

Az Aggteleki cseppkőbarlang vizeinek chemiai vizsgálata.

*Írta: Maucha Rezső. **

Dudich Endre kartársam felkérésére, ki az Aggteleki cseppkőbarlang nagyszabású hydrologiai és biológiai vizsgálatát tűzte ki céljául, vállaltam a barlang vizeinek kémiai vizsgálatát.

Az egyes vízmintákat *Dudich Endre dr.* a következő helyeken mérítette. I. A *Királykútból*, II. Az *Acheron* patakból az I. sz. hídnál, III. A *Styx* folyóból, a 3. sz. híd alatt, IV. A „*Kéregető Koldus*“ nevű stalagmitra lecesepegő vízből, V. A *Dessewffy kútjából* és végül VI. A „*Nádor oszlop-nál*“ elfolyó patakból.

A vizek vizsgálatát csaknem kizárólag *Winkler Lajos*¹ kiváló víz-vizsgáló módszereivel végeztem és pedig a kalcium-, magnézium-, nátrium- és szulfát-iónok mennyiségét gravimetrián, a többi alkotórészt pedig titrimetrián, avagy térfogatos úton színösszehasonlítással határoztam meg.

A vizsgálati eredményeket az I. és II. sz. tabellák tartalmazzák. Az első számú tabellában a kémia mai álláspontjának megfelelően egyedül jogosult iónos kifejezés módot alkalmaztuk, akként, hogy az egyes kationok és anionok mennyiségeit 1 liter vízre vonatkoztatva grammokban adtuk meg. A víz redukáló képességét ebben a tabellában *Winkler* fokokban találjuk, vagyis a 100 cm³ vízben foglalt organikus anyagok oxydálásához elhasznált $\frac{n}{100}$ káliumpermanganát köbcentimétereinek számát tüntettük fel. A lúgosságot *Wartha* fokokban, tehát 100 cm³ víz lúgosságának közömbösítéséhez elhasznált $\frac{n}{10}$ sósav köbcentimétereivel fejeztük ki.

Hogy az alkotórészek viszonyos mennyiségéről is tájékozódjunk, ugyanebben a táblában közöljük a vizek egyenértékszázalékos összetételét is.

Minthogy a szakirodalomban még ma is csaknem kizárólag *Berzelius* dualisztikus kifejezés módját használják, a mások vizsgálataival való összehasonlíthatóság megkönnyítése végett, a II. sz. tabellában az

¹Előadta a Magyarhoni Földtani Társulat Hidrologiai Szakosztályának 1930. decemberi szakülésén.

I. számú táblázat.

Iónos összetétel, gramm 1 liter vízben.

A mintavétel ideje és helye	I. 1929. VII. 30. Királykút	II. 1929. VIII. 30. Acheron patak I. sz. hídnál.	III. 1929. IX. 30. Styx patak állóvízi medencéje a 3. híd alatt.	IV. 1929. X. 29-31. A „Kéregő koldus” stalagmitra csepegő viz	V. 1929. XI. 26. Dessewffy kútja.	VI. 1929. XII. 21. Patak a Nádor oszlopánál.
Kalcium — ión Ca^{++}	0.0934	0.0523	0.0602	0.0667	0.0542	0.0952
Magnézium — ión Mg^{++}	0.0021	0.0028	0.0120	0.0020	0.0032	0.0091
Kálium — ión K^+	0.0014	0.0097	0.0018	0.0016	0.0033	0.0145
Nátrium — ión Na^+	0.0019	0.0036	0.0031	0.0024	0.0053	0.0046
Ferro — ión Fe^{++}	Nyomokban	0.0012	Nyomokban	Nyomokban	Nyomokban	0.0046
Hydrokarbonát — ión HCO_3^-	0.2824	0.1746	0.2390	0.2040	0.1738	0.3471
Szulfát — ión SO_4^{--}	0.0099	0.0134	0.0095	0.0124	0.0161	0.0173
Klorid — ión Cl^-	0.0027	0.0052	0.0023	0.0015	0.0036	0.0066
Silíciumdioxid SiO_2	0.0073	0.0186	0.0111	0.0125	0.0130	0.0183
Összes szilárd maradék számítva	0.2577	0.1927	0.2176	0.1995	0.1842	0.3410
Összes szilárd maradék meghatározva (130°C)	0.2590	0.2200	0.2060	0.1950	0.1800	0.3740
Szabad széndioxid CO_2	0	— —	0.0120	0.0141	0.0136	0.0078
Ammonium — ión $(\text{H}_4\text{N})^+$	0	0.0002	0	0	0	0.0002
Nitrát — ión NO_3^-	0.0123	0.0155	0.0091	0.0085	0.0010	0.0137
Nitrit — ión NO_2^-	0.000005	0.000007	0.000007	0	0.000002	0.000012
Foszfát — ión PO_4^{---}	0.00099	0.00222	0.00044	0.00063	0.00061	0.00045
Redukáló képesség Winkler fok	1.0°	2.9°	0.6°	1.2°	1.16°	2.54°
Proteid nitrogén (N)	0.00073	0.00080	0.00082	0.00076	0.00054	0.00050
Hidrogén — ión koncentráció pH	7.5	7.4	7.5	7.4	7.5	7.6
Lugosság Wartha fok	4.63°	2.80°	3.92°	3.34°	2.85°	5.69°
Egyenérték százalékos összetétel.						
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{++}$	94.10 %	79.49 %	72.04 %	91.43 %	82.41 %	76.35 %
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{++}$	3.50	7.00 „	23.63 „	4.57 „	8.00 „	12.02 „
$\frac{1}{2} \text{Fe}^{++}$	— — —	1.22 „	— — —	— — —	— — —	2.44 „
K^+	0.75 „	7.51 „	1.07 „	1.12 „	2.59 „	5.95 „
Na^+	1.65 „	4.78 „	3.26 „	2.88 „	7.00 „	3.24 „
Összesen	100.00 „	100.00 „	100.00 „	100.00 „	100.00 „	100.00 „
HCO_3^-	94.22 „	87.07 „	93.71 „	91.76 „	86.73 „	91.23 „
$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{--}$	4.21 „	8.49 „	4.74 „	7.10 „	10.20 „	5.78 „
Cl^-	1.57 „	4.44 „	1.55 „	1.14 „	3.07 „	2.99 „
Összesen:	100.00	100.00 „	100.00 „	100.00 „	100.00 „	100.00 „

alkotórészek mennyiségeit e már elavult kifejezésmód szerint is megadtuk és pedig a szokásos módon, az egyes alkatrészek mennyiségét milligrammokban, 1 liter vízre vonatkoztatva. Ebben a tabellában redukálóképesség helyett a vizek oxygenfogyasztását, vagyis az 1 liter vízben oldott organikus anyagok oxidálásához szükséges káliumpermanganáttal egyenértékű oxigéngáz mennyiségét milligrammokban közöljük. Ugyancsak összehasonlíthatóság kedvéért feltüntettük a vizek szárazanyagának izzítási maradékát és izzítási veszteségét is, noha mint tudjuk, ezek az adatok tulajdonképpen nem sokat mondanak. Feltalálhatjuk továbbá a tabellában a vizek kalcium és magnézium-ion tartalmából számított összes keménységet, továbbá *Winkler Lajos* értelmezése szerint a karbonát, illetőleg látszólagos karbonát keménységet és végül a maradvány keménységet (Resthärte) is.

Az I sz. tabella adataiból megállapíthatjuk, hogy a vizekben a Ca^{++} és HCO_3^- ionok dominálnak. Különösen kitűnik ez az egyenértékszázalékos összetételből, amely szerint a vizekben a Ca -ion egyenértékszázaléka 72 és 94%, a hidrokarbonát-ioné pedig 86.7 és 94.2% között ingadozik. A Ca -ion után a kationok közül viszonylagos mennyiség tekintetében a Mg -ion következik. Ennek viszonyos mennyisége már lényegesen kisebb (3.5—23.6%) és általában a barlang patakjainak vize többet tartalmaz belőle, mint a kőzeteken átszivárgó vizek. K^+ és Na^+ ionokat, továbbá vasat csak kisebb mennyiségben, illetőleg utóbbit két esettől eltekintve csak nyomokban lehetett a vizekben meghatározni.

Az anionok közül a hidrokarbonát-ion mellett főleg SO_4^{--} -iont és igen kevés Cl^- -iont határoztunk meg a vizekben.

A vizek egyenértékszázalékos összetétele tehát visszatükrözteti a barlang vizeinek különböző eredetét, amennyiben a folyóvizek nagyobb Mg^{++} tartalma azt mutatja, hogy azok magneziumban gazdagabb kőzetekből álló vízgyűjtő területről erednek, mint a szüredék vizek.

Az összes megvizsgált vizek *aggresszív széndioxidot* vagy egyáltalán nem tartalmaztak, vagy csupán elenyésző kis mennyiségben. Különösen feltűnő e tekintetben a Királykútból merített vízminta, amely szabad széndioxidot sem tartalmazott. Ez a körülmény magyarázatát nyújtja a Királykút vízének felületén észlelt vékony CaCO_3 hártya keletkezésének. A barlang levegője ugyanis a megejtett mérések tanúsága szerint vízgőzzel állandóan telített, ennél fogva a párolgás lehetősége csaknem teljesen ki van zárva. A kalciumkarbonát hártya tehát a víz beszáradásával nem hozható kapcsolatba, hanem az összegyülemlő oldat labilis egyensúlyával függ össze. Tudjuk ugyanis *Tillmanns* és *Heublein*² vizsgálataiból, hogy a víz csak úgy képes Ca^{++} Mg^{++} és hidrokarbonát-ionokat egyidejűleg oldatban tartani, ha egyszersmint egy bizonyos

mennyiségű szabad széndioxidot is tartalmaz. Ez az egyensúlyi széndioxid. Minthogy ez a vízminta szabad széndioxidot nem tartalmaz, a labilis egyensúlyban álló kalciumkarbonát a víz felszínén állandóan kiválik és így a hártvaképződés a párolgás lehetőségének kikapcsolásával is megérthető. Az egyensúlyi széndioxidon felül eső szabad széndioxid egy része az ú. n. agresszív széndioxid, mert az a vízzel érintkezésbe kerülő szilárd kalcium és magnéziumkarbonátot megtámadja. És ennek az egyensúlyi széndioxidon felül eső szabad széndioxid tartalomnak csak azért egyik része az agresszív CO_2 , mert az annak hatására oldódó Ca és Mg hydrokarbonátokat a másik résznek, mint egyensúlyi széndioxidnak, kell oldatban tartania. Agresszív széndioxidot csupán a IV. és V. sz. vízminták tartalmaztak, amennyiben előbbiben az egyensúlyi széndioxidon felül 5.3, utóbbiban pedig 8.0 mg. szabad CO_2 volt kimutatható, amelynek azonban csak kisebbik része agresszív széndioxid. Az agresszív széndioxid hiánya egyébként a cseppkőképződmények létrejöttének egyik előfeltétele, mert ellenkező esetben a vízből CaCO_3 nem válhatna ki, ellenkezőleg a víz szilárd kalciumkarbonátot oldana fel.

Az oekológiai és produktó-biológiai vizsgálatok szempontjából nagyobb jelentőségű azonban a vizek azon alkatrészeinek ismerete, amelyek a táplálkozás élettani folyamatokban közvetlenül részt vesznek. Ezek a vízben oldott organikus anyagok, továbbá az ammónium-ion, nitrit, nitrát és foszfát-ionok és a vاسبakteriumokra való tekintettel, a vastartalom.

Az organikus anyagok, úgy is mint közvetlen táplálék, de mint az anyagcsere bomlástermékei is, különös fontosságúak. Abszolút mennyiségüket a vízben meghatározni nem tudjuk. Általában oxidáló szerekkel kezelik a vizet és azok elbomlott mennyiségéből, vagy az elbomlott oxidáló szerrel egyenértékű oxigéngáz mennyiségéből, következtetnek az organikus anyagokra. Az oxidáló szerek azonban a vízben oldott organikus anyagokat csak részlegesen oxidálják, ezért az így kapott adatok csak relatív értékűek. Meg kell még jegyeznünk, hogy ezen az úton nemcsak az organikus, hanem bizonyos redukáló hatású anorganikus anyagok pl. a ferro és mangano vegyületek, továbbá a kénhydrogén és nitrátok is elbontják a hipermanganat egy részét. Ezért úgy járunk el, hogy amennyiben ilyen vegyületek valamely vízben előfordulnak, kiszámított korrekcióba vesszük. A vizek redukálóképességét mi *Winkler* fokokban adjuk meg, ami alatt azt a köbcentiméterekben megadott $\frac{n}{100} \text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ mennyiséget értjük, amely 100 köbcentiméter víz organikus anyagainak oxidálásához szükséges. A II. sz. tabellában az oxigénfogyasztást, vagyis az 1 liter vízben oldott organikus anyagok oxidálásához szükséges káliumhipermanganáttal egyenértékű oxigénmennyiségeket fejeztük ki.

II. táblázat. Dualisztikus összetétel (:Milligramm 1 liter vízben:)

A vizminta megjelölése:	I. Király-kút	II. Acheron patak	III. Styx folyó	IV. „Kéregető koldus”	V. Dessewffy kútja	VI. Patak a „Nádor” oszlopnál
Mész CaO	130·8	73·2	84·3	93·4	75·9	133·3
Magnézia MgO	3·5	4·6	19·9	3·3	5·3	15·1
Káli K_2O	1·7	11·7	2·2	1·9	4·0	17·5
Nátron Na_2O	2·6	4·8	4·2	3·2	7·1	6·2
Vasoxyd Fe_2O_3	Nyomokban	1·7	Nyomokban	Nyomokban	Nyomokban	6·6
Kénsav SO_3	8·2	11·2	7·9	10·3	13·4	14·4
Klór (kötött) Cl	2·7	5·2	2·3	1·5	3·6	6·6
Szabad szénsav CO_2	0·0	—	12·0	14·1	13·6	7·8
Féligkötött szénsav CO_2	101·9	63·0	86·2	73·6	62·7	125·2
Kötött szénsav CO_2	101·9	63·0	86·2	73·6	62·7	125·2
Kovasav SiO_2	7·3	18·6	11·1	12·5	13·0	18·3
Oxygénfogyaszt. mg O_2 liter	0·81	2·32	0·5	0·98	0·93	2·03
Proteid ammóniák (H_3N)	0·883	0·975	1·0	0·929	0·697	0·604
Ammóniák H_3N	0·0	0·18	0·0	0·0	0·0	0·18
Salétromsav N_2O_5	10·74	13·49	7·94	7·42	0·87	11·98
Saletromossav N_2O_3	0·004	0·006	0·006	0·0	0·002	0·012
Foszforsav P_2O_5	0·74	1·66	0·33	0·47	0·45	0·68
Százazanyag (130°)	259·0	220·0	206·0	195·0	180·0	374·0
Izzítási maradék	209·0	144·0	147·0	134·0	137·0	255·0
Izzítási veszteség	50·0	76·0	59·0	61·0	43·0	119·0
Összes keménység németfok	13·6°	8·0°	11·2°	9·8°	8·3°	15·4°
Karbonát keménység németfok	12·9°	8·0°	11·0°	9·3°	8·0°	—
Maradvány keménység németfok	0·7°	0·0°	0·2°	0·5°	0·3°	—
Látszólagos karbonát keménység	—	—	—	—	—	15·9°

Vizsgálataink arra engednek következtetni, hogy az Aggteleki barlang vizei igen kevés organikus anyagot tartalmaznak, úgyhogy e tekintetben az ú. n. *oligotroph* típusú vizekhez állanak legközelebb.

Körülbelül ez következik a proteid ammóniák tartalomra vonatkozó adatainkból is. Proteidammóniák elnevezésén a vízben oldott proteinszerű anyagok ammóniák alakjában lehasított nitrogén tartalmát értjük. A proteinek elroncsolását *Winkler Lajos* szerint káliumperszulfáttal végezzük és a lehasadt ammóniákat (H_3N) térfogatosságon színösszehasonlítással határozzuk meg. A módszer nagyon érzékeny, de miként a

redukálóképesség esetében, itt is a protein anyagok csak egy része roncsolható el, úgyhogy az eredmények átlag 50%-át mérik a valóságos protein tartalomnak. Az I. sz. tabellában a proteid ammóniák nitrogén tartalmát tüntettük fel. Ha ezeket a számokat 6.25-tel szorozzuk, nagy közelítéssel az 1 liter vízben oldott proteinek fele mennyiségét kapjuk grammokban. Ezek szerint a hat vízminta közelítőlegesen protein tartalmát az alábbi számok mutatják.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
0.009 g.	0.010 g.	0.010 g.	0.009 g.	0.006 g.	0.006 g.

A vizsgált vizek organikus anyagtartalma tehát kisebb, mint a felszíni eutroph vizeké, mégis azt mondhatjuk, hogy a barlangban megvannak a szerves élet feltételei annak ellenére is, hogy az autotroph táplálkozás leghatékonyabb tényezője, a fény teljesen ki van kapcsolva. Ám-bár a szerves anyagok egy része *allochthon* módon is kerül a barlangba a folyóvizek útján, kétségtelen mégis, hogy azok másik része, ha nem is photosynthesez útján, de autotroph módon a barlangban termelődik. Ez következik abból, hogy a barlangban kén- és vasbaktériumokat sikerült kimutatni, következik azonban az anorganikus nitrogén vegyületek mennyiségéből és főleg azok mennyiségének egymáshoz való viszonyából. Tudjuk ugyanis, hogy a nitrifikáló baktériumok szintén autotroph módon táplálkoznak és CO_2 -ből, vízből, valamint nitrogénből és phosphorból fel tudják építeni a legbonyolultabb összetételű szénvegyületeket is. A barlang tehát *legalább részben autotroph módon tartja el coenobiumait*.

Az anorganikus nitrogén vegyületek közül legkisebb mennyiségben az ammónium vegyületek és a nitritek vannak képviselve, ezzel szemben a nitrát-ion mennyisége feltűnően nagy, olyannyira, hogy hasonló jelenség a természetes felszíni vizeknél legfeljebb szennyezések esetén tapasztalható. Ez kétségtelen bizonyítéka a barlangban állandóan folyamatban lévő nagymérvű nitrifikációnak. Joggal feltehető tehát, hogy az organikus-anyagprodukciónak zömét a barlangban a nitrifikáló hasadógombák végzik. Ezt a körülményt mindenesetre a későbbi bakteriológiai vizsgálatok volnának hivatva tisztázni. *Winogradsky* klasszikus vizsgálataiból kitűnt ugyanis, hogy a nitrifikáló hasadógombák organikus táptalajon nem tenyésznek, működésüket csak akkor kezdik meg, ha a rotasztó baktériumok az organikus anyagokat már elbontották, úgyhogy a proteinek nitrogénkészlete már ammónium-ionok alakjában van jelen. Ekkor lépnek fel a nitratképző nitrifikáló hasadógombák. (pl. *Nitrosomonas*.) Mikor az ammónium vegyületek túlnyomó zöme már nitrit-ionok alakjában van jelen, akkor kerül sor a nitrátképző baktériumok működésére. (Nitrobakter.) Miként az elmondottakból megítélhető, a nitrifiká-

ció előfeltételei a barlang vizeiben minden tekintetben fennállanak. Az organikus anyagok mennyisége elenyészően kicsiny, ezzel szemben a nitrát-ionok mennyisége olyan szélsőségesen nagy, miként az a felszíni természetes vizekben soha sem tapasztalható. A nitrátok ilyen nagymérvű felhalmozódását nemcsak a nitrifikáló baktériumok nitrát termelése okozza, hanem a photoszintetikus termelés kikapcsolódása folytán azok felhasználódása is korlátozódik. A felszíni vizekben az organikus nitrogénvegyületeket ugyanis a víziplóra, különösen a phytoplankton photoszintetikus tevékenysége során mohón kivonja, ami itt fény hiányában nem történhetik meg.

Végezetül meg kell még említenünk, hogy a vizekben foszfát-iont is sikerült kb. a felszíni vizek foszfáttartalmának megfelelő mennyiségben meghatározni. A chemoszintetikus alapon való autotroph termelés lehetősége tehát a barlang vizeinek kémiai vizsgálata alapján kétségtelenül megállapítható.

Irodalom.

1.) *Winkler L. W. Trink und Brauchwasser* c. fejezet *Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden* B. I. (1921.) L. továbbá: *Mancha R. Winkler Lajos vízvizsgáló módszereinek alkalmazása a limnológiában.* Budapest 1930.

2.) *Tillmans u. Heublein. Über die Kohlensäurenkalk angreifende Kohlensäure der natürlichen Wässer.* Gesundheitsingenieur. 35. 669. (1912).