zárójelben a precizitásokkal) (n. a.: nincs mérési adat)

<i>mintavételi hely, idő</i>	<i>fajl.vezkép.</i>	<i>Cl⁻</i>	<i>Na</i>	<i>SO₄²⁻</i>
2009. 02. 09.:	$\mu\text{S/cm}$	mg/l	mg/l	mg/l
Szépvölgyi-árok 1.	28900	10249 (162)	3223 (22)	32.1 (0.9)
Szépvölgyi-árok 2.	22300	8118 (134)	2391 (28)	23.8 (1.8)
Szépvölgyi-árok 3.	20200	7232 (143)	2065 (19)	35.3 (1.3)
Mátyás-hegyi út, pocsolya	8050	2588 (96)	778 (14)	18.7 (2.8)
Mátyás-hegyi út, pocsolya 2008. 12. 14.	2660	752 (17)	n. a.	41.3 (0.9)

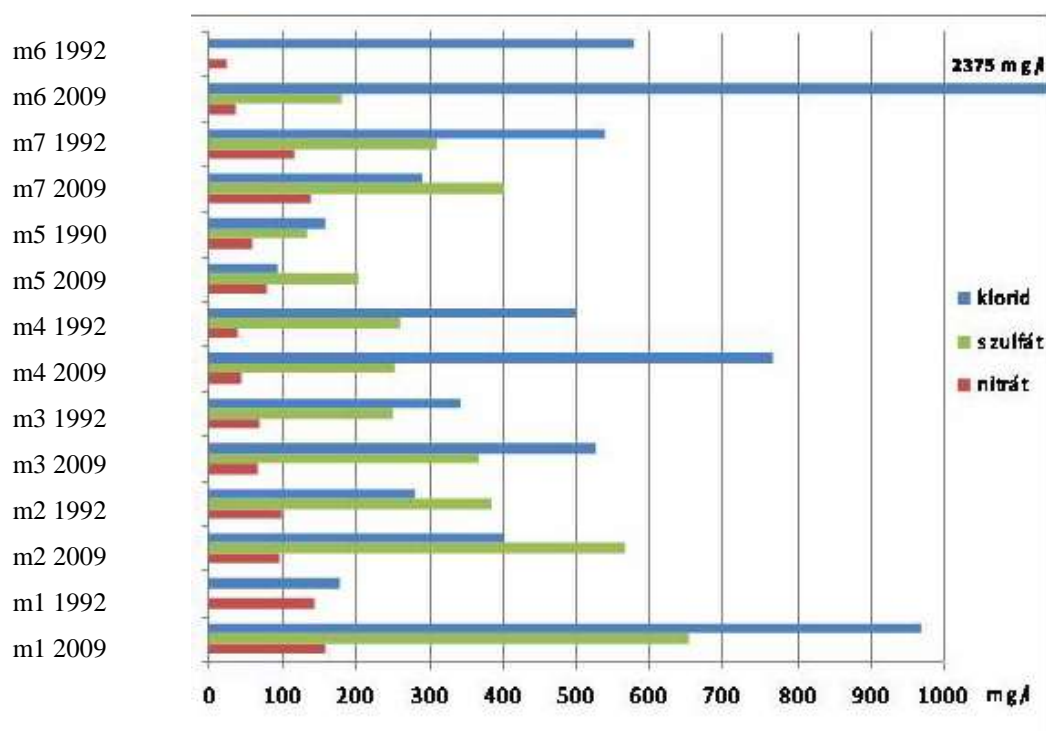
Bebizonyosodott, hogy a szennyezés a Szép-völgy felső része felől érkező, a csapadékelvezető-csatornában haladó, és a kőfejtő környékén alászivárgó vízzel érkezik: az árokból vett vízminták rendkívül magas vezetőképességűek, amit kloridion-tartalmuk okoz. A vízfolyáson lefelé haladva, a Ny-i kőfejtő eléréséig csupán enyhe hígulás volt tapasztalható. A kloridszennyezés és a magas nátriumtartalom fő oka, hogy a Szép-völgyben kanyarog a hegyen átvezető, autóbuszforgalmat is lebonyolító út, aminek téli sózására vizsgálataink szerint napjainkban is NaCl-ot használnak. Emellett a Mátyás-hegyi út padkájában intenzívebb csapadékesemények során összegyűlő és beszivárgó, változó minőségű pocsolyavíz is szennyezi a karsztot (Kiss 2009).

Az 6 mérőpont (elhelyezkedését és értékeit tekintve is) elkülönül: az itt gyűjtött minták extrém magas klorid- (~2400 mg/l), viszonylag alacsony szulfát-, de alacsonyabb nitráttartalmúak. Valószínűsíthető, hogy a karsztos hasadékrendszeren keresztül a többi csepegési helynél közvetlenebb kapcsolatban áll az árok vizével. Ezt a feltételezést támasztja alá az is, hogy a 2009-es nyár és ősz száraz időszaka után e mintavételi helyen megszűnt a csepegés, és csak 2010. februárjában észleltük újra.

A barlangi mintákban mérhető, 10/2000 határérték feletti szulfát eredetére a geológiai adottságok (márga, gipsz) csak részben adnak magyarázatot, hiszen a természetes beszivárgási viszonyokat mutató pontokban ez az érték a legtöbb esetben 100 mg/l alatti. Másrészt az elmúlt húsz év alatt a csepegő vizek szulfáttartalma több ponton 1,5-3-szorosára nőtt (9. ábra, 5. táblázat) – ilyen koncentrációban való jelenléte inkább külső szennyező-

forrás hatására, bomló szerves anyagra utal. Az antropogén eredetet támasztják alá egyes mérőpontok nagy ingadozásai (pl. m2 ponton 290-736 mg/l között) is.

A Mátyás-hegyi-barlangban végzett vizsgálsorozatunk az eddig más budai barlangokban tapasztaltaknál is nagyobb külső hatást mutat, a kloridion-koncentráció az 1992. évi, szintén magas értékekhez képest nem egy mintavételi ponton meg többszöröződött (9. ábra, 5. táblázat).



9. ábra. Klorid-, szulfát- és nitrátkoncentrációk alakulása a Mátyás-hegyi-barlang csepegési helyein (1992. 06. 24. és 2009. 02. 25-i mérések alapján)

A kloridtartalom folyamatos emelkedése a karsztos rendszerbe kerülő szennyezőanyagok mennyiségének növekedése mellett annak is köszönhető, hogy a barlangjáratok feletti márgás szűrőréteg a szennyezőanyagokat egyre kisebb mértékben képes megkötni.

A kloridion-koncentráció éven belüli ingadozását nem sikerült kimutatnom. Ennek lehetséges okai:

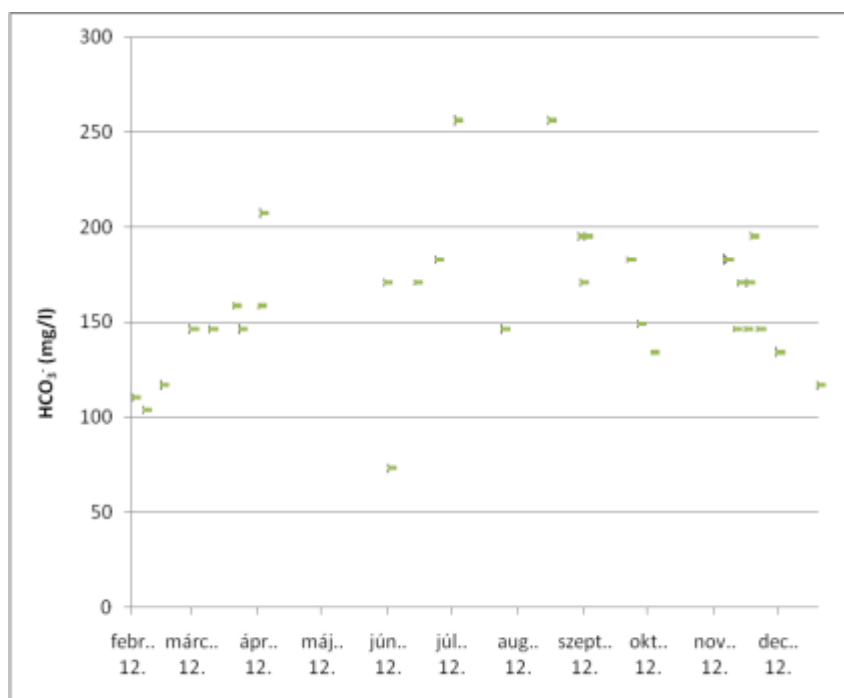
- a téli útszázások alkalmával kiszórt klorid nem egyszerre, hanem az év során fokozatosan folyik le a felszínen és szivárog be a karsztba;
- a klorid, bár mobilis ion, nagy mérete miatt a márga pórusvizeiben visszamarad és fokozatosan ürül ki a felsőbb rétegekből (HEM 1985).

Hasonló következtetésre jutott a Szemlő-hegyi-barlangban végzett vizsgálatait során FEHÉR (2009). Az Óriás-folyosót (s60) ért szennyezés időbeli alakulását vizsgálva kimutatta, hogy a nitrát, mozgékonyabb elem lévén, hamarabb érte el maximumát, mint a klorid.

A hidrokarbonát esetében azonban a Szemlő-hegyi-barlanghoz hasonlóan kimutatható volt a szezonális hatás (10. ábra).

5. táblázat. Egyes paraméterek időbeli változásai (1987- 2010) a Mátyás-hegyi-barlang mérőhelyein (jelmagyarázat a 3. táblázatnál)

	Lúgosság	Vezető- képesség	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na
	mmol/l	μS/cm	mg/l				
m1						—	
Min-max Median	1,3 - 2,6 1,8	4510 - 5876 4670	178 - 1000 969	108 - 199 153	482 - 655 561		185 - 313 200
m2						—	
Min-max Median	0,4 - 2,6 2,0	1634 - 3263 2000	170 - 565 280	62 - 125 101	290 - 925 572		38 - 112 58
m3						—	
Min-max Median	0,6 - 6,0 2,4	1603 - 2660 1871	305 - 539 378	44 - 107 64	222 - 900 384		84 - 175 123
m4						—	
Min-max Median	1,2 - 4,8 2,4	1684 - 3150 1966	350 - 808 490	28 - 47 39	161 - 355 222		140 - 247 198
m5						—	
Min-max Median	1,2 - 4,2 2,5	470 - 1803 1056	28 - 250 152	12 - 112 55	55 - 287 140		16 - 107 82
m6						—	
Min-max Median	1,6 - 3,8 2,6	6820 - 7900 7640	568 - 2411 2194	13 - 37 22	135 - 181 160		580 - 1004 732
m7	—	—	—	—	—	—	—
Min-max Median	1,6 - 2,3 1,7	1597 - 1849 1830	223 - 291 252	46 - 145 128	321 - 462 355		27 - 72 33



10. ábra. A hidrokarbonát-ion éves periodicitása az m5 csepegési helyen

4.4.3. Pál-völgyi-barlang

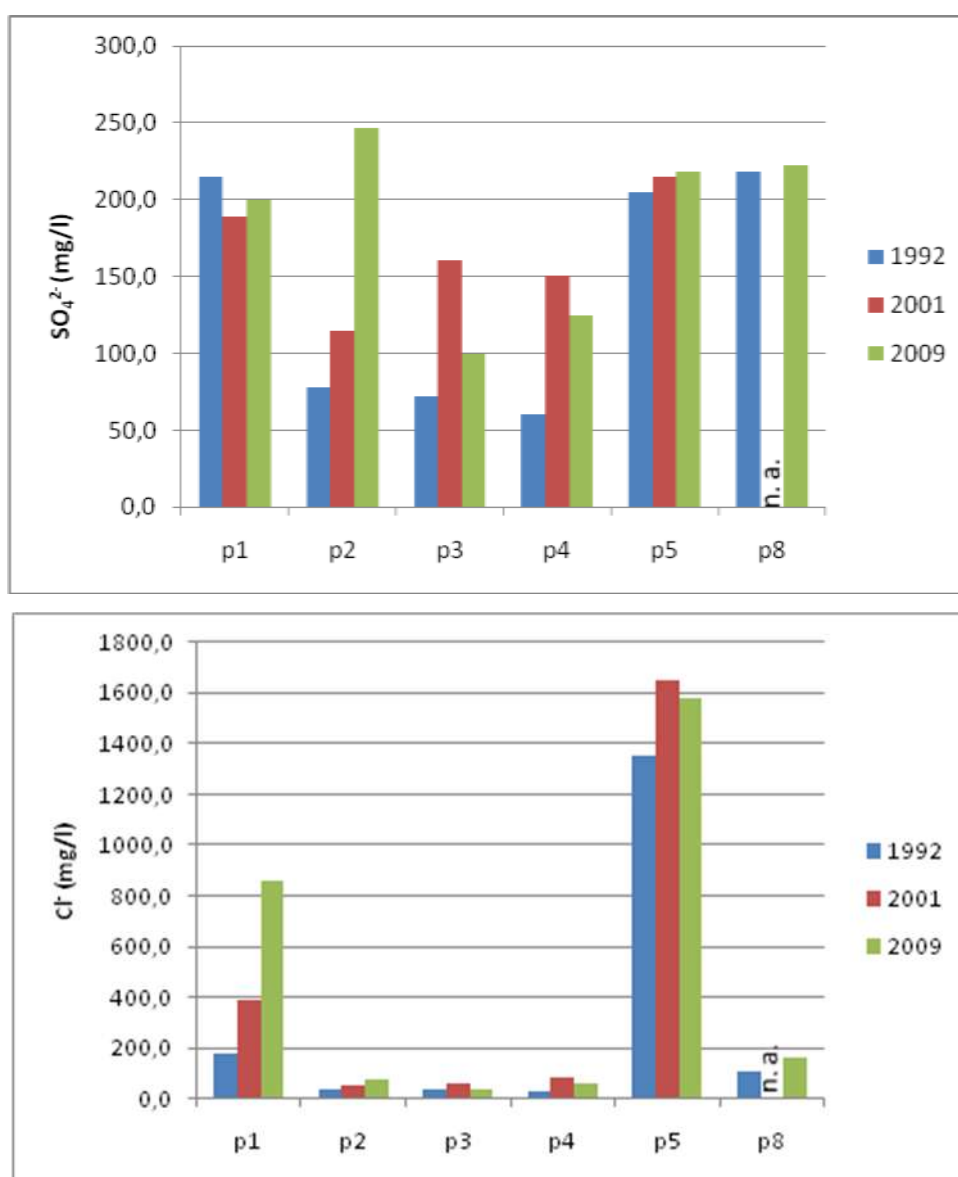
A mintavevő pontok lankás hegyláb felszín alatt húzódnak, a fedő márgaréteg vastagsága déli irányban nő (kb. 20-ról 80 m-re).

A nagyarányú felszíni beépítettség ellenére a barlangi minták többsége a természetes állapotokhoz közeli vízminőséget mutat: a klaszterezés során az 1. csoportba került a p2, p3, p4, p6 és p9 és a korábbi években a p1 pont. Az ezekben a mintákban előforduló 40-90 mg/l értékű nitrát kisebb mértékű felszíni eredetű szennyeződést jelent, ez szennyvízből illetve a kertek műtrágyázásából egyaránt származhat. A nitráttartalom egyébként növekvő tendenciát mutat a mélység felé, azaz a fedő kőzetréteg vastagodása szerint. A minták nitrit-, ammónium- és foszfáttartalma kimutatási határ alatt maradt. A kismértékű, 110 mg/l-es kloridtartalom kisebb részben a márgában található ásványok természetes mállásából is eredhet, de a barlang feletti villanegyed több telkéhez tartozik fürdőmedence, amelyek a fertőtlenítésükhöz használt hipokloritokkal szintén növelik a karszt terhelését.

A barlang által nem vizsgált szakaszaiban egyes időszakokban, sokszor a szárazság ellenére több helyen észlelhető (volt) esőzés-intenzitású vízbefolyás (pl. Cseppkő-kanyon, 1999. 05. - 2002. 02.). Az ezeken végzett vizsgálatok (TAKÁCSNÉ - KISS A. 2002) kimutatták, hogy a vízbeszivárgás ivóvíz-hálózati eredetű. Az ilyen időszakos vízbetöréseket az elavult közműhálózat meghibásodása okozza. Másrészt a legutóbb épült lakóparkoknál a kert

gondozása többnyire automata öntözőberendezések segítségével történik, ami folyamatos, zápor jellegű utánpótlást jelent.

A geológiai adottságok különbözőségeit mutatják pl. a szulfát- és magnézium-értékekben tapasztalható különbségek (pl. p3 vs p4 ill. p3 vs p9). A magasabb, 150-250 mg/l körül mozgó szulfáttartalmakat természetes okokkal (a barlang falán is észlelhető gipszkiválások) magyarázták (KVI jelentés 1984). Ezt az állítást indokolhatja, hogy a nagyobb szulfáttartalmú mérőpontok értékeiben az elmúlt évtizedekben stagnálás tapasztalható (11. ábra). Emellett megfigyelhető, hogy a p2, p3, p4 pontok szulfátkoncentrációja korábban valóban alacsonyabb volt.



11. ábra. Szulfát- és kloridtartalom a Pálvölgyi-barlang beszivárgó vizeiben

A forgalmasabb utak alatt elhelyezkedő pontok, közülük is a Mátyás-hegyi-barlangot leginkább megközelítő, tektonikailag töredezett zónában és mindössze 17 m mélységben található, - m6 ponthoz hasonlóan - kloriddal terhelt p5 pont (jelenleg 1800 mg/l) bizonyult a legszennyezettebbnek. A p7 mérőpont a klorid (479 mg/l) mellett jelentős szulfáttartalommal is rendelkezik, melynek eredete kérdéses (272 mg/l).

A korábban kis, ma egyre nagyobb autóforgalommal terhelt Pálvölgyi út alatt helyezkedik el az m1 pont. Kloridterhelésében az utóbbi időszakban jelentős romlás tapasztalható. Veszélyeztetettségét a felette lévő vékony, csupán 24 m vastag márgaréteg is növeli. Nitráttartalma a többi mérőponténál jóval alacsonyabb, kisebb mint 10 mg/l, ugyanis az úttól északra és délnyugatra húzódó terület beépítetlen, így innen kommunális eredetű szennyezés nem éri a karsztot.

A p8 pont a többi mérőponthoz képest több mint kétszeres hidrogénkarbonát-tartalma (medián: 422) miatt külön kategória. A vastag fedőrétegen (73 m) átszivárgó agresszív víz a beszédes nevű kalcitmedres oldalág falán korábbiakban kivált karbonáttartalmú ásványok (kalcit, magnezit) oldásával telítődik (12. ábra). A mintavételi pont többi paramétere (kivével a valószínűleg közettani adottságokat tükröző magasabb magnézium-tartalom) az 1. csoport mintáihoz hasonló.



12. ábra. Hosé-terem (p8), kalcitmedres oldalág (fotó: Benkovics B.)

Az időbeli változások vizsgálatát nem tudtam elvégezni a hidrogénkarbonátra, az adatsorban előforduló nagytömegű adathiány miatt. Az 1990-es években nem mért p6, p7 és p9 pontokat szintén kihagytam az értékelésből.

Az összesítő táblázat (6. táblázat) alapján a nitrát a legtöbb mérőhely esetében stagnál, ami a kommunális szennyezés visszaszorulását jelzi. A klorid az 1990-es évek elejéhez képest a legtöbb ponton kismértékben bár, de romlik (11. ábra).

6. táblázat. Egyes paraméterek időbeli változásai (1987- 2010) a Pál-völgyi-barlang mérőhelyein (jelmagyarázat a 3. táblázatnál)

	Lúgosság	Vezető- képesség	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na
	mmol/l	μS/cm			mg/l		
p1	—	↑	↑	→	→	—	↑
Min - max Median	2,9 - 3,8 3,4	789 - 4160 1464	67 - 1660 350	3 - 16 8,5	170 - 281 203	—	34 - 279 103
p2	—	↑	↑	→	↑	—	→
Min - max Median	3,2 - 4,0 3,7	500 - 1272 677	20 - 149 42	14 - 77 55	78 - 246 111	—	13 - 30 21
p3	—	→	→	↓	↑ ↓	—	↓
Min - max Median	3,0 - 4,5 4,2	624 - 909 764	29 - 78 50	28 - 106 64	72 - 161 127	—	14 - 49 28
p4	—	↑	↑	↑ ↓	↑ ↓	—	↑ ↓
Min - max Median	3,2 - 4,8 4,1	511 - 971 735	25 - 84 49	12 - 110 47	53 - 183 101	—	10 - 55 22
p5	—	→	→	→	→	—	↓
Min - max Median	1,5 - 3,8 1,8	610 - 6320 4950	485 - 3200 1778	15 - 86 37	172 - 231 195	—	266 - 915 610
p6	—	—	—	—	—	—	—
Min - max Median	2,1 - 4,3 3,9	1210 - 2070 1328	37 - 425 191	44 - 79 60	109 - 304 181	—	8 - 17 9
p7	—	—	—	—	—	—	—
Min - max Median	1,9 - 4,0 2,1	951 - 2230 2050	73 - 479 418	43 - 74 70	183 - 373 282	—	9 - 72 54
p8	—	↑	↑	→	↑	—	↓
Min - max Median	3,8 - 7,6 6,8	1128 - 1952 1495	107 - 305 177	48 - 201 84	205 - 279 227	—	13 - 68 18
p9	—	—	—	—	—	—	—
Min - max Median	2,1 - 2,6 2,2	899 - 999 927	103 - 145 110	53 - 95 75	118 - 165 130	—	11 - 44 26

5. Összefoglalás, konklúzió

Dolgozatomban barlangi beszivárgó vizek minőségi jellemzését tűztem ki célul.

Az elvégzett kémiai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy e vizek jellegüket tekintve nem tipikus karsztvizek. A más karszterületek beszivárgó vizeitől eltérő egyedi kemizmust a márgás fedőréteg jelenléte és a barlangokat ért szennyeződések együttesen okozzák. Az általam vizsgált – nagyobb mélységű felszín alatti vizek esetében nem feltétlenül szennyezőnek számító – ionok egy részének megjelenése és koncentrációjának növekedése itt, a beszivárgó vizek zónájában egyértelműen antropogén hatásokról árulkodik, s a szennyezés jó indikátorának tekinthető.

A vizsgált három barlangot különböző típusú és/vagy mértékű szennyeződések érik. A Szemlő-hegyi-barlangban az elsősorban kommunális szennyezésből, közműhibákból származó nitrát, helyenként foszfát jelent problémát. A szintén beépített terület alatt húzódó Pál-völgyi-barlang legtöbb mérőpontja ezzel szemben viszonylag alacsony nitrát-szennyeződést mutat. A barlang egyes pontjain erősödő kloridterhelés mutatható ki. A Mátyás-hegyi-barlangban végzett vizsgálat sorozat az eddig más budai barlangokban tapasztaltaknál is nagyobb külső hatást mutat. A fő szennyezőforrás a Szépvölgyi út felső részéről érkező magas nátrium- és kloridtartalmú víz. A legtöbb esetben azonban a különböző eredetű szennyeződések bejutási helyeinek pontos meghatározása, lokalizálása a terület erős beépítettsége miatt bizonytalanságokkal terhelt.

Az elmúlt két évtized mérési eredményeit összehasonlítva a jelenlegi állapottal, a csepegő vizek minőségének romlását tapasztaltam. Ez legerősebben a kloridnál, illetve a Szemlő-hegyi-barlang esetén szinte minden komponensnél tapasztalható. Az oldott anyag tartalom folyamatos emelkedése a karsztos rendszerbe kerülő szennyezőanyagok mennyiségének növekedése mellett annak is köszönhető, hogy a barlangjáratok feletti márgás szűrőréteg a szennyezőanyagokat egyre kisebb mértékben képes megkötni. A tektonikailag összetöredezett rétegek tágabb repedésein lejutó beszivárgó vizekben szállított szennyező anyagok pedig gyakorlatilag szűrés nélkül kerülhetnek a karsztvízbe.

A nagyszámú vízminta-elemzés eredményeként a felszínről bejutó szennyeződések egy része már ismert. A szennyezés növekedése miatt mindenképpen érdemes lenne azonban későbbiekben az eddigi vizsgálatokat további analízisekkel (pl. szerves és nehézfém-szennyezők, bakteriológiai vizsgálatok) kiegészíteni.

Fontosnak tartom azt is kiemelni, hogy a kőzettestbe bejutó szennyezőanyag-mennyiség tömegét tekintve nyilvánvalóan sokszorososa a mért értékeknek, hiszen a repedezett kőzetösszleten át történő beszivárgás nemcsak az általunk vizsgált barlangjáratok zónájában jelentős. Ily módon a szennyezések felszín alatti vizekbe jutása a termálkarszt egész területén akadálytalanul megvalósulhat.

6. Köszönetnyilvánítás

Elsőként szeretném megköszönni a rengeteg segítséget és közös munkát témavezetőmnek, Fehér Katalinnak, akinek ötleteire és támogatására a kutatómunka és a dolgozatkészítés minden fázisában számíthattam.

Köszönöm konzulensemnek, Dr. Galbács Gábornak a dolgozat elkészítéséhez kapott sok hasznos tanácsot és előremutató javaslatot.

Köszönettel tartozom barlangkutató társaimnak, akik a mintavételezés során segítségemre voltak: a Bekey Imre Gábor Barlangkutató Csoportnak és Kiss Attila csoportvezetőnek, a Pagony Barlangkutató Csoport és a Tolerancia Barlangkutató Egyesület tagjainak, valamint Győrffy Szabolcsnak és Dr. Mari Lászlónak.

Köszönöm a Bekey Imre Gábor- és a Pagony Barlangkutató Csoportnak, valamint a VITUKI Zrt.-nek és a Duna-Ipoly Nemzeti Park Igazgatóság Barlangtani Osztályának, hogy rendelkezésemre bocsátották a korábbi adatokat. Az adatgyűjtés során nyújtott segítségéért köszönet illeti Hornyák Szilviát.

Köszönöm Dr. Kovács Józsefnek az adatok statisztikai feldolgozásában nyújtott nélkülözhetetlen segítségét.

Külön köszönöm Janata Károlynak pontos, tárgyilagos szemléletét, megjegyzéseit, amelyekkel nagyban hozzájárult a dolgozatban megfogalmazott gondolatok formába öntéséhez.

Mindezeken túl mély köszönettel tartozom családomnak és barátaimnak tanulmányaim és a dolgozat elkészítése során nyújtott türelméért és támogatásáért.

7. Nyilatkozat

Alulírott **Kiss Klaudia, kémia** szakos hallgató, kijelentem, hogy a diplomadolgozatban foglaltak saját munkám eredményei, és csak a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök, stb.) használtam fel.

Tudomásul veszem azt, hogy szakdolgozatomat/diplomamunkámat a Szegedi Tudományegyetem könyvtárában, a kölcsönözhető könyvek között helyezik el.

2010. május. 13.

aláírás

8. Irodalomjegyzék

- ALFÖLDI L. 1968. *A budapesti hévizek általános vízföldtani viszonyai.* – In: ALFÖLDI L. et al. (szerk.) *Budapest hévizei.* – Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Intézet, Budapest. pp. 25–45.
- ALFÖLDI L. 2007. *A Dunántúli-középhegység földtani körülményei.* In: *Bányászati karsztvízszint-süllyesztés a Dunántúli-középhegységben* (szerk.: Alföldi L.– Kapolyi L.) – MTA Földrajztudományi Kutatóintézet, Budapest pp.49-77.
- APPELO, C. A. J.– POSTMA, D. 2005: *Geochemistry, groundwater and pollution.* A.A. Balkema Publisher, Leiden (2nd ed.) 649p.
- BOWEN, R. 1986. *Groundwater.* Elsevier Appl. Sci. Publ., London and New York 427p.
- BURGER K. 2002. *Az analitikai kémia alapjai – kémiai és műszeres elemzés.* Alliter Budapest 642p.
- FEHÉR K. 1995. *Vízkémiai vizsgálatok a Szemlő-hegyi-barlangban.* – Környezeti Ártalmak és a Légzőrendszer V. Konferenciája, Hévíz. pp. 47–52.
- FEHÉR K. 2009. *A Rózsadombi-termálkarszt szennyeződés-veszélyeztetettségi vizsgálata.* – Diplomamunka, Budapest magánkiadás ISBN 978-963-06-7311-2. 79p.
- FORD, D. C. – WILLIAMS, P. W. 1989. *Karst geomorphology and hidrology* – LONDON, UNWIN HYMAN, 560 p.
- GALBÁCS G. – GALBÁCS Z. – SIPOS P. 2008. *Műszeres analitikai kémiai gyakorlatok.* Jatepress Szeged 199p.
- GYÖRI O. 2009. *Késő-eocén korú kőzeteket ért diagenetikus és azokat felülíró hidrotermás folyamatok vizsgálata a Budai-hegységben.* Diplomamunka, ELTE Budapest 97p.
- HAJNAL G. 2001. *A budai Várhegy hidrogeológiája. Részlet 2. Földtan fejezetéből.* PhD. értekezés, BME Budapest 13p.
- HEM, J. 1985. *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water.* – U. S. Geological Survey, Alexandria. pp.66–128.
- HORVAI GY. (szerk.) 2001. *Sokváltozós adatelemzés (kemometria).* Nemzeti Tankönyvkiadó Budapest 356p.
- IZÁPY G.–MAUCHA L. 1993. *The discharges quality relationship interpreted for karst springs by a new karstmodel.* – Proc.of the Europ. Konf. of Spel. and Karst. Bull. de la Societ. Geograph. de Liège 53 p.
- KÁRPÁT J. 1983. *Magyarország barlangtérképei.* – Mátyás-hegyi-barlang, 1:250. – MKBT. 15 p.

- KESSLER H. 1957. *Karsztvidékek lefolyására és beszivárgására vonatkozó újabb vizsgálatok.* Beszámoló a VITUKI 1956. évi munkájáról. Műszaki Könyvkiadó, Budapest pp. 133-145.
- KIRALY, L.–PERROCHET, P.–ROSSIER, Y. 1995. *Effect of the epikarst on the hydrograph of karst springs: a numerical approach.* Bull Hydrogéol 14:199–220
- KISS K. 2009. *A felszíni szennyezés hatása a barlangi beszivárgó vizekre a Mátyás-hegyi-barlang példáján.* – Geográfus Doktoranduszok IX. Országos Konferenciája, Szeged. www.geography.hu
- KOROKNAI ZS.–KOVÁCS J. – KOVÁCSNÉ SZÉKELY I. 2005. *A Balaton „medencefelosztásának” vizsgálata többváltozós adatelemzéssel.* Hidrológiai Közlöny, Vol. 85, Part. 6, pp. 62-64.
- KOVÁCS J.–MÜLLER P. 1980. *A budai hegyek hévizes tevékenységének kialakulása és nyomai.* – Karszt és Barlang, II. pp. 93–98.
- KOVÁCS, J.–MÁRKUS, L.–CSEPREGI, A. 1997. *Principal Component and Cluster Analysis of Groundwater Levels and Chemical Data.* – International Symposium on Contemporary Multivariate Analysis and its Applications, Hongkong.
- KOVÁCS J. et al. 2005. *Az Aggteleki-karszt nagy forrásainak és a Baradla- illetve a Béke-barlangban a járattalp alatt észlelt vizek kémiai összetevőinek vizsgálata többváltozós adatelemző módszerekkel.* Karsztfejlődés X. Szombathely pp. 107-120.
- KÖRNYEZETVÉDELMI INTÉZET (1984): *A csepegő vizek szennyezettségének vizsgálata a Pál-völgyi-barlangban.* Jelentés, Budapest 42p.
- MARI, L.–FEHÉR, K. 1999. *The impacts of land use change on the Buda termal karst: a study of Szemlő-hegy cave.* – In: BÁRÁNY-KEVEI I.–GUNN, J.: Essays in the ecology and conservation of karst. Spec. Issue of Acta Geographica Szegediensis. Szeged. pp. 104–111.
- MAUCHA L. 1987: *Hidrogeológiai szakvélemény a Rózsadomb komplex környezet-védelmi vizsgálatához.* – In: MAUCHA L. et al.: A József-hegyi forráscsoport jelenlegi hidrogeológiai állapota. VITUKI Hidrológiai Intézet, Budapest. pp. 60–61.
- PAPP F. 1942. *Budapest meleg gyógyforrásai.* – Budapest Központi Gyógy- és Üdülőhelyi Bizottság Rheuma és Fürdőkutató Intézet, Budapest.
- PIPER, A. M. 1953. *A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis.* Washington D.C.: United States Geological Survey. ISBN ASIN: B0007HRZ36.
- SÁRVÁRY I.–MAUCHA L.–IZÁPY G. 1992. *Vízkémi, mikrobiológiai és izotóp vizsgálatok, VII. feladat. Beszámoló jelentés.* – In: PHARE PROJECT, 134/2. Komplex geológiai

- vizsgálatok és fúrások a Rózsadomb környezetében. Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium, Budapest. pp.16–24.
- SZTRÓKAY K. 1932. *A budai márga kőzettani vizsgálata.* – Földtani Közlöny, LXII. pp. 81–121.
- TAKÁCSNÉ BOLNER K. 2001. *Cseppkő-pusztulási jelenségek vizsgálata.* – Karsztfejlődés, VI. Berzsényi Dániel Főiskola, Szombathely.
- TAKÁCSNÉ BOLNER K.– KISS A. 2002. *Jelentés a Bekey Imre Gábor Barlangkutató Csoport 2000-2001. évi munkájáról.* – Kézirat, Budapest pp. 44-46.
- TÓTH J. 1962. *A theory of groundwater motion in small drainage basins in Central Alberta, Canada.* Journal of Geophysical Research vol. 67. issue 11. pp. 4375-4388
- TÓTH J. 2009. *Gravitational Systems of Groundwater Flow: Theory, Evaluation, Utilization.* Cambridge University Press, USA New York pp. 91-102.
- VITUKI 1975: *Egységes Vízvizsgáló módszerek I. (Kémiai módszerek. 1. kötet.)* – VITUKI, Budapest. 233 p.
- 10/2000. (VI. 2.) KöM–EüM–FVM–KHVM rendelet a felszín alatti víz és a földtani közeg minőségi védelméhez szükséges határértékekről.
- Magyar Szabványügyi Testület. www.mszt.hu
- Nemzeti Akkreditáló Testület által meghatározott mérési határok. http://www.pannon-viz.hu/data/files/labor_vizsgalatok.pdf
- Buck Scientific PFP-7 Flame Photometer. <http://bucksci.thomasnet.com/Asset/PFP7.pdf>
- Jenway 67 Series Spectrophotometers Operating Manual. 670 005/REV B/01-08
- Mettler Toledo MX300. www.mt.com

9. Adatforrások

- BEKEY IMRE GÁBOR BARLANGKUTATÓ CSOPORT jelentései.
- FÜREDI V.–FEHÉR K. 1999. *A Pál-völgyi-barlangba beszivárgó vizek mennyiségi és minőségi változásainak vizsgálata a 15603/4 hrsz. ingatlan térségében.* – Vizsgáló jelentés. Kézirat. TvH Barlangtani Adattár. 34 p.
- KÖRNYEZETVÉDELMI INTÉZET (1984): *A csepegő vizek szennyezettségének vizsgálata a Pál-völgyi-barlangban.* Jelentés, Budapest 42p.
- MAUCHA L. et al. 1987. *Hidrogeológiai szakvélemény a Rózsadomb komplex környezetvédelmi vizsgálatához.* VITUKI Hidrológiai Intézet, Budapest 85p.

PAGONY BARLANGKUTATÓ CSOPORT jelentései.

SÁRVÁRY I.–MAUCHA L.–IZÁPY G. 1992. Vízkémiai, mikrobiológiai és izotóp vizsgálatok, VII. feladat. Beszámoló jelentés. – In: PHARE PROJECT, 134/2. Komplex geológiai vizsgálatok és fúrások a Rózsadomb környezetében. Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium, Budapest.

10. Ábrajegyzék

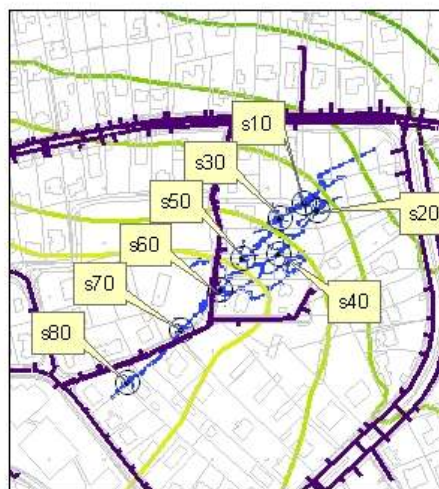
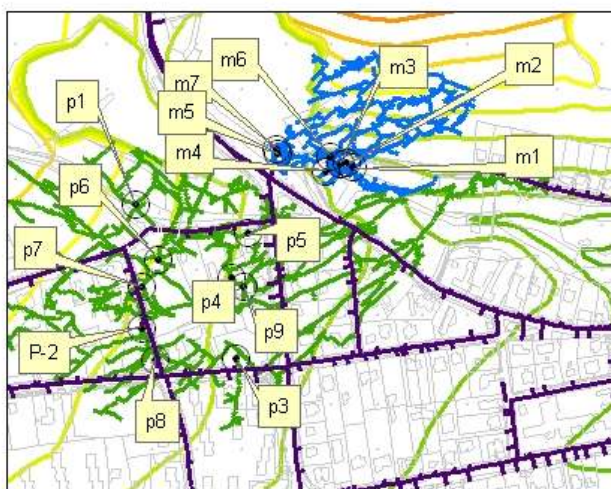
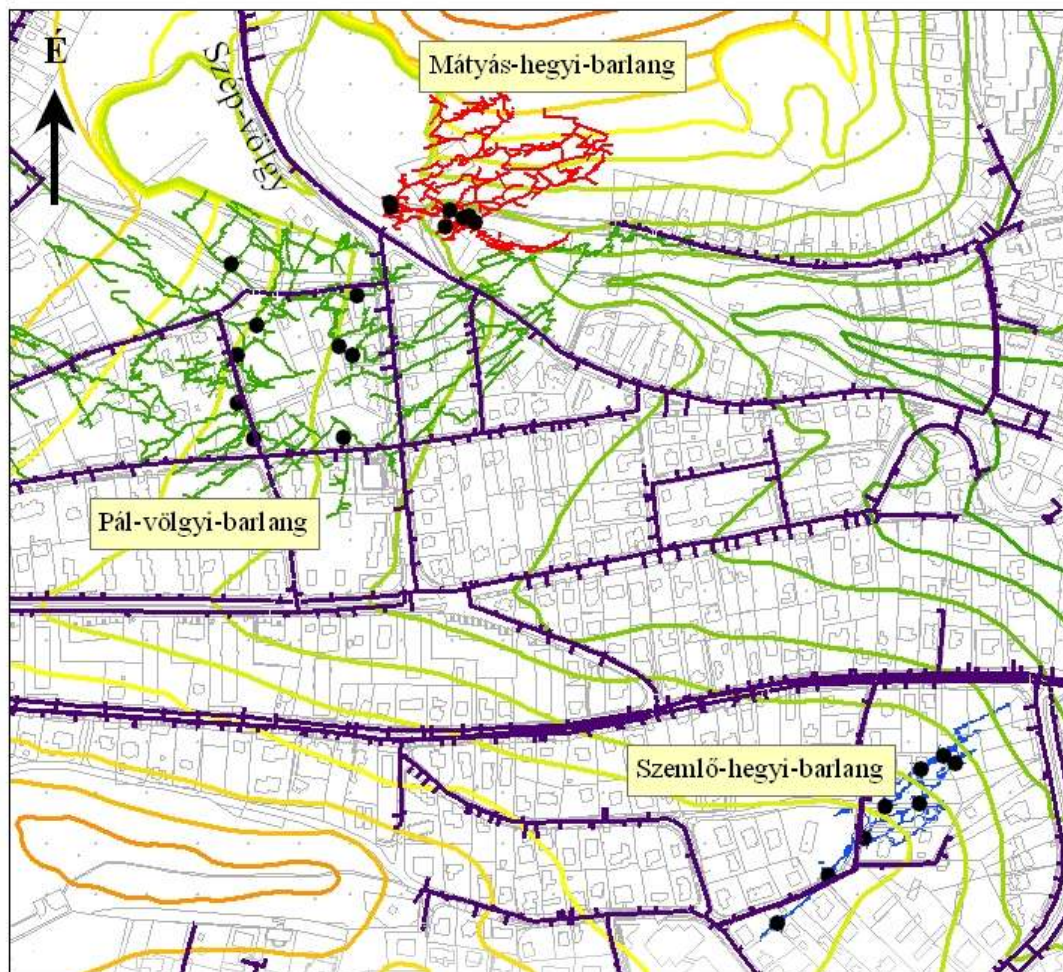
1. ábra. A felszín alatti víz kémiai jellemzőinek változása az áramlások függvényében (Tóth J. 2009 alapján).....	8
2. ábra. Dendrogram.....	21
3. ábra. A beszivárgó vizek Piper-diagramja, összehasonlítva egy, az Aggteleki-karszton vett forrásmintával (Jósza-forrás).....	25
4. ábra. A Jósza-forrás (Aggteleki-karszt) és három barlangi beszivárgó víz (Budai-hegység) Stiff-diagramja.....	28
5. ábra. Klorid-, szulfát- és nitrát-koncentrációk a Szemlő-hegyi-barlang csepegési helyein.....	31
6. ábra. A nitrát- és szulfáttartalom időbeli változása a Szemlő-hegyi-barlang néhány pontján.....	33
7. ábra. A főfolyosók és a Szépvölgyi-árok alatt elhelyezkedő törmelékes zóna (Törmelék-labirintus) (forrás: Kárpát 1983).....	34
8. ábra. Vezetőképesség-értékek a Mátyás-hegyi-barlangban és a Szemlő-hegyi-barlang két (legmagasabb és legalacsonyabb vezetőképességű) pontján (2009. 02. 25. ill 2009. 02. 19-i adatok).....	35
9. ábra. Klorid-, szulfát- és nitrátkoncentrációk alakulása a Mátyás-hegyi-barlang csepegési helyein (1992. 06. 24. és 2009. 02. 25-i mérések alapján).....	37
10. ábra. A hidrokarbonát-ion éves periodicitása az m5 csepegési helyen.....	39
11. ábra. Szulfát- és kloridtartalom a Pál-völgyi-barlang beszivárgó vizeiben.....	40
12. ábra. Hosé-terem (p8), kalcitmedres oldalág (fotó: Benkovics Barnabás).....	41

11. Táblázatjegyzék

1. táblázat. Az egyes komponensek szerepe a csoportok kialakításában.....	22
2. táblázat. A klaszteranalízissel elkülönített csoportok és az egyes csoportokba tartozó mintavételi pontok.....	24
3. táblázat. Egyes paraméterek időbeli változásai (1987- 2010) a Szemlő-hegyi-barlang mérőhelyein (FEHÉR 2009 alapján).....	32
4. táblázat. A felszíni vízminták néhány mért paramétere (zárójelben a precizitásokkal) (n. a.: nincs mérési adat).....	36
5. táblázat. Egyes paraméterek időbeli változásai (1987- 2010) a Mátyás-hegyi-barlang mérőhelyein.....	38
6. táblázat. Egyes paraméterek időbeli változásai (1987- 2010) a Pál-völgyi-barlang mérőhelyein.....	42

12. Mellékletek

1. melléklet. A vizsgált terület és barlangjai a mérőpontokkal (háttérben a beépítettség, lila színnel a csatornahálózat látható.)



2. melléklet. Adatok a budai márga ásványos és elemi összetételéről.

2/1

A budai márga ásványos összetétele – BME 1993 (in: HAJNAL 2001)

illit	montmorillonit	kvarc	plagioklász adatok %-ban kifejezve	kaliföldpat	kalcit	klorit	goethit
Üri u. 6. (4 minta)							
11	-	8	-	-	64	-	-
14	2	13	-	-	58	-	-
13-17	2	5	-	1	68	-	-
17	3	8	1	-	62	-	-
Dísz tér 13. (4 minta)							
16	-	-	-	-	62	1	3
9	11	-	-	-	61	2	-
25	2	-	-	-	76	3	-
9	12	-	-	-	68	1	-

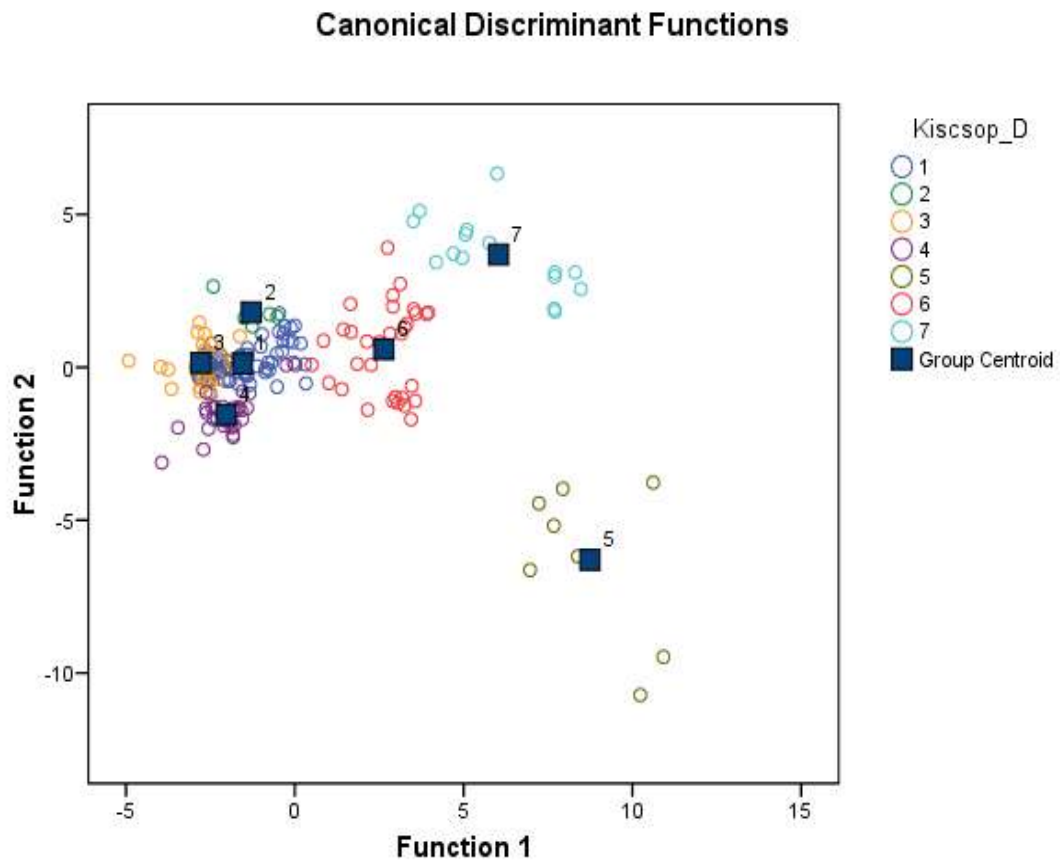
Nyomelem-vizsgálat adatai (Korpás 1991, in: GYÖRI 2009)

kőzet	formáció	kor	minta tipusa (mélység)	Elemek						analitikai módszer	koordináták	
				Au	Ag	As	Sb	Tl	Hg		x	y
				ppb								
márga	Budai Márga	E3-OH	501,0	<2	0,10	2,64	0,33	0,14	0,0253	icpms	650336	23937
márga	Budai Márga	E3-OH	551,0	<2	0,10	3,29	0,40	0,14	0,0349	icpms	650336	23937
márga	Budai Márga	E3-OH	603,0	<2	0,09	5,27	0,74	0,12	0,0415	icpms	650336	23937
márga	Budai Márga	E3-OH	kibővítés	<2	0,040	3,900	0,800	0,033	0,080	aas	643340	24123
márga	Budai Márga	E3-OH	kibővítés	<2	0,040	3,150	0,350	0,050	0,242	icpms	645688	24675
márga	Budai Márga	E3-OH	kibővítés	<2	0,020	2,030	0,400	0,027	0,040	aas	646150	24463
kövés márga	Budai Márga	E3-OH	kibővítés	<2	0,090	160,000	19,100	1,100	20,120	aas	641471	23686
kövés márga	Budai Márga	E3-OH	kibővítés	<2	0,080	49,600	4,500	3,390	20,560	aas	641841	23667

Szürke, vörös és sárga budai márga röntgen-pordiffrakciós felvételének kiértékelése
(GYÖRI 2009)

L101107 (sárga)				L09260211 (vörös)				L062606 (szürke)				kvarc		kaolinit		kalcit		dolomit		
2-Theta	d _(hkl)	Int	%	2-Theta	d _(hkl)	Int	%	2-Theta	d _(hkl)	Intenzitás	%	d _(hkl)	Int	d _(hkl)	Int	d _(hkl)	Int	d _(hkl)	Int	
A				A				A				A		A		A		A		
8,772	10,07	72,8	2,1	8,862	9,97	159	4,2	8,889	9,94	143	2,7									
12,312	7,19	448	12,7	12,35	7,16	441	11,7	12,322	7,16	235	4,5			7,18	100					
14,89	6,03	7,57	0,2																	
19,874	4,46	74,1	2,1	19,74	4,49	105	2,8	19,777	4,49	69	1,3			4,48	80					
20,825	4,26	291	8,3	20,834	4,26	289	7,7	20,822	4,26	189	3,6			4,26	22					
23,065	3,85	240	6,8	23,061	3,85	380	10,1	23,069	3,85	376	7,1							3,85	9,9	
24,895	3,57	269	7,6	24,894	3,57	294	7,8	24,88	3,58	151	2,9			3,58	100					
26,826	3,35	1273	36,1	26,828	3,34	1102	29,3	26,613	3,35	676	12,8			3,35	100					
29,417	3,03	3529	100	29,463	3,03	3756	100	29,435	3,03	5266	100							3,04	99,9	
30,95	2,89	123	3,5					30,986	2,88	85	1,6									
31,55	2,83	65,1	1,8	31,508	2,84	122	3,2	31,451	2,84	139	2,6							2,84	1,9	
34,908	2,57	49,2	1,4	34,947	2,57	82	2,4	34,932	2,57	62	1,2			2,57	80					
36,047	2,49	345	9,8	36,033	2,49	401	10,7	36,036	2,49	545	10,3			2,50	80			2,49	13,9	
				36,578	2,45	113	3							2,46	6					
37,867	2,39	29,4	0,8	37,8	2,38	83	2,2	37,816	2,38	38	0,7			2,39	80					
38,5	2,34	27,8	0,8					38,55	2,33	53	1			2,34	90					
39,478	2,28	512	14,5	39,458	2,28	635	16,9	39,464	2,28	672	12,8			2,28	6			2,28	17,6	
				40,3	2,24	93	2,5							2,24	3					
41,119	2,19	19,8	0,6																	
				41,633	2,17	50	1,3												2,19	25,8
				42,1	2,14	58	1,6													
42,45	2,13	68,5	1,9	42,434	2,13	94	2,5	42,453	2,13	66	1,3			2,13	5					
43,255	2,09	395	11,2	43,238	2,09	472	12,6	43,232	2,09	527	10							2,09	14,9	
45,75	1,98	47,9	1,4	45,896	1,98	71	1,9	45,898	1,98	89	1,3			1,98	3			1,99	40	
				47,238	1,92	220	5,9	47,207	1,92	259	4,9							1,93	6,5	
47,579	1,91	502	14,2	47,595	1,91	525	14	47,58	1,91	856	12,5							1,91	18,7	
48,565	1,87	455	12,9	48,604	1,87	838	17	48,565	1,87	687	13							1,88	19,3	
50,16	1,82	137	3,9	50,158	1,82	141	3,8	50,102	1,82	81	1,5			1,82	11					
				50,582	1,80	53	1,4							1,80	0					
				51,042	1,79	45	1,2	51,15	1,78	46	0,9							1,79	40	
				52,579	1,74	40	1,1												1,79	19,3

3. melléklet. A diszkriminancia-analízissel kapott „térkép” a 7 csoport mintavételi pontjaival és a csoportközéppontokkal.

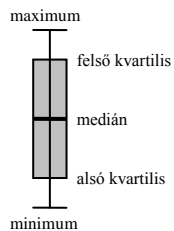


4. melléklet. Box-whisker diagramok

4/1

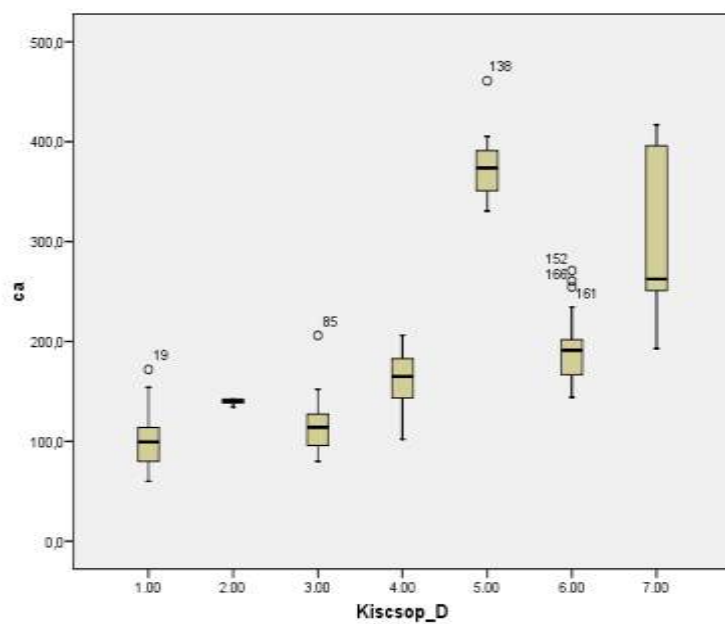
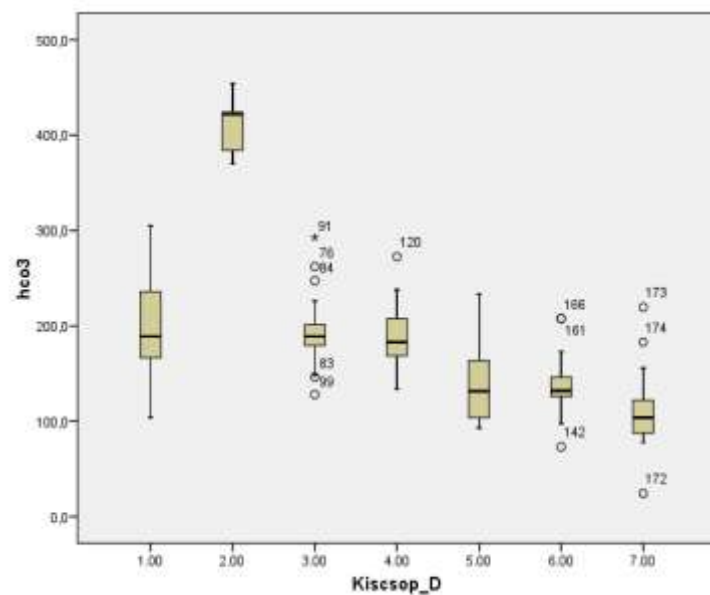
(*x* tengelyen a csoport száma, *y* tengelyen az egyes paraméterek mg/l egységben)

jelmagyarázat:

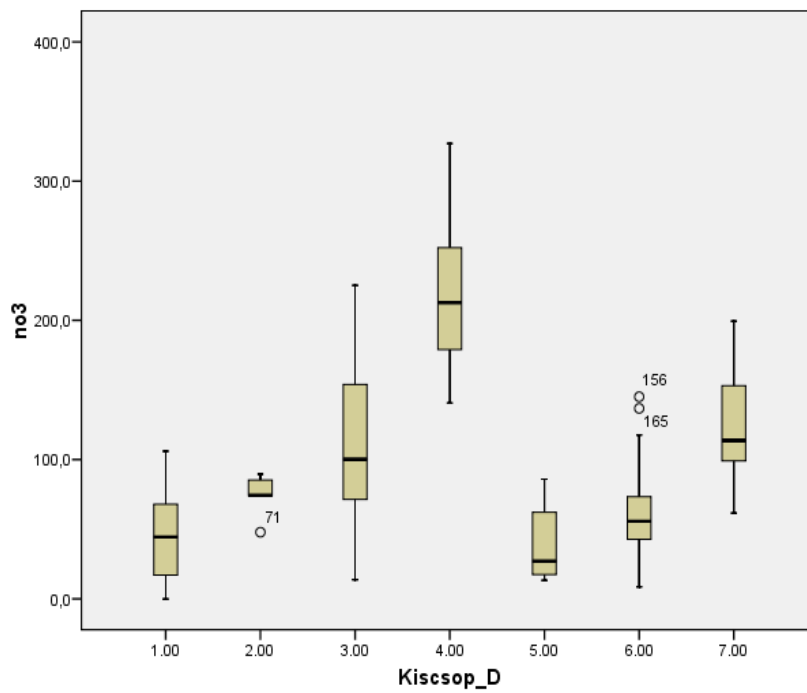
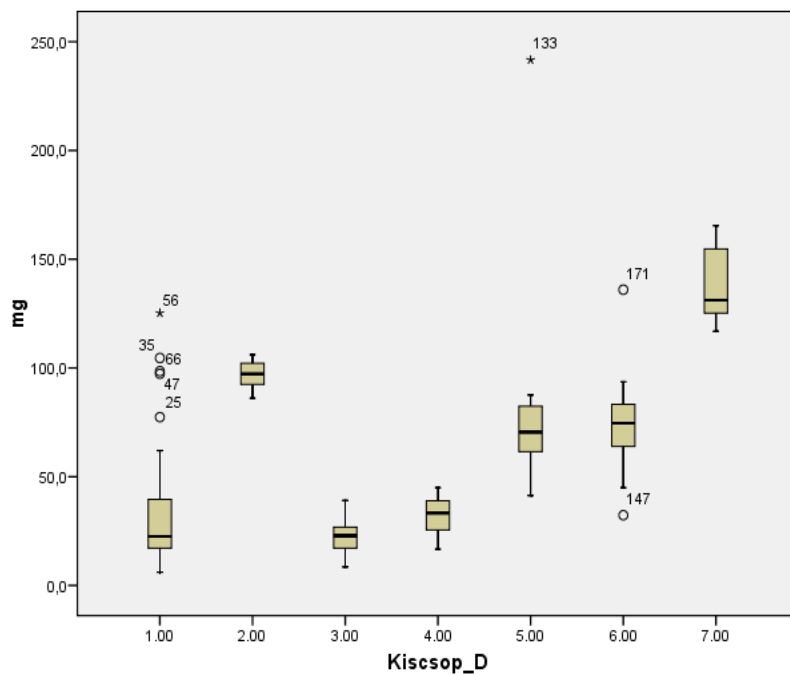


o kiugró érték – a medián 1,5–3-szorosának megfelelő távolság az alsó és felső kvartilistól le- ill. felfelé,

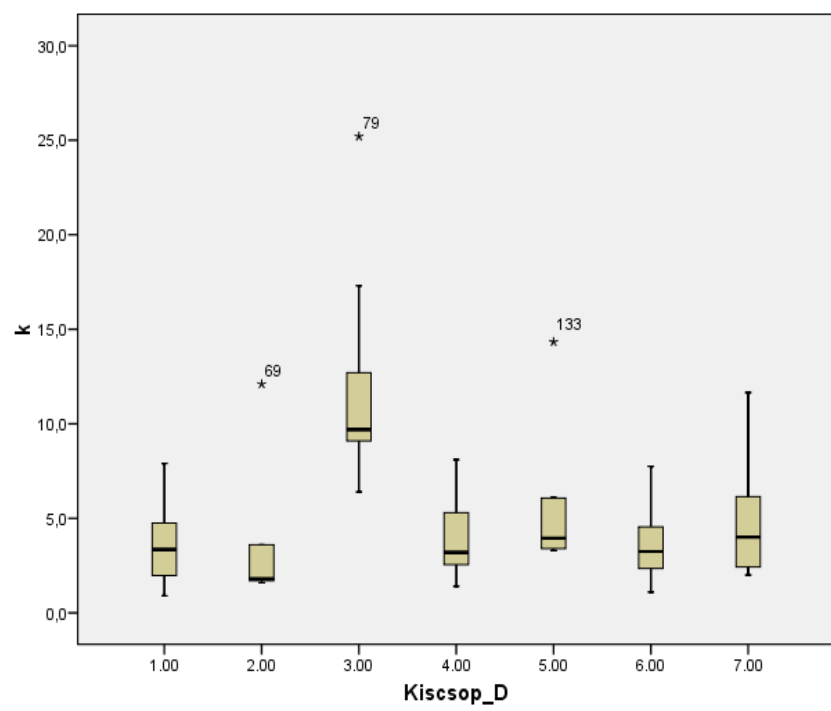
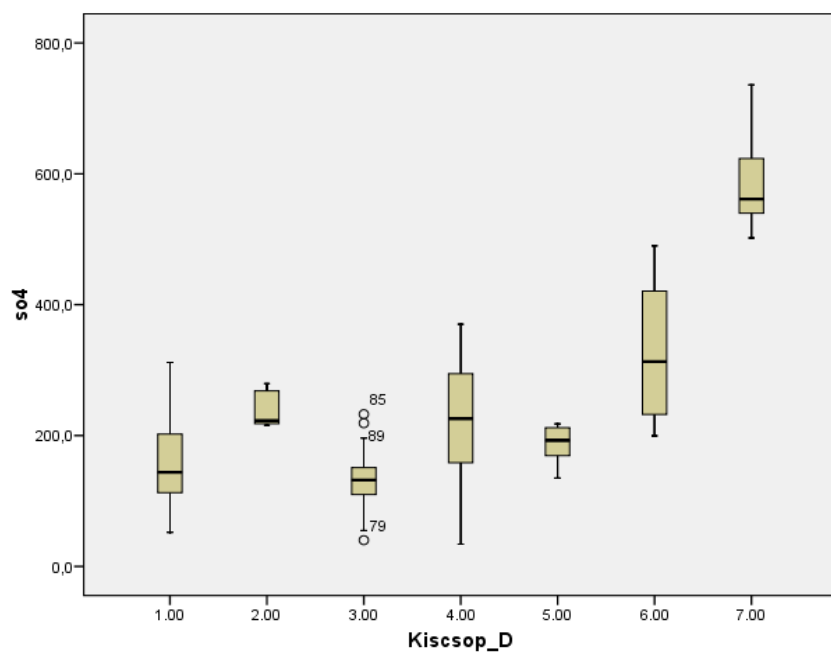
* extrém érték – a medián 3-szorosánál nagyobb távolság az alsó és a felső kvartilistól le- ill. felfelé



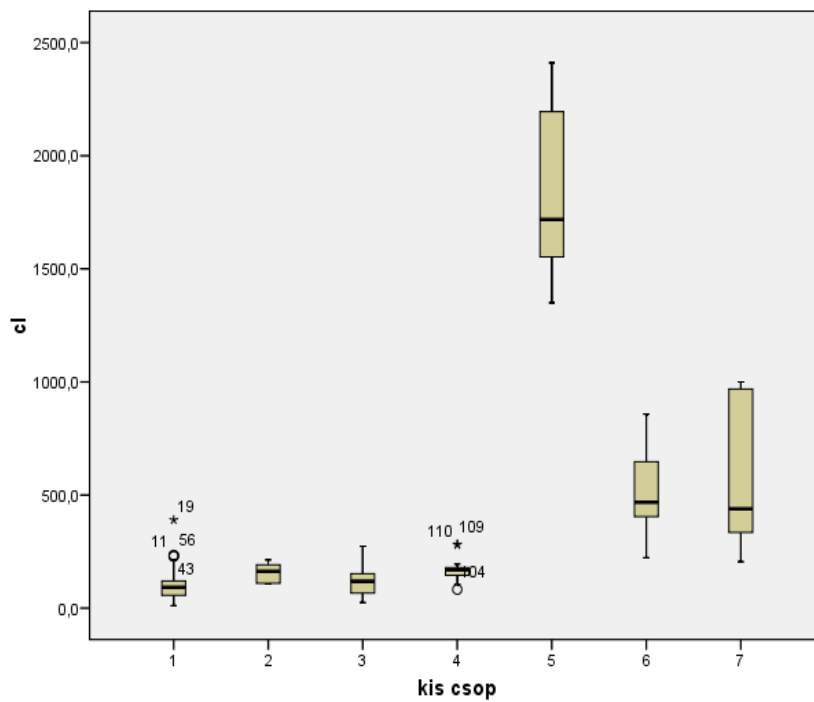
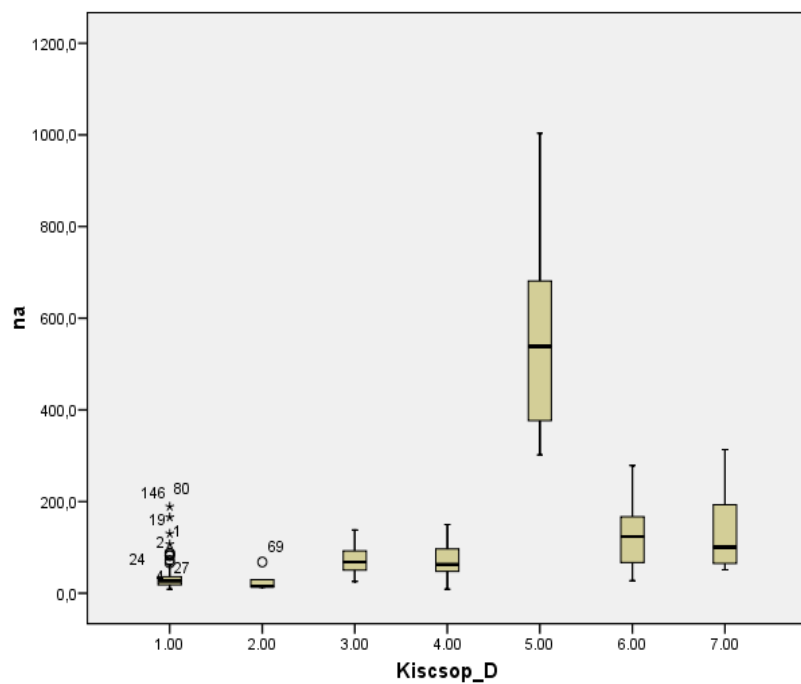
4/2



4/3

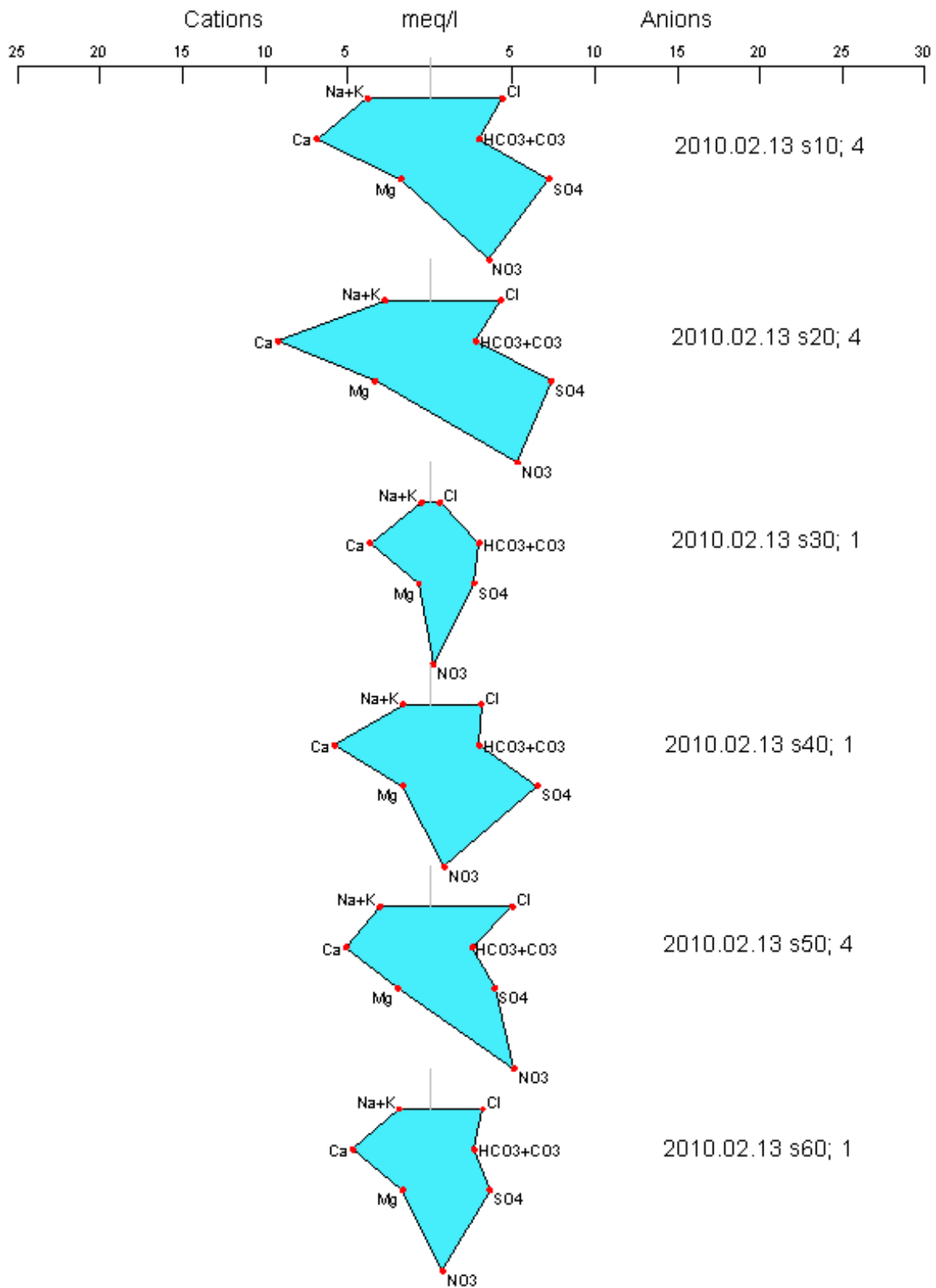


4/4

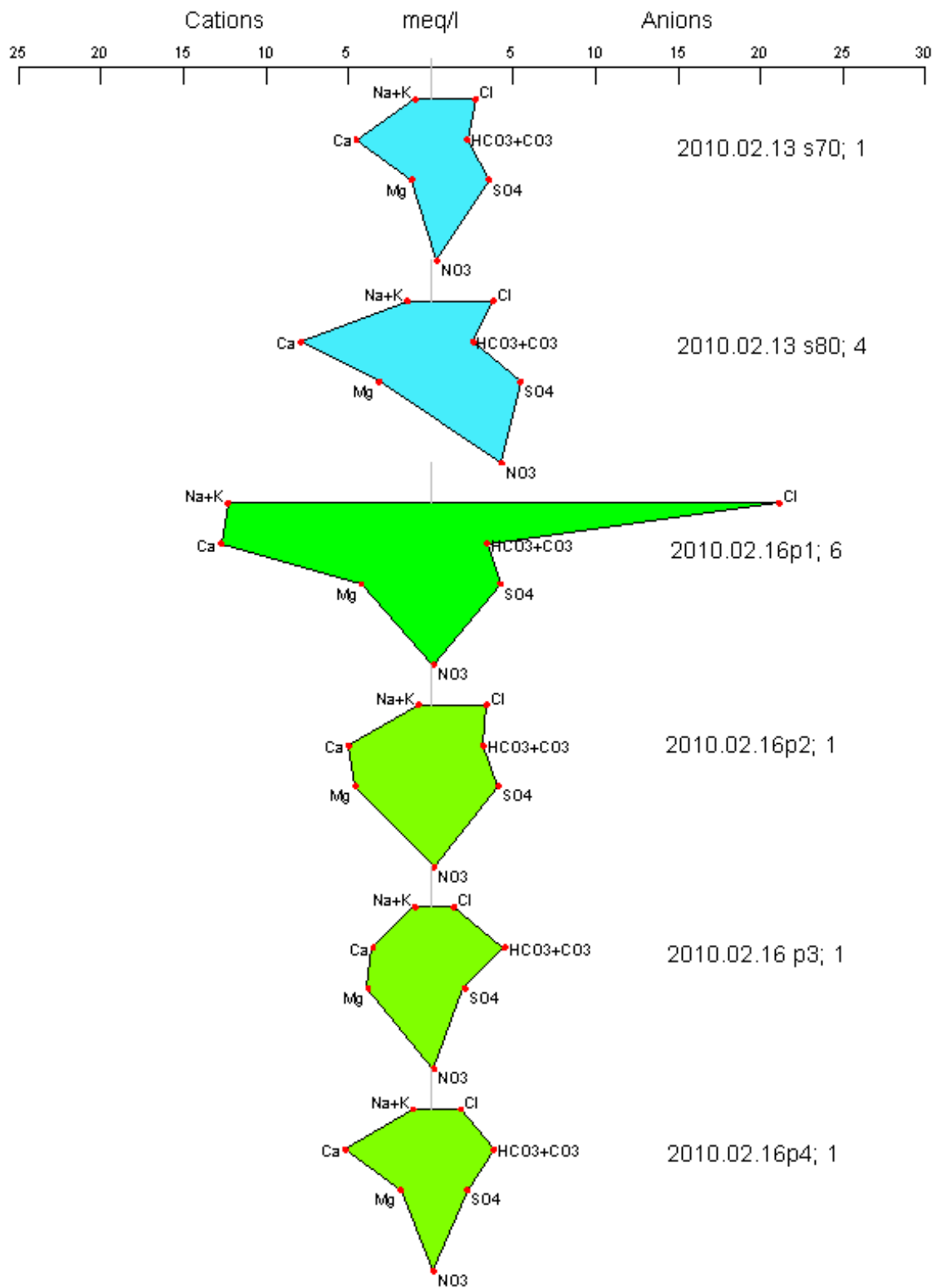


5. melléklet. A mintavételi pontok Stiff-diagramjai

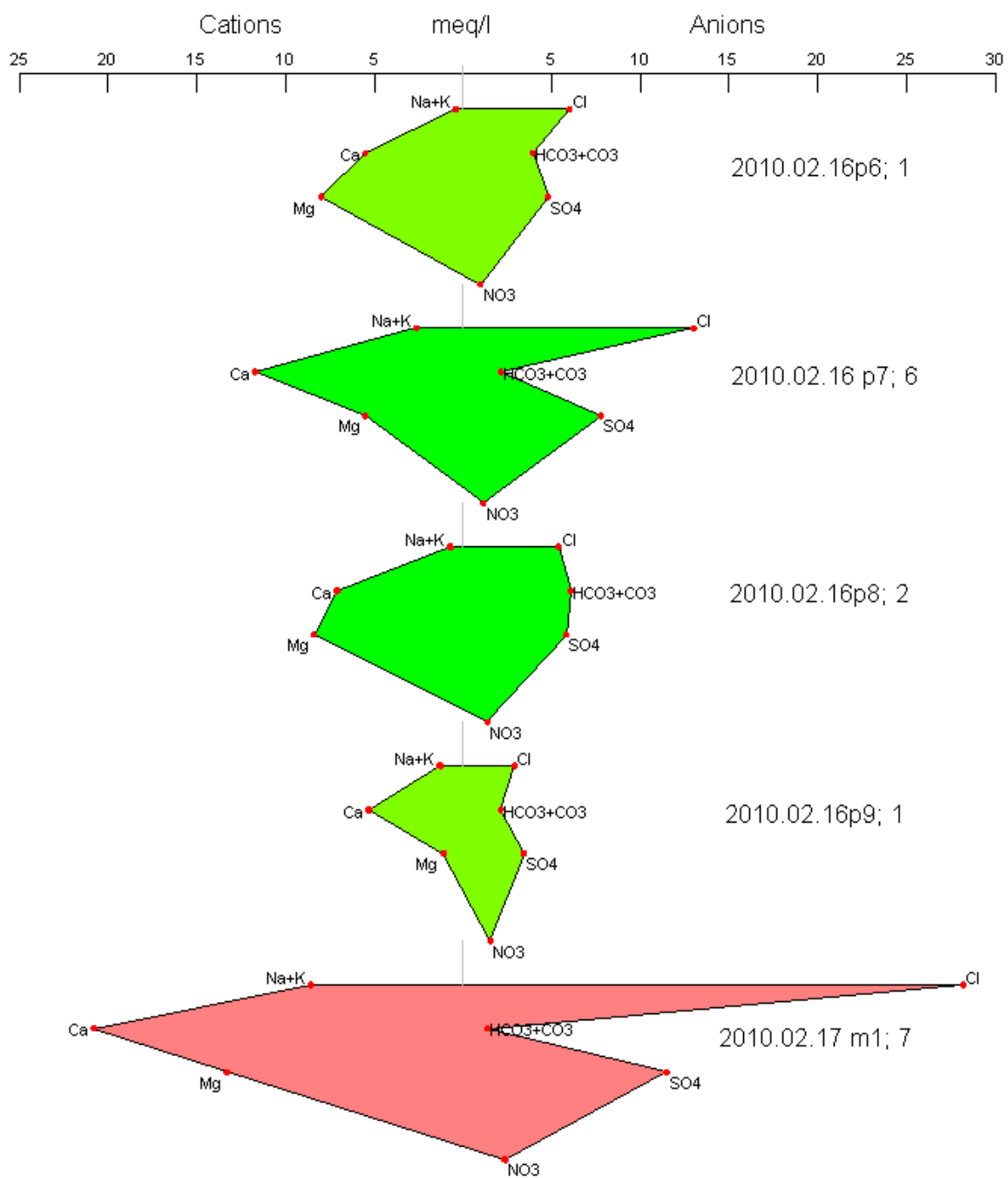
5/1



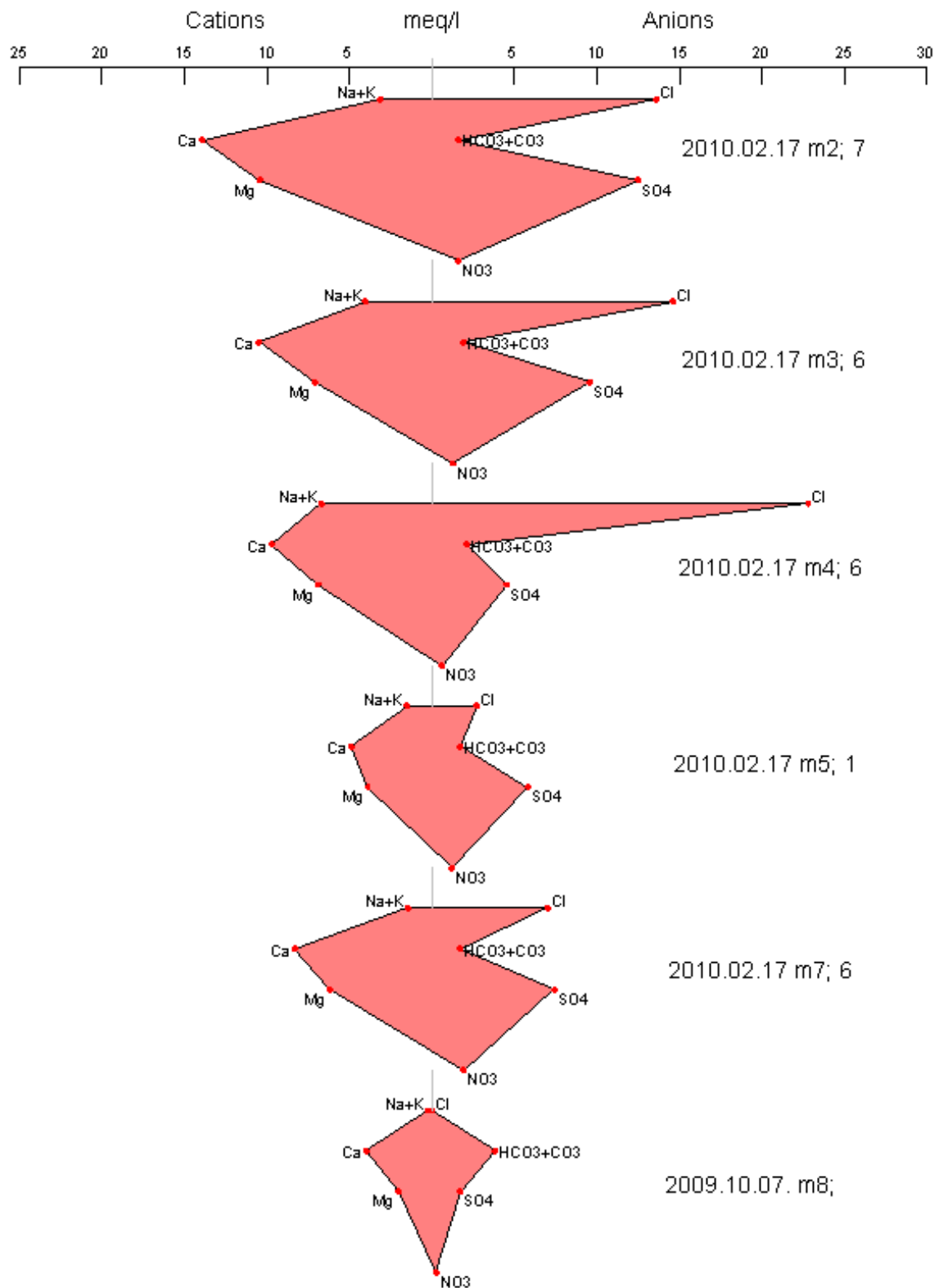
5/2



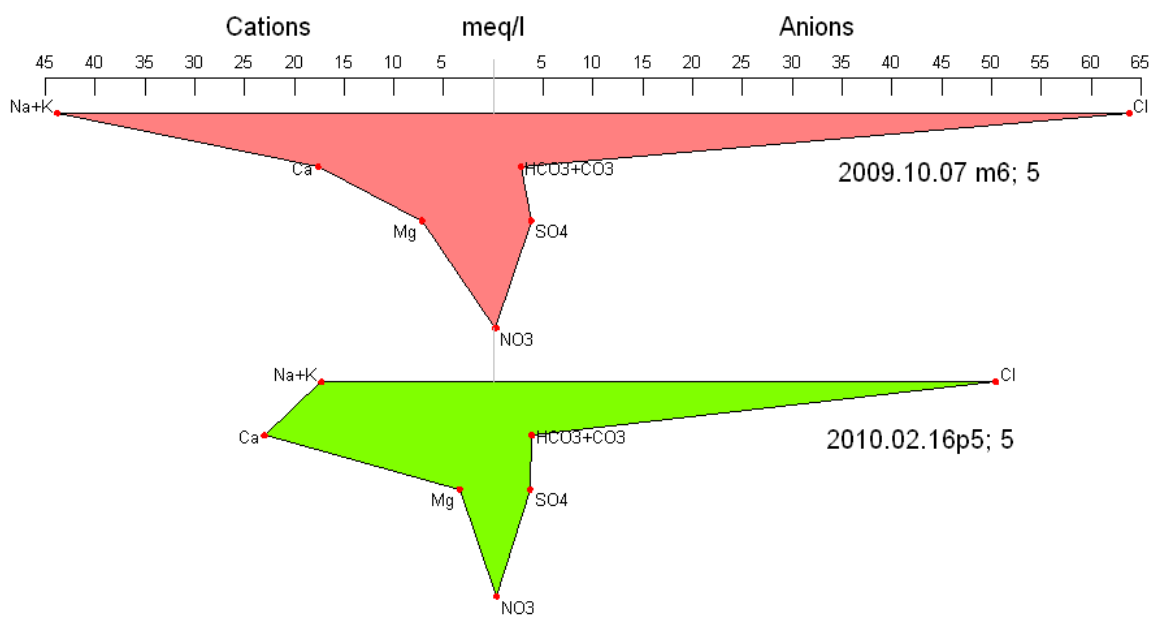
5/3



5/4



5/5



6. melléklet. Az ionarányok időbeli változásai az s10 csepegési helyen

