

# **DIE DEUTUNG DER KARSTKORROSION DER IN DER NATUR VORKOMMENDEN KALKGESTEINE IN DER GEOMORPHOLOGIE UNSERER ZEIT**

DR. L. JAKUCS

Die Theorie der Karstkorrosion ist in den letzten Jahren – teilweise durch die sich aus der stürmischen Entwicklung der chemischen Wissenschaft ergebenden Deutungen der Prozesse, vor allem aber unter dem Einfluss der sich immer vermehrenden Anzahl von Forschungsangaben – erheblich zeitgemäss geworden. So kann genetisch der Formenschatz der zonalen und ausserzonalen Karste heute nur noch aufgrund der genauen Kenntnis von Beschaffenheit und Mengen der sie erzeugenden Wirkungsprozesse erklärt werden. Zu manchen Teilen der weiteren Entwicklung der Lösungstheorien haben auch ungarische, ja sogar im engeren Sinne genommen meine eigenen Forschungsergebnisse beigetragen. Dies alles macht wohl begründet, die vorliegende zusammenfassende Arbeit zu schreiben.

*Unter dem Begriff Karstkorrosion verstehen wir die eigenartigen Denudationsprozesse durch Auflösung der Kalkgesteine (im engeren Sinne auch anderer im Wasser gut und ohne Rückstand löslicher Gesteine).*

Was die Wasserlöslichkeit des Kalkgesteines anbelangt, müssen wir an drei scharf unterschiedliche Vorgänge denken, wobei nämlich zu unterscheiden sind einerseits die in reinem (destilliertem) Wasser vor sich gehende *karbonatische Lösung*, andererseits die *hydrokarbonatische Lösung*, d. i. in kohlendioxidhaltigem Wasser erfolgenden Lösungsreaktionen des Kalkgesteines. Zwischen den beiden gibt es spezifische qualitative und quantitative Unterschiede, doch sind beide Vorgänge reversibel. Schliesslich verstehen wir unter dem dritten Lösungstyp den Vorgang, wobei die Auflösung des Kalksteins durch Vermittlung von anderen chemisch wirkenden, vorwiegend organischen und anorganischen Bodensäuren usw. vorstatten geht. Im letzteren Falle wird das  $\text{CaCO}_3$ , der in Lösung gegangene neue Kalzium-Verbindung in der Regel nicht mehr umkehren.

## **I. Die karbonatische Lösung des Kalkgesteins**

Im Laufe der in destilliertem Wasser vor sich gehenden Lösung bleiben die dissoziierten Ionen des Kalksteins ( $\text{CaCO}_3$ ) fortlaufend unverändert erhalten, d. h. das Lösungsgeschehen wird durch die folgende Reversibilitätsbeziehung ausgedrückt:



Zwischen der festen Phase ( $\text{CaCO}_3$ ), dem Lösungsmittel ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und den gelösten Ionenmengen kommt ein Lösungsgleichgewicht zustande, das durch das Löslichkeitsprodukt  $K_1$  definiert werden kann (TILLMANS 1942, MILLER 1952).  $K_1$  ist ein veränderlicher Index, dessen absoluter Wert sich im allgemeinen geradlinig nach den Temperaturveränderungen der Lösung richtet, ausserdem hängt sie auch von gewissen Eigentümlichkeiten der Kristallstruktur der festen Phase ab. So liegt der Index  $K_1$  der rhombisch-bipyramidalen  $\text{CaCO}_3$ -Modifikation (Aragonit) höher, als der des trigonalen Kalzits (SCHOELLER 1956).

In der Tabelle I wird eine Zusammenstellung aus den in der Literatur angeführten Werten zur Beurteilung der absoluten und veränderlichen Grössenordnungen des Index  $K_1$  angegeben.

TABELLE I.

*Fachliterarische Angaben über die Löslichkeit der Modifikationen von  $\text{CaCO}_3$  mit unterschiedlicher Kristallstruktur*

Autor (Jahr)	Temperatur (°C)	gelöstes $\text{CaCO}_3$ in mg/l		
		Kalzit	Aragonit	amorphes $\text{CaCO}_3$
SCHLOESING* (1872)	8,7	10,0	—	—
SCHLOESING (1872)	16,0	13,1	—	—
SCHLOESING (1872)	25,0	14,3	—	—
CHARLOT- ENSCHWILLER (1939)	—	12,4	—	—
TROMBE (1952)	16,0	16,0	—	—
HODGMAN (1955)	kalt	14,25	—	—
HODGMAN (1955)	warm	18,75	—	—
SCHOELLER (1956)	25,0	14,33	15,28	14,45
SCHOELLER (1956)	50,0	15,04	16,16	15,15
SCHOELLER (1956)	100,0	17,79	19,02	18,16

\*Die 1872 erschienene bodenkundliche Arbeit von SCHLOESING ist im Original in Ungarn nicht bekannt, seine Angaben sind aber von Autoren im Westen oft angeführt worden, so z. B. von O. LEHMANN (1932) oder F. TROMBE (1952) usw. Die in der Tabelle angegebenen Daten von SCHLOESING konnten also nur aufgrund sekundärer Quellen mitgeteilt werden.

Hinsichtlich der beanspruchten Zeit der Kalksteinlösung in reinem Wasser sind die Meinungen in der Literatur ziemlich widerspruchsvoll. Nach HARRAS-SOWITZ 1954, BÖGLI 1956, 1960, H. LEHMANN 1956, 1960, BAUER 1964, FRANKE 1967 u. a. handelt es sich dabei nämlich um eine ausserordentlich schnell ablaufende Reaktion. Wenigstens wird das von den angeführten Autoren durch die Tatsache für wahrscheinlich gehalten, dass sie im Laufe ihrer Felduntersuchungen anhand der an den Kalksteinoberflächen aufgefangenen Wasserproben geringere Menge von gelöstem  $\text{CaCO}_3$ , als es in der Tabelle vorkommt, nicht nachweisen konnten. Zwar hat z. B. der Österreicher BAUER (a. a. O.) zum Zweck der Analyse die in den Karrenrillen abfliessenden Niederschläge „in statu nascendi“ aufgefangen, die insgesamt nur einige Sekunden lang mit der Oberfläche des Kalksteins in Berührung standen. Auf diesem Grund gibt BÖGLI (1960, 1963) die beanspruchte Zeit für die nichtkarbonatische Lösung in ca. 1 Sekunde an. (Siehe dieselbe Fragestellung noch auch bei der hydrokarbonatischen Lösung!)

Nach MARKÓ (Karszt és Barlang, 1963, Nr. 1, p. 37) beweisen aber diese Messergebnisse nicht die hohe Geschwindigkeit des Lösungsgeschehens, sondern dass unter den speziellen Messbedingungen die Ionendiffusion überaus rasch erfolgt, obwohl die Geschwindigkeit dieses Vorganges, wie die Lösungsgeschwindigkeit jeder festen Substanz, in erster Linie durch die Diffusionsgeschwindigkeit bedingt ist, wodurch die gelösten Molekülen oder Ionen aus der in der Oberflächennähe der festen Phase befindlichen gesättigten Flüssigkeitsschicht in die weiter entfernt gelegene Schicht gelangen können. Es ist also natürlich, dass auf diese Weise die Diffusionsbedingungen in dem an der Oberfläche flächenhaft und laminar abfließenden Flüssigkeitsfilm optimal sind, was nach der Deutung von MARKÓ die grössere Intensität der Lösungsdynamik tatsächlich erklären kann.

Zu gleicher Zeit aber gehen GERSTENHAUER und PFEFFER (1966) einen Schritt noch weiter, als sie aufgrund ihrer eigenen ausgedehnten Untersuchungsergebnisse die Zuverlässigkeit der Analysendaten von BÖGLI gerade bezweifeln. Sie haben nämlich, als sie die Zeitkurven der Auflösung bei den an verschiedenen Punkten der Erde entnommenen Kalksteinproben unter sterilen Laborverhältnissen kontrollierten, diesen schnellen Einsatz des Sättigungszustandes durchaus nicht bemerkt, sondern – wie es in unserer die zeitlichen Ergebnisse des Lösungsgeschehens darstellenden Abb. 1. angezeigt wird – um

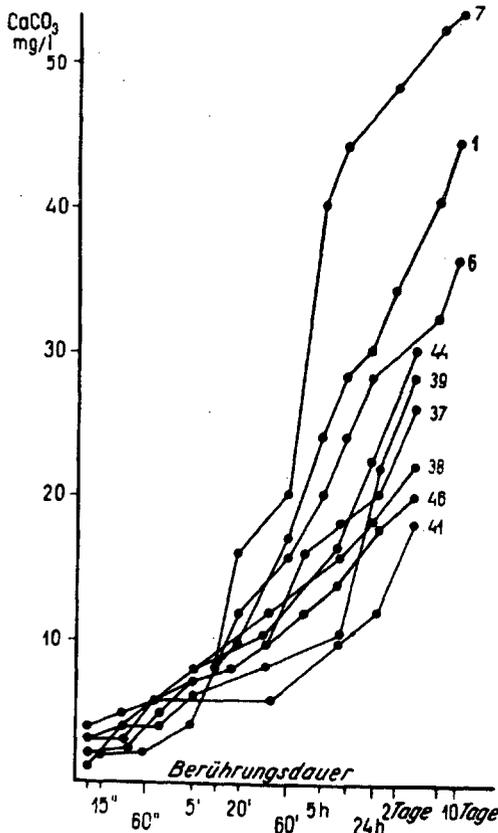


Abb. 1. Zeitliche Abläufe der Lösung verschiedener Kalksteintypen in dem durch atmosphärisches  $\text{p CO}_2$  gesättigten Wasser (nach GERSTENHAUER – PFEFFER)

die vielfache Grössenordnung längere Ablaufzeiten beobachtet. Um den Lösungsgrad von 13 mg/l zu erreichen, war eine ganztägige Berührungszeit notwendig, das um so mehr überraschend ist, als in dem von den GERSTENHAUER's zur Lösung gebrauchten Wasser auch ein wenig Kohlensäure vorhanden war, was sonst die Lösung zu beschleunigen pflegt.

Die Ursache für die ausserordentlich scharf auftretenden und als unvereinbar scheinenden Widersprüche hinsichtlich der Grössenordnungen liegt dabei sicherlich in der unterschiedlichen chemischen Untersuchungsmethodik der einzelnen Autoren. Ohne uns auf Einzelheiten einzugehen (dies ist bei MERCK, MÜLLER und GERSTENHAUER zu finden), müssen wir darauf hinweisen, dass BÖGLI und FRANKE ihre Wässer nach der Methode WARTHALUNGE mit Methylorange als Indikator titriert, dagegen die GERSTENHAUER's die Titration mittels Titriplex III (Calconkarbonsäure) durchgeführt haben. In der Diskussion sollte der Standpunkt von GERSTENHAUER näher zur Wahrheit stehen, da der von ihm verwendete Indikator ausgesprochen kalziumspezifisch ist, der nur auf Ca-Ionen reagiert, und so ergibt er bereits bei ganz dünnen Lösungskonzentrationsverhältnissen einen zuversichtlich erkennbaren Farbumschlagpunkt.

In der Natur kommt übrigens diesem soeben behandelten karbonatischen Lösungsvorgang nur eine ziemlich subordinierte praktische Bedeutung zu, wenigstens in direktem Sinne. Unter den verkarstenden Faktoren kommt nämlich vollständig reines (quasi destilliertes) Wasser in der Geosphäre nicht vor. Die hinsichtlich der tatsächlichen Karstkorrosion in Betracht kommenden phreatischen Wässer (sogar noch das Regenwasser) enthalten stets mehr oder weniger gelöste chemische Stoffe, deren wechselnde Menge um die Qualität ihrer Zusammensetzung die Karbonatlösungspotenz des Wassers in entscheidendem Masse umwandeln.

Die Fachliteratur hebt von diesen Zusammenhängen eindeutig die wichtige Rolle der *Kohlensäuresättigung des Wassers* hervor, denn bereits das schwach kohlensäurehaltige Wasser kann auch das Vielfache jener Kalksteinmenge auflösen, die das reine Wasser in Lösung zu bringen vermag.

## II. Die hydrokarbonatische Lösung des Kalkgesteins

Die Löslichkeit des Kalksteins durch Kohlensäure nennt man hydrokarbonatische Lösung, da die in der Lösung anwesenden Kohlensäure-Ionen mit dem Kalkstein in chemische Verbindung kommen und als dessen Folge kommt eine neue, nur in wässriger Lösung vorkommende Verbindung, das vollständig lösliche Kalziumhydrokarbonat  $[Ca(HCO_3)_2]$  zustande (KYRLE 1923, TILLMANS 1932 usw.).

*Der Regulator für die hydrokarbonatische Lösung des Kalkgesteins und für das Gegenspiel des Lösungsvorganges, d. h. den gelegentlichen Wiederabsatz des gelösten Kalkgehaltes ist in jedem Fall der relative Sättigungszustand des den Vorgang tragenden, vermittelnden Wassers bzw. der Lösung mit Kohlendioxid (Kohlensäure).* Das heisst, es ist angebracht, die Beziehung in erster Annäherung auf solche Weise zu fassen, dass das mit dem Kalkstein in Berührung kommende Wasser um so mehr  $CaCO_3$  aufzulösen vermag, je mehr die in ihm vorher aufgelöste  $CO_2$ -Menge ist. Wenn man also den  $CO_2$ -Gehalt des mit dem Kalkstein in Berührung stehenden Wassers erhöht, wird auch die gelöste Kalksteinmenge zunehmen, und wenn Kohlendioxid aus dem Wasser entweicht (z. B.

verdunstet), so wird der gelöste Kalkgehalt des Wassers abnehmen, d. h. ein Teil des früher bereits in gelöstem Zustand vorhandenen Kalksteins scheidet wieder aus und akkumuliert (Bildung von Kalkschlämmen chemischer Herkunft, Tropfsteinbildung, Sinterbildung usw.).

Die Grössenordnung des Gesamtgehaltes an gelöstem  $\text{CO}_2$  eines natürlichen Wassers kann sehr unterschiedlich sein, und nachdem zwischen dem Kohlensäuregrad und der Karbonatlösungspotenz des Wassers geradlinige Beziehung besteht, so müssen wir zur Deutung des Grades der Korrosionsdynamik im gegebenen Wasser immerhin die wichtigsten Bedingungen untersuchen, die die Verhältnisse des mit dem Gestein in Berührung kommenden, im Wasser absorbierten  $\text{CO}_2$  bestimmen.

$\text{CO}_2$  (gasförmig im Luftraum)  $\rightleftharpoons$   $\text{CO}_2$  (im Wasser absorbiert) ..... 2.

Das Absorptionsvermögen des Kohlendioxids wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

1. Kohlendioxid-Anteil der die flüssige Phase (Wasser) berührenden gasförmigen Phase (Luftraum), der durch den *Partialdruck* des Kohlendioxids ( $p \text{ CO}_2$ ) ausgedrückt wird.

2. Wechselseitige Temperatur des Lösungsmittels bzw. des Gases, bei welcher der Lösungsvorgang abläuft.

3. Grössenordnung des auf das Lösungsmittel und den mit ihm in Berührung stehenden Gasraum zusammen wirkenden hydrostatischen Druckes.

4. Der dem Lösungsvorgang zur Verfügung stehende Zeitfaktor.

Aufgrund der Obigen ist es leicht zu ersehen, dass die Löslichkeit des  $\text{CO}_2$ -Gases und die Zersetzung der Lösung (ihre Umkehr) für die variable Funktion der aus der Wirkungskomplexität sich ergebenden überaus vielen Variationsfaktoren gilt, denn die Änderung von jedem der in den vier Punkten aufgezählten wirkenden Faktoren verschiebt sogleich das Gleichgewicht, wie Gleichung 2 darstellt, in der Richtung entweder des oberen oder des unteren Pfeils.

Obwohl sich in der Natur die die Löslichkeit des  $\text{CO}_2$  steuernden Bedingungen komplex auswirken, lohnt es sich jedoch wegen der deutlicheren Übersicht, die Rolle der in den einzelnen Punkten festgelegten wirkenden Faktoren auch vereinzelt zu überprüfen.

Vor allem weisen wir im Sinne des HENRY-DALTON-Gesetzes (1803) darauf hin, dass das Löslichkeitsverhältnis der in dem mit dem flüssigen Lösungsmittel im Kontakt stehenden Gasraum vorhandenen gasförmigen Bestandteile in geradem Verhältnis zum Partialdruck ( $p$ ) und in umgekehrtem Verhältnis zur Temperaturveränderung steht. Auf dessen Grund kann die im Wasser gelöste  $\text{CO}_2$ -Menge mit Hilfe der nachstehenden Formel bestimmt werden:

gelöstes  $\text{CO}_2$  in g/l =  $L \cdot p \cdot 1,9634$  ..... 3.

Wobei der Wert 1,9634 gleich dem  $\text{CO}_2$ -Gewicht in g je Liter,  $p$  ist die den Partialdruck bezeichnende Zahl, während  $L$  ein für  $\text{CO}_2$ -Gas charakteristischer und temperaturabhängiger sog. *Löslichkeits-* oder *Absorptionskoeffizient* ist. Die Werte von  $L$  für die im Laufe der Verkarstung zu berücksichtigenden wichtigeren Temperaturen werden in Tabelle 2 enthalten.

Mit Hilfe der Formel 3 hat schon SCHLOESING (1872) alle im Wasser lösliche Kohlendioxidmengen auf gegebene Temperaturen und  $p \text{ CO}_2$  bezogen errechnet und tabellenmässig zusammengestellt. Seine für uns wichtigen Werte sind in Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 2.

*Veränderungen des L-Wertes von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Temperatur*

	Lösungstemperatur °C							
	0	. 5	. 10	. 15	. 17	. 20	. 25	. 30
L =	1,713	1,424	1,194	1,019	0,956	0,878	0,765	0,665

TABELLE 3.

*Veränderung der CO<sub>2</sub>-Lösungsfähigkeit im Wasser bei den in der Praxis vorkommenden Temperatur- und p CO<sub>2</sub>-Werten*

p CO <sub>2</sub> in der Atmosphäre	Die im Wasser gelöste CO <sub>2</sub> -Gesamtmenge in mg/l angegeben, bei folgenden Wärmegraden							
	0 °C	5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	20 °C	25 °C	30 °C
0,0001	0,34	0,28	0,23	0,20	0,19	0,17	0,15	0,13
0,0003	1,01	0,84	0,70	0,60	0,56	0,52	0,45	0,39
0,0005	1,68	1,40	1,17	1,00	0,94	0,86	0,74	0,65
0,00075	2,52	2,09	1,76	1,50	1,41	1,28	1,12	0,98
0,001	3,36	2,80	2,34	2,00	1,88	1,72	1,49	1,31
0,0015	5,04	4,19	3,51	3,00	2,82	2,58	2,24	1,96
0,002	6,73	5,59	4,69	4,00	3,76	3,45	3,01	2,61
0,0025	8,40	6,99	5,85	5,00	4,70	4,28	3,73	3,28
0,005	16,8	13,98	11,7	10,0	9,4	8,57	7,46	6,56
0,0075	25,2	20,9	17,6	15,0	14,1	12,8	11,2	9,79
0,01	33,6	28,0	23,5	20,0	18,8	17,2	14,9	13,1
0,02	67,3	55,9	46,9	40,0	37,6	34,5	30,0	26,1
0,03	101	83,9	70,4	60,0	56,5	51,7	45,1	39,2
0,04	135	112	93,8	80,1	75,6	69,0	60,0	52,2
0,05	168	140	117	100	94,1	86,2	74,6	65,3
0,06	202	168	141	120	113	103	90,0	78,4
0,07	236	196	164	140	132	121	105	91,4
0,08	269	224	188	160	151	138	120	104
0,09	303	252	211	180	169	155	135	118
0,1	336	280	235	200	188	172	149	131
0,2	673	559	469	400	376	342	300	261

Von der Tabelle 3 ist abzulesen, dass das in der Luft bei 5 °C fallende Niederschlagswasser etwa 0,84 mg/l Kohlendioxid, unter Berücksichtigung der für die Atmosphäre im allgemeinen charakteristischen 0,0003 p CO<sub>2</sub>-Werte (Kohlendioxidgehalt 0,03%), zu absorbieren vermag. Bei wärmerer Lufttemperatur, z. B. dem auch in Ungarn im Sommer, in den Tropen aber allzeit vorkommenden 30 °C, ist die absorbierte Menge CO<sub>2</sub> noch geringer (0,39 mg/l).

Dagegen ist es wahr, dass der Kohlendioxidgehalt der bodennahen Luft in den Tropen, wo ganzjährlich eine intensive CO<sub>2</sub>-Produktion im Boden vor sich geht, wegen der Vermoderung des reichen Gehalts an organischer Substanz, aber auch unter dem Einfluss von anderen boden- und biogenetischen Prozessen manchmal sogar höhere Werte als die durchschnittlichen erreichen kann. So hat z. B. LEHMANN 1955 in Kuba in dem bei 22 °C Lufttemperatur aufgefangenen Regenwasser 2,5 mg/l CO<sub>2</sub>-Gehalt vermutlich atmosphärischer Herkunft festgestellt, das nach der Tabelle von SCHLOESING (Nr. 3) einem atmosphärischen Druck von 0,0016 p CO<sub>2</sub> entsprechen sollte (H. LEHMANN 1956).

Der aus dieser Angabe zu errechnende überraschend grosse atmosphärische Kohlendioxid-Anteil (0,15%) wurde aber durch unmittelbar gleichzeitige Luftanalyse nicht kontrolliert, so ist die ausschliesslich atmosphärische diffusive Herkunft des verhältnismässig wirklich hohen Wertes des gelösten  $\text{CO}_2$  noch immer nicht genügend überzeugend bewiesen. Auch die Möglichkeit ist beispielsweise nicht ausgeschlossen, dass die Beimischung der *aus der mechanischen Zerstäubung* der mit dem Boden bereits in berührung gekommenen *Starkergentropfen* mit hoher kinetischer Energie entstammenden winzigen schwebenden Wasserstaubteilchen die  $\text{CO}_2$ -Proportionen innerhalb der Lösung erhöhen konnte, denn es ist ja bekannt, dass der Feuchtigkeitskomponente der auf solche Weise gebildeten Aerosole in verhältnismässig hohem % die Ionen des Bodens enthält (CAUER 1954, L. JAKUCS 1953, 1959). Wir können aber auch daran denken, — wenigstens an die teilweise Ursache der Erscheinung, — dass die  $p \text{CO}_2$ -Verte des Niederschlags nicht durch die Temperatur des untersuchten Niederschlagszone, sondern durch die in dem mehrere tausend Meter hoch liegenden kalten Wolkenniveau der Feuchtigkeitskondensation vorherrschenden viel niedrigeren Temperaturen bedingt werden.

Dass die von uns erwähnten Faktoren die chemische Zusammensetzung des in geringer Höhe über dem Bodenhorizont aufgefangenen Niederschlagswassers mit aller Gewissheit erheblich (in bedeutender Grössenordnung besonders der Faktor Aerosol) modifizieren, das wird auch durch die wasseranalytischen Ergebnisse der gemässigten Zone, ja sogar auf ähnliche Weise die der Hochgebirge unterstützt, welche Analysen in den Alpen BÖGLI (1960), BAUER (1964) und in Ungarn CZÁJLIK (1961) unternommen haben und wobei auch sie in dem über dem Boden aufgefangenen Niederschlagwasser je nach Volumen fast die gleichen Kohlendioxid-Mengen nachgewiesen haben ( $\text{CO}_2$ -Werte zwischen 1,32–3,63 mg/l).

Selbstverständlich dürfen wir über eine bedeutendere hydrokarbonatische Lösung des Kalksteins bei Anwesenheit dieser wenn auch 2–3 mg/l Menge von gelöstem  $\text{CO}_2$  wohl kaum sprechen, denn — wie das von den Werten der Tabelle 4 ablesbar ist — dazu, dass hydrokarbonatische Lösung durch das mit Kalkstein im Kontakt stehenden Wasser wenn auch nur in dem Ausmass auftreten könne, in welchem die einfache Dissoziationslösung nach Gleichung 1 vonstatten ging (d. h. ca. 13 mg/l  $\text{CaCO}_3$ ), bedürfte es einen gelösten  $\text{CO}_2$ -Gehalt etwa von 6 mg je Liter, was aber das Zehnfache des in der Luft befindlichen  $p \text{CO}_2$  benötigen würde. Hingegen weist der tatsächlich gelöste  $\text{CO}_2$ -Gehalt der in der Natur vorkommenden und die Karstkorrosion bewirkenden Boden- bzw. Karstwässer (und somit auch ihre hydrokarbonatische Lösungsfähigkeit) in der Wirklichkeit vielfach grössere (sehr oft sogar über 100 mg/l!) Proportionen auf. *Es lässt keinen Zweifel übrig, dass das auf den Boden gefallene Niederschlagswasser diese hohe Kohlendioxidkonzentration nicht aus der Luft, sondern aus dem Boden selbst bekommt.*

Der Umstand, dass die Böden, so auch die die Kalkgesteine überdeckenden Bodenarten, über eine Bodenatmosphäre von hohem  $p \text{CO}_2$ -Wert verfügen, ist schon lange her durch die pedologischen Forschungen nachgewiesen worden (SCHLOESING 1872, FODOR 1875, WOLLNY 1880, BOUSSINGAULT und LÉVY 1853 usw.).

Auf die Untersuchung der Bodenatmosphäre, d. h. des das Porenvolumen der Böden mit lockerem Gefüge ausfüllenden Gasgemisches soll im späteren noch ausführlicher eingegangen werden, hierbei sei doch im voraus bemerkt, dass der  $\text{CO}_2$ -Bestand insbesondere der Atmosphäre der an organischen Substanzen reichhaltigen Böden nach den pedologischen Autoren im allgemeinen 1%, nicht selten

aber sogar 10% überschreitet. Dieser Umstand soll aber als eine *die Dynamik der Karstkorrosion mit ausschlaggebender Bedeutsamkeit regelnde Bedingung* betrachtet werden, denn die Bodenluft, die hierbei mit dem an die Bodenteilchen haftenden Wasser an sehr grossen Flächen in Berührung kommt, wirkt sich sogleich auf den auf die Bodenoberfläche fallenden und dort versickernden Niederschlag aus, und somit wird das Wasser schon in der obersten Bodenschicht dem  $p$   $\text{CO}_2$ -Wert des dort vorhandenen Gasgemisches entsprechend mit Kohlensäure gesättigt.

Die nach der Karstgenetik forschenden Geographen machten sich auf die die Kalklösung regelnde sehr wichtige Rolle der Bodenluft ebenfalls relativ früh aufmerksam. In seinem 1906 erschienenen Werk analysiert KNEBEL die Wechselwirkung bereits vielseitig, aber mit den Beziehungen zwischen dem Boden und der Lösungsfähigkeit des Wassers haben die Forscher auch schon lange vor ihm gerechnet. So hat z. B. der ungarische IMRE VASS bereits im Jahre 1831 die Theorie der Tropfsteinbildung von PARROT, LANG und SOMMER eingehend bekanntgemacht, die den auch heute angenommenen wissenschaftlichen Ansichten sehr nahe kommt. Diese Forscher erklären die Tropfsteinbildung nach VASS durch die Lösungsarbeit der Niederschlagwässer, die „durch die von Kohlensäure durchtränkte Schicht der gemoderten Pflanzen und des Gartenbodens“ absickert.

CHOLNOKY (1940) hat gleichfalls nachdrücklich die im Agressivwerden des Wassers gespielte Rolle des Kohlendioxids des Bodens hervorgehoben: „Wir wissen, dass im Boden eine ständige Vermoderung, eine langsame Oxydation vor sich geht und Kohlendioxidgas entsteht. Das konzentriert sich dann an den Körnern des Bodenskeletts, denn diese haben ja immer eine gasverdichtende Eigenschaft. Wenn es nach trockenem Wetter zu regnen anfängt, spürt man den sog. „Regengeruch“. Das ist der kennzeichnende Geruch der Gase, die durch die Regentropfen von der Oberfläche der Ackerkrumeteilchen entfernt wurden. Es kann nachgewiesen werden, dass es dabei sehr viel Kohlensäure in den unteren Luftschichten des benetzten Gebietes gibt. Hierbei gelangt also viel Kohlensäure ins gefallene Regenwasser, besonders infolge des dynamischen Druckes der anschlagenden Regentropfen. Diese grosse Menge Gas wird durch das Wasser in die Spalten des Felsens mitgeführt.“ (A. a. O. S. 106.)

Nach den von TROMBE und JACKLY in Frankreich bzw. in der Schweiz vorgenommenen Messungen (TROMBE 1951, 1952, 1956) kann in den die Karstgesteine abdichtenden Bodenschichten die Lagerung des  $\text{CO}_2$ -Gases auch solche maximale Ausmasse annehmen (10–25%!), wie sie in der Atmosphäre sonst nirgends vorkommen.

Um die Veränderungen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Bodenatmosphäre und deren Gesetzmässigkeiten herauszustellen, führte in Ungarn D. FEHÉR (1954) sehr umsichtige und eingehende Untersuchungen durch, dann hat neuestens der Verfasser der vorliegenden Arbeit in den ungarischen und jugoslawischen Karstböden Messungen (in 1967–68) vorgenommen. Die Ergebnisse von all diesen Untersuchungen zeigen, dass sich *die Zusammensetzung der Bodenluft durch rasche und empfindliche Veränderungen sowohl auf die makro-, als auch auf die mikroklimatischen Wirkungsfaktoren auswirkt, und kennzeichnende gleichzeitige Unterschiede sogar an derselben Untersuchungsstelle (z. B. in einer einzigen Doline) in Abhängigkeit des im Boden lebenden Vegetationstypus, ja sogar der individuellen Arten in der Rhysosphäre (im Wurzelnetz der Pflanzen) aufweist* JAKUCS 1970, 1971).

Aus dem Gesagten geht offensichtlich hervor, dass die aus dem Niederschlag stammenden Sickerwässer, durch welche infolge ihrer Kalksteinlösung die ganze Karstentwicklung gesteuert wird, *ihren* die Korrosionsdynamik bestimmenden Koh-

lensäuregehalt im wesentlichen immer und überall in den obersten Horizonten der Bodenschicht gewinnen. Das bedeutet also, dass die Geschwindigkeit der korrosiven Karstdenudation in einem Raum – neben durch die versickernde Niederschlagsmenge – in erster Linie durch die biologischen und andere Bodenentwicklungsprozesse der die Oberfläche überlagernden mehr oder weniger mächtigen Bodenschicht bedingt wird.

Es ist zu erwähnen, dass das von den oberirdischen Humusbodenschichten in das Kluftnetz des Kalkgesteins versickernde Wasser im Innern des Lithoklasensystems zumeist keine Gelegenheit mehr besitzt, mit Gasräumen, die von der Bodenatmosphäre qualitativ und quantitativ wesentlich unterschiedlicher Zusammensetzung sind, in Berührung zu kommen und deshalb bewahrt das absickernde Wasser die im Boden erhaltenen Kohlensäurewerte nahezu unverändert, bis es in eine gut gelüftete Höhle gelangt oder wieder an die Oberfläche kommt, wobei natürlich das Wasser die mitgeführten Kohlendioxidmengen verdunstet, bis das neuere, den neuen und geringeren  $p\text{CO}_2$ -Werten der neuen Umgebung entsprechende Gleichgewicht wiederhergestellt wird.

Die Temperatur des im Innern der karstig reif werdenden Kalksteinmasse, im Lithoklasensystem gravitativ versickernden Wassers verändert sich unterwegs in der Regel praktisch nicht, denn es ist ja bekannt, dass die senkrecht wasserwegsame Kluftsysteme zugleich auch als Austauschwege der Konvektionswärme gelten, die in der über dem vollständigen Karstwasserniveau lagernden Verbandsreihe nahezu vollkommen die der jährlichen Mitteltemperatur der Landschaft entsprechende gleichmässige Wärmemenge gewähren können. Auf diese Weise übt der thermische Faktor für die Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes im Wasser meistens nur auf die oberste Bodenzone der Versickerung seinen Einfluss aus, wobei er den in Tabelle 3 dargestellten Verhältnissen entsprechend seine Wirkung geltend macht.

Wir müssen aber bemerken, dass die in der Natur praktisch vorkommenden Bodentemperaturdifferenzen im Verhältnis zur Auswirkung der Partialdruckdifferenzen wohl auch noch in extremen Fällen eine viel geringere, die  $\text{CO}_2$ -Lösung quantitativ beeinflussende Rolle spielen, denn bei jeder Grössenordnung der  $p\text{CO}_2$ -Menge kann ja das Wasser mit  $0^\circ\text{C}$  Temperatur etwa das Doppelte mehr Menge Kohlendioxid auflösen, die auch durch das Wasser mit  $20^\circ\text{C}$  löslich ist. So gehen wir bei der karstdynamischen Auswertung des thermischen Faktors wahrscheinlich dann den richtigen Weg, wenn wir in Übereinstimmung mit der Mehrzahl der heutigen klimatisch-karstmorphologischen Autoren (H. LEHMANN, TROMBE, BÖGLI, WISSMANN, GWOSDETSKI usw.) die Wirksamkeit der für die einzelnen Klimazonen der Erde kennzeichnenden Temperaturhöhen nicht im direkten Sinne von SCHLOESING auffassen, sondern als eine zusammengesetzte indirekte Wirksamkeit, die durch die Zunahme der durch höhere Temperaturen geförderten intensiveren Bodenprozesse und der Bodenatmosphären mit konzentrierterem  $p\text{CO}_2$ -Index, sowie des in der Zeiteinheit erfolgten Stoffumsatzes (Lösungsintensität) zur Geltung kommt. Das heisst, die Tatsache, dass z. B. das warme Regenwasser (wegen seiner höheren Temperatur) weniger  $\text{CO}_2$ -Gas zu absorbieren vermag, als z. B. das kalte Schmelzwasser der Polargebiete, wird vielfach dadurch ausgeglichen und unterliegt dem Umstand, dass gleichzeitig wegen der höheren Temperatur in den Tropen einerseits der Lösungsprozess rascher ist, andererseits durch die intensiven anorganischen und biogenetischen Bodenprozesse die Kohlendioxidproduktion vielfach stärker ist, das heisst, im letzten komplexen Ergebnis werden hier die Möglichkeiten zur hohen Sättigung des Wassers mit  $\text{CO}_2$  doch viel günstiger sein.

Und damit sind wir in der Diskussion auf internationaler Ebene, die nach

den berühmten Stellungnahmen von CORBEL (1959) entstanden ist, bereits zur Möglichkeit einer grundlegend einsinnigen Stellungnahme gekommen: nicht CORBEL, sondern H. LEHMANN und die seinen Spuren nachfolgenden klimatischen Geomorphologen haben recht, die im Klimafaktor nicht nur die Differenzen in der Gössenordnung von Temperatur und Niederschlag erkennen, sondern im echten Sinne von Dokutschaew mit jeder durch die klimatische Zonalität erfolgten geomorphologischen, pedologischen, biologischen, hydrologischen, chemischen usw. Wirkungsseiten, ja sogar mit deren gleichzeitigen Komplexität rechnen können (L. JAKUCS 1970).

Bisher haben wir von den Grad des Absorptionsvermögens im Wasser des Kohlendioxids der Atmosphäre bzw. der Bodenluft regelnden Faktoren die Rolle des Partialdrucks des Gases und die der Temperatur untersucht. Die Analyse des Druckfaktors und des Zeitfaktors ist also noch übriggeblieben.

Die Tatsache, dass bei Zunahme des Druckes die Absorptionsfähigkeit des Wassers für  $\text{CO}_2$  steigt, ist nicht besonders zu beweisen. Es genügt, auf das an der liegenden Selterwasser zu verweisen, und die Aussage gewinnt sofort eine veranschaulichte experimentelle Bestätigung. Um so weniger ist es dagegen bekannt, dass *das periodische Niederschlagsfallen* die Entwicklungsmöglichkeit des Druckfaktors von den physischen Karstrealitäten dadurch gewährleistet, dass es in die Lithoklasen des Kalkgesteins je nach dem Ausmass der oberflächlichen Wassernachschuss oder je nach dessen Mangel entweder Wasser oder Bodenluft aus den Karstböden zugeführt wird.

Bei stark niederschlagsreichem Wetter werden die Klüfte des Kalkgesteins mit Wasser erfüllt. Als aber diese durch Gravitation nach der Tiefe dringenden Wasserteilchen in einer trockeneren Periode keinen fortlaufenden Nachschub von oben her mehr bekommen können, hört die Kontinuität der Wasserfäden auf, ein gewisses schwaches Vakuum entsteht und so wird die Bodenluft in das Kluftnetz sozusagen eingesaugt.

Bei neuem Regenfall kommt natürlich wieder Wasser zu den gegen den Boden hin gelegenen „Eingängen“ des Lithoklasennetzes, und es schiebt nun das dort gefundene Gasgemisch immer tiefer vor sich hin.

In den kleinen Rissen, wo bereits die Kräfte des Strebens nach der Anordnung je nach dem spezifischen Gewicht durch die Gesetze der Adhäsion und der Kapillarität überwunden werden, wandern so abwechselnd gasförmige und flüssige Phasen nach unten, irgendwie dem ähnlich, wie das in den Thermometern mit unterbrochenem Quecksilberfaden zu sehen ist.

Gewisse hydrostatische Druckmodifikationen wirken sich schon auch in dieser Periode auf das Wasser-Gassystem-Gleichgewicht aus, denn wenn es im Kluftsystem nicht gerade die sich aus den Komponenten der Gravitation und der Adhäsion ergebenden Druckverstellungen vorhanden wären, könnte das Wasser nicht weiter in die Tiefe vordringen. Diese Druckmodifikationen sind aber noch nicht so bedeutsam, dass sie das im Boden hergestellte Phasengleichgewicht zwischen Wasser und Kohlendioxid wesentlich modifizieren sollten. Früher oder später erreicht aber das Wasser ein Niveau, wo keinen freien, leeren Weg mehr in die Tiefe gibt; entweder weil das Liegende eine wasserstauende Schicht ist und deshalb kein Kluftnetz besitzt, oder aber weil das Kluftnetz bereits mit Wasser erfüllt ist. Das hierher gelangte Wasser staut sich also an, überlagert sich und sucht sich mit den mitgeführten Luftblasen zusammen zwangsmässig eine Abflussmöglichkeit in seitlicher Richtung.

Das geht aber nicht so leicht, denn die Risse, die jetzt das bis zum Karstniveau in einem räumlichen (dreidimensionalen) Netzwerk gelangte Wasser in hori-

zontalen Richtungen, also flächenhaft oder linear führen sollten, sind zu Beginn der Karstreife durchaus nicht entwickelter, geräumiger, als das senkrechte Lithoklasensystem ist. Die Wassereinheiten (und zwischen ihnen auch die kleinen Gasräume) kommen notwendigerweise in eine Zone mit stark steigendem hydrostatischem Druck, wobei der Druckwert um so mehr höher wird, je ausgiebiger von oben her der neuere Wassernachschub kommt und je weniger Abflussmöglichkeit nach der Seite besteht. Das heisst, im Karstinnern entwickelt sich eine unter Druck stehende, strömende Karstwasserzone (L. JAKUCS 1960, 1968/1-2), in der das Wasser mit neueren gelösten Kohlendioxidmengen angereichert wird, da sich der Druck auch auf das Gasgemisch auswirkt, das er jetzt in die Lösung sozusagen hineinpresst.

In dieser Zone, wo also die die Wasserwegsamkeit gewährenden Gesteinsklüfte und Räume mit Wasser erfüllt sind, kann ein Druck von mehreren Atmosphären auftreten (bergmännische Erfahrungen!). Besonders bedeutsam ist der Druck *im unteren Niveau der waagrecht beweglichen Karstwasserzone*. Nach unseren Beobachtungen kann er hier nicht selten – insbesondere in den jungen Karsten – sogar Werte von 10 Atmosphären überschreiten.

Auf die Frage werden wir später zurückgreifen, aber im Zusammenhang mit der Grössenordnung und dem Wirkungsbereich der Rolle des Druckes müssen wir bereits an dieser Stelle bemerken, dass er wesentlich durch gewisse Modifikation der Formel Nr. 3 konkretisiert wird. Nach dem klassischen Gesetz von BOYLE-MARIOTTE sind nämlich die bei unterschiedlichem Druck gemessenen Volumina einer bestimmten Gasmenge zu den betreffenden Drücken umgekehrt proportional. Die in der Gleichung 3 angegebene 1,9634 Multiplikationszahl ist also kein konstanter Wert, sondern nur eine bei 1 atm. Druck gültige Zahl, die bei einem auf das Gasvolumen wirkenden 2 atm. Druck auf das Zweifache, bei einem Druck von 10 atm. auf das Zehnfache usw. zu erhöhen ist, denn auch das Gasgewicht hat ja infolge der Zusammenpressung ebensoviel mal zugenommen.

Auf diese Weise sollte also, den Fall vorausgesetzt, dass der  $p_{CO_2}$ -Wert unverändert bleibt, d. h. die Zusammensetzung des Gasgemisches gleichmässig beibehalten wird, in einem Gasgemisch-Wasser-System mit 5 atm Druck und 0,002  $p_{CO_2}$ -Druck bei 10 °C Temperatur die im Wasser absorbierte  $CO_2$ -Gesamtgasmenge von dem in Tabelle 3 angegebenen 4,69 mg/l Wert auf  $(1, 194 \cdot 0,002 \cdot 5 \cdot 1,9634 =)$  23,45 mg/l Wert erhöhen. Und da diese Zahl genau das Fünffache der in der Luft mit 1 atm Druck gelösten  $CO_2$ -Menge ausmacht, so kann man aussagen, dass die  *$CO_2$ -Lösungsfähigkeit des Wassers* bis zu einem gewissen Grenzwert unter Druckwirkung je nach dem Produkt aus Atmosphärenzahl und Lösungsfreudigkeit bei 1 atm Druck zunimmt (HENRYsches Gesetz).

Man darf aber einen sehr wichtigen Faktor nicht unbeachtet lassen, der insbesondere unter Karstverhältnissen die Gültigkeit der vorstehenden Aussage stark modifiziert. Nämlich das, dass sich *infolge der Druckwirkung in einem geschlossenen System mit zwei Bestandteilen (im Innern des Karstes) die Zusammensetzung des ursprünglichen Gasvolumens verändert*, und zwar so, dass je grösser der Druck wird, desto geringer wird der Partialdruck des  $CO_2$ -Gasvolumens. Das steht damit im Zusammenhang, dass der Absorptionskoeffizient (L) der verschiedenen Gase unterschiedlich ist. Er ist für die im Luftraum die wichtigste Rolle spielenden Gase geringer (für den Sauerstoff bei 20 °C 0,031; für den Stickstoff bei 20 °C, 0,015), als für das  $CO_2$  (bei 20 °C 0,0878).

Die erörterte Tatsache gibt also zur Folge, dass das Kohlendioxid im Laufe des steigenden Druckes aus einem Gassystem heterogener Zusammensetzung rasch entweicht und die höheren Druckwerte praktisch schon wirkungslos werden, um

den  $\text{CO}_2$ -Gesamtgehalt der Lösung weiter zu erhöhen. Deshalb sind wir der Meinung, dass vom Gesichtspunkt der Lösungspotenzerhöhung des Karstwassers aus die Druckerhöhung um eine geringere Atmosphärenzahl (von 1 bis 10) eine wesentliche Rolle spielt, und in der Nähe der auf die Tiefkarstwässer wirksamen, häufig sogar 100 atm annähernden oder überschreitenden hydrostatischen Druckwerte die in der direkten Löslichkeitszunahme auftretende Folge der Druckerhöhung je Einheit verhältnismässig viel geringer ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten der erwähnten drei Gase ist es verständlich, dass sich das ursprüngliche Gasgemisch in seiner Zusammensetzung schliesslich verstellt, und bei ganz hohem Druck schon nahezu ausschliesslich aus dem am schwersten löslichen Stickstoff besteht. (Deshalb hat der Stickstoff in der Zusammensetzung der Gasblasen, die mit dem Wasser der aus grosser Tiefe aufbrechenden Karstquellen zusammen an die Oberfläche treten, immer das Übergewicht, wie z. B. in Miskolc-Tapolca, in den lauen Quellen von Buda usw.).

Wir können also nachdrücklich feststellen, dass die Tatsache der erheblichen Zunahme des gelösten  $\text{CO}_2$  infolge der Erhöhung des hydrostatischen Druckes hinsichtlich der Entwicklung des Karstes sehr bedeutsam ist, denn das Wasser bezeichnet etwa durch seine sekundäre Aggressivität sogar die Lage des tiefreichenden Karstkorrosionsniveaus (das embryonale Höhlenbildungsniveau).

Es ist plausibel, dass beim späteren Aufhören des Druckes, als das Wasser also in einen geräumigeren Hohlraum oder gar an die Oberfläche kommt, die in der Druckzone in ihm eingepressten Gase entweichen, und das bringt auch das Aufhören der erwähnten sekundären hydrokarbonatischen Lösungsfreudigkeitszunahme mit sich.

Das Wasser aber wird an diesen Stellen in der Regel nicht nur von der hydrostatischen Spannung frei gesetzt, sondern es kommt gleichzeitig auch in eine Umgebung mit einem im Vergleich zur Versickerungsbodenzone viel niedrigeren  $p \text{CO}_2$ -Druck. So wird in dem den  $p \text{CO}_2$ -Differenzen der beiden Lufträume entsprechenden Masse weiteres  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser entfernt, bis sich das neue Gleichgewicht nach der durch die  $p \text{CO}_2$ -Verhältnisse (und Temperatur) des neuen Luftraumes bestimmten Gleichung einstellt.

In der Fachliteratur finden wir die Rolle des Druckes auch vom anderen Gesichtspunkt aus bewertet vor. So haben von den ungarischen Autoren vor allem DUDICH (1932), CHOLNOKY (1940) und KESSLER (1938) die Bedeutung der Veränderungen der Oberflächenspannung des Wassers schon früh hervorgehoben. Es handelt sich hier um die infolge der Oberflächenspannung auftretende Ziehkraft, an der äusseren Oberfläche des aus der Gesteinsspalte zur Höhlendecke vordringenden Wassertropfens, sowie um die an den konvexen Hängen ab rinnenden und in den Wasserfällen zerstäubten Karstwässer betreffenden Abnahmen der Oberflächenspannung, die die Diffusion der überschüssigen Menge  $\text{CO}_2$  in den Luftraum in jedem Falle erleichtern, vor allem aber sie beschleunigen.

Und damit haben wir schon den vierten Determinanten der  $\text{CO}_2$ -Absorption, den Zeitfaktor angeschnitten, der für das Zustandekommen des Gleichgewichts zwischen dem gelösten  $\text{CO}_2$  und dem in dem mit ihm in Berührung stehenden Gasvolumen vorhandenen  $\text{CO}_2$  gleichfalls ein sehr wichtiger Faktor ist. Das heisst, die Entwicklung des Gleichgewichts nach der Gleichung 3 geht im Verlaufe der Zeit vor sich.

Um zu wissen, wieviel Zeit die Entwicklung des Gleichgewichts in gegebenem Falle benötigt, das könnten wir durch eine Zwangsformel zwar ausdrücken, in

der Praxis aber heute noch nicht richtig berechnen. Die zum Erreichen des Gleichgewichts notwendige Zeit könnte nämlich mit Hilfe des komplexen Resultats von zahlreichen auch in sich veränderlichen Voraussetzungen bestimmt werden, aber es fehlt noch in manchen Fällen sogar die präzise mathematische Formulierung dieser Teilbedingungen.

Von den wichtigsten auf den Zeitfaktor einwirkenden Determinanten heben wir im folgenden nur einige hervor, um die Gesagten einigermaßen zu illustrieren.

Je grösser die Kontaktfläche der Flüssigkeit und des Gasvolumens ist, desto schneller verläuft der Prozess. Aber auch die Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Reaktion. Die Ablaufzeit wird ebenso verkürzt, wenn sich der berührende Gasraum in turbulenter Bewegung befindet. Wenn eine solche turbulente Mischungsbewegung im Flüssigkeitsraum auftritt, nimmt dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit weiter zu. Die im Reaktionsraum befindlichen qualitativ und quantitativ unterschiedlichen Absorptionsflächen (z. B. mineralische und organische Bodenkörnchen) fördern oder hemmen je nach ihren Eigenarten die Absorption. Anders wird die Lösungsgeschwindigkeit, wenn das Wasser mit dem Kalkstein nicht in Berührung steht, oder wenn wegen des Bestehens eines solchen Kontaktes auch die Hydrokarbonatbildung bereits im Synchron mit der Gasabsorption einsetzen kann. Und wir könnten noch die modifizierenden Faktoren weiter aufzählen.

Mit aller Gewissheit kommen wir der Wahrheit nahe, wenn wir annehmen, dass dieses Problem eine der kompliziertesten Frage der Korrosionsdeutung ist. Und doch, trotz jeder Kompliziertheit ist es zunächst eine Schlüsselfrage der klimatisch-karstmorphogenetischen Analysen, das ein grundlegender Modulator der Kalklösungsdynamik ist.

Bisher haben wir die Lösung des CO<sub>2</sub>-Gases nur bei den Gegebenheiten der flüssigen und gasförmigen Phase untersucht, das heisst ohne die feste Phase (in unserem Fall das Kalkgestein). Im weiteren gehen wir auf die Analyse der folgenden komplizierteren Stufe des Lösungsvorganges ein, wobei alle drei Phasen gleichzeitig vorhanden sind.

Es ist verständlich, dass mit dem Einsatz dieses neuen Faktors die Gleichgewichtsbeziehungen und Wechselwirkungen noch vielseitiger werden, als im Falle, wobei wir nur das Doppelsystem von Wasser und CO<sub>2</sub>-Gas untersuchten. Die Fragestellung ist um so mehrschichtiger, als hierbei nicht mehr nur um ein einfaches Lösungsgeschehen oder Dissoziation handelt, sondern um das Schicksal der chemischen Umsetzungen, die mit den Gleichgewichten der Dissoziations- und anderen physikalischen Lösungen in engem Zusammenhang der Vorbedingungen stehen.

Ein Teil des im Wasser absorbierten Kohlendioxid-Gehaltes, und zwar nach den literarischen Angaben bei 4 °C 0,7% (HOLLUTA 1927, PIA 1953), wird nach der wohl bekannten klassischen Formel in Kohlensäure umgewandelt:



Die Kohlensäure, wenn CaCO<sub>3</sub> in ihrem Wirkungsbereich auftritt, setzt durch die Bildung von Kalziumhydrokarbonat eine chemische Reaktion in Gang, und dadurch löst sie den Stoff des Kalkgesteins auf:



Aus dem physikalisch absorbierten CO<sub>2</sub>-Anteil der Lösung (bis es ausreicht)

wird natürlich die an das Kalzium gebundene und so etwa verbrauchte Kohlensäure ersetzt, so dass sich praktisch nahezu die ganze gelöste  $\text{CO}_2$ -Menge am Kalklösungsvorgang beteiligt.

Nach den Berechnungen von TILLMANS und HEUBLEIN (TILLMANS 1932, 1940) wird die Gleichung 5 um so stärker in der Richtung des oberen Pfeils konkretisiert, je geringer die Kohlensäurekonzentration ist. So geht in dünnen Lösungen (z. B. bei 10–15 mg/l gelöster  $\text{CO}_2$ -Menge) die Reaktion nahezu vollständig nach dem oberen Pfeil vor sich, dagegen in dichteren Lösungen bereits nur bis zu einem gewissen Anteil des absorbierten  $\text{CO}_2$ -Gesamtvorrats, da im Falle von grösserer Ionenkonzentration die Anwesenheit der mit der Kompaktheit sukzessiv zunehmende Menge der sog. zugehörigen oder freien Gleichgewichtskohlensäure nötig ist, um das aufgelöste Hydrokarbonat in Lösung zu halten.

In Abbildung 2 werden die das Lösungsgeschehen von  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  steuernden wichtigsten Wechselwirkungen zwischen Verbindung und Gleichgewicht dargestellt.

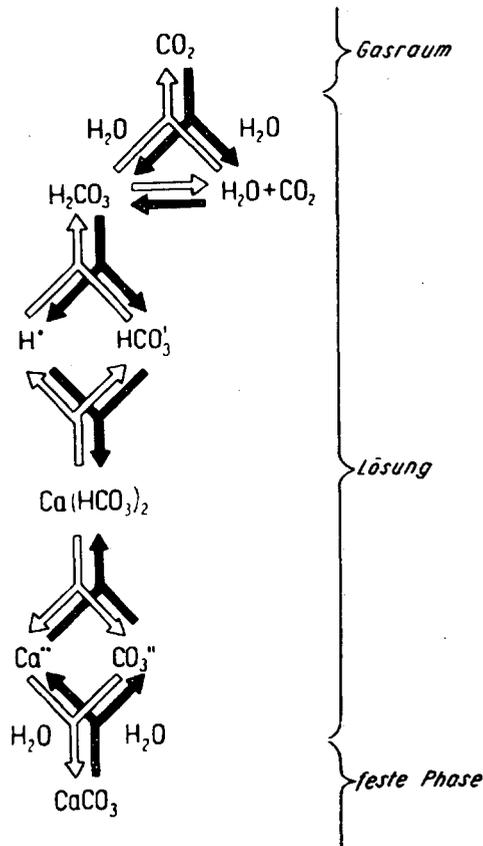


Abb. 2. Die wichtigsten chemisch bedingten Komponenten der hydrokarbonatischen Lösungsreaktion des Kalkgesteins. Die Gleichgewichtsverschiebungen nach den schwarzen Pfeilen ergeben Kalklösung, die nach den weißen Pfeilen Kalkausscheidung. Gleichzeitig kann sich die Gleichgewichtsverschiebung des Systems entweder nur nach den schwarzen oder nur nach den weißen Pfeilen bewegen.

Übrigens vermag jede mg-Menge des gelösten  $\text{CO}_2$ -Gehalts im Wasser 2,2723 mg  $\text{CaCO}_3$  auflösen, und zwar von der Temperatur des Systems unabhängig. Danach kann also bei geringeren Konzentrationswerten, wobei praktisch noch nicht mit der notwendigen freien Gleichgewichtskohlensäure gerechnet werden muss, kann in Kenntnis des gelösten  $\text{CO}_2$ -Anteils ohne weiteres die Kalklösungsfähigkeit des Wassers berechnet werden. So ermöglicht z. B. die 0,70 mg/l gelöste  $\text{CO}_2$ -Menge des durch die p  $\text{CO}_2$ -Werte (0,0003) der normal zusammengesetzten Luft gesättigten Wassers bei 10 °C (ohne weiter Menge  $\text{CO}_2$ -Gases in Lösung zu bringen) die hydrokarbonatische Lösung von  $2,2723 \cdot 0,7 = 1,59$  mg Kalkstein.

Natürlich kann eine Lösung mit so geringem Kalkgehalt in Anwesenheit der festen Phase sogar unter laboratorischen Bedingungen nicht vorkommen, nachdem die Lösung bereits notwendigerweise auch die im Laufe der nach Gleichung 1 primären karbonatischen Lösung erhaltene Kalkmenge von etwa 13 mg/l enthält. Wir verweisen ferner auf den Umstand, dass in den natürlichen Grundwässern neben dem Kohlendioxid auch Sauerstoff absorbiert ist, der im Laufe der im Boden vonstatten gehenden bakteriellen und anorganischen Vorgänge verbraucht im meisten Falle den  $\text{CO}_2$ -Gehalt im Wasser gleichfalls erhöht (TUCAN 1933, CHRAMUSEW 1941, VENKOVITS 1949, STEFANOVITS 1956).

Bei stärkeren Konzentrationen ist die Löslichkeitsfrage um so viel komplizierter, dass man bei der Hydrokarbonat-Reaktion mit dem vollständigen Kohlendioxid-Vorrat nicht rechnen kann, denn auch die notwendige freie Gleichgewichtskohlensäure berücksichtigt werden muss. Es sei doch bemerkt, dass die Menge dieser zugehörigen freien Kohlensäure nicht mehr nur von dem Volumen des gelösten Kalkes, sondern auch von der Temperatur des Wirkungsmittels abhängig ist.

Im Sinne der oben Gesagten ist also das absorbierte Kohlendioxid – in Anwesenheit von  $\text{CaCO}_3$  – in der wässrigen Lösung in den folgenden Formen aufzufinden:

1. In der Form des an Kalzium gebundenen Hydrokarbonats.
2. In der Form der zugehörigen oder freien Gleichgewichtskohlensäure, die notwendig ist, um das Hydrokarbonat in Lösung zu halten, sowie
3. In der Form der die zum Gleichgewicht beanspruchten Menge an Hydrokarbonat eventuell überschrittenen: aggressiven Kohlensäure. Die letztere freie Kohlensäure wurde nach ihrer Korrosionsbereitschaft benannt, da sie, durch die vorhandenen Lösungsgleichgewichte nicht überlastet, die weitere Kalklösung des Wassers ermöglicht.

Im Besitz der Kenntnis von quantitativen Lösungsverhältnissen dieser, ihrer Funktion nach dreierlei Kohlensäuren ist zu beurteilen, ob das gegebene Wasser zur weiteren Korrosion fähig ist oder sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindet, bzw. die Lösung eventuell gerade übersättigt und so in ihrer chemischen Tendenz kalkablagernd ist.

In der internationalen chemischen und hydrologischen Literatur waren früher nur die auf die freie Gleichgewichtskohlensäure der Wässer mit 17 °C Temperatur bezogenen Indizes vorzufinden (TILLMANS 1932, LAPTEW 1939, TROMBE 1951, 1952, BÖGLI 1960 usw.). SZ. PAPP (1954, 1956) hat deshalb den zugehörigen Kohlensäuregehalt der im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindlichen Wässer für jede wichtigere Konzentration und Temperatur berechnet. Unsere nach seiner Arbeit zusammengestellte Tabelle 4 stellt die in der Karstforschung am meisten benötigten Werte dar.

Aufgrund der Tabelle kann auch die Grössenordnung der löslichkeitsregelnden Funktion der Temperaturveränderungen beurteilt werden, da das Wasser mit unverändertem  $\text{CO}_2$ -Gesamtgehalt bei höherer Temperatur eine geringere Menge

Kalk in Lösung zu halten vermag, nachdem die das Kalziumhydrokarbonat in Lösung zu halten notwendige freie  $\text{CO}_2$  Menge zunimmt. Wenn z. B. der  $\text{CO}_2$ -Gesamtgehalt des im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindlichen Wassers bei  $5^\circ \text{C}$  Temperatur 957 mg/l beträgt (davon entfällt 330 mg auf das gebundene  $\text{CO}_2$ , und 627 mg/l auf die zugehörige Kohlensäure), so hält er einem Betrag von 749,7 mg/l festem  $\text{CaCO}_3$  entsprechendes  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in Lösung. Wenn nun aber die Temperatur dieses Wassers auf  $14^\circ \text{C}$  erhöht wird, nimmt seine Kalklösungsfähigkeit trotz gleichbleibender Kohlensäure-Gesamtmenge ab, das heisst, die Lösung wird übersättigt. In unserem Fall wird nämlich der 957 mg/l  $\text{CO}_2$ -Gesamtgehalt so verteilt, dass 306,2 mg davon dem gebundenen  $\text{CO}_2$  und 650,8 mg dem  $\text{CO}_2$  eq. zukommt, und dementsprechend kann die durch das Wasser in Lösung zu haltende  $\text{CaCO}_3$ -Menge nicht über 696,1 mg/l betragen. So scheidet aus jedem Liter Wasser  $749,7 - 696,1 = 53,6$  mg  $\text{CaCO}_3$  aus.

TABELLE 4.

Beanspruchungen von gebundenem und zugehörigem  $\text{CO}_2$  durch die hydrokarbonatische Lösung des Kalkgesteins

CaCO <sub>3</sub> mg/l	gebun- denes CO <sub>2</sub>	zugehöriges CO <sub>2</sub> mg/l bei folgenden Wärmegraden							
		5 °C	7 °C	9 °C	10 °C	11 °C	12 °C	15 °C	20 °C
8,92	3,85	—	—	—	—	—	—	—	—
17,85	7,70	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01
26,77	11,5	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05
35,70	15,6	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,09	0,10
44,52	19,4	0,14	0,15	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19	0,23
53,55	23,5	0,23	0,24	0,26	0,26	0,27	0,28	0,30	0,35
62,47	27,3	0,38	0,41	0,44	0,45	0,46	0,48	0,51	0,59
71,40	31,5	0,54	0,58	0,61	0,63	0,65	0,67	0,73	0,84
80,32	35,3	0,79	0,84	0,89	0,92	0,95	0,97	1,06	1,23
89,25	39,2	1,06	1,11	1,18	1,21	1,25	1,28	1,40	1,62
98,17	43,0	1,39	1,52	1,61	1,65	1,71	1,75	1,91	2,21
107,1	47,1	1,82	1,93	2,04	2,10	2,17	2,23	2,43	2,81
116,0	50,9	2,27	2,50	2,65	2,73	2,81	2,89	3,15	3,64
124,8	55,0	2,90	3,08	3,26	3,26	3,45	3,56	3,88	4,48
133,8	58,8	3,60	3,82	4,04	4,16	4,28	4,41	4,81	5,56
142,8	62,7	4,30	4,56	4,89	4,97	5,12	5,27	5,57	6,64
151,7	66,5	5,22	5,53	5,86	6,03	6,21	6,40	7,48	8,06
160,6	70,6	6,14	6,51	6,90	7,10	7,31	7,53	8,21	9,49
169,6	74,4	7,29	7,73	8,19	8,43	8,70	8,96	9,75	11,2
178,5	78,5	8,45	8,96	9,49	9,77	10,1	10,4	11,3	13,1
187,4	82,5	9,92	10,4	11,0	11,3	11,7	12,1	13,2	15,2
196,3	86,5	11,4	11,9	12,7	13,0	13,4	13,8	15,1	17,4
205,3	90,4	13,0	13,6	14,5	14,9	15,3	15,8	17,9	19,9
214,2	94,2	14,6	15,4	16,4	16,8	17,3	17,8	19,5	22,5
223,1	98,1	16,6	17,5	18,6	19,1	19,7	20,2	22,1	25,6
232,0	102,1	18,6	19,7	20,8	21,5	22,1	22,7	24,6	28,7
241,0	106,0	20,9	22,1	23,4	24,1	24,8	25,5	27,9	32,3
249,9	110,0	23,2	24,6	26,1	26,8	27,6	28,4	31,0	35,9
258,8	113,9	25,9	27,4	29,1	29,9	30,3	31,7	34,6	40,0
267,7	117,9	28,6	30,3	32,1	33,0	34,0	35,0	38,2	44,2
276,7	121,8	31,6	33,4	35,4	36,5	37,5	38,6	42,2	48,8
285,6	125,6	34,6	36,6	38,8	40,0	41,1	42,3	46,2	53,4
294,5	129,5	38,0	40,3	42,7	44,0	45,2	46,5	50,3	58,7
303,3	133,5	41,5	44,0	46,6	48,0	49,4	50,8	55,5	64,1
312,3	137,4	45,4	48,1	51,0	52,5	54,0	55,6	60,7	70,1
321,3	141,4	49,3	52,3	55,4	57,0	58,7	60,4	65,9	76,2
330,2	145,3	53,5	56,8	60,1	61,9	63,7	65,6	71,6	82,8
339,1	149,2	57,8	61,3	64,9	66,8	68,8	70,8	77,3	89,4

CaCO <sub>3</sub> mg/l	gebun- denes CO <sub>2</sub>	zugehöriges CO <sub>2</sub> mg/l bei folgenden Wärmegraden							
		5 °C	7 °C	9 °C	10 °C	11 °C	12 °C	15 °C	20 °C
348,0	153,1	62,6	66,4	70,3	72,4	74,5	76,7	83,7	96,9
357,0	157,1	67,5	71,5	75,8	78,0	80,3	82,7	90,2	104,3
365,9	161,0	72,9	77,2	81,9	84,3	86,7	89,3	97,5	112,7
374,8	165,0	78,4	83,0	88,0	90,6	93,2	96,0	104,8	121,1
383,8	168,9	84,3	89,2	94,6	97,4	100,2	103,2	112,6	130,2
392,7	173,5	90,2	95,5	101,3	104,3	107,3	110,5	120,5	139,3
401,6	176,9	96,5	102,2	108,3	112,5	114,8	118,2	128,9	149,0
410,5	180,7	102,8	108,9	115,4	118,8	122,3	125,9	137,4	158,8
419,5	184,6	109,8	116,3	123,3	126,9	130,7	134,5	146,8	169,7
428,4	188,5	116,8	123,8	131,2	135,1	139,1	143,2	156,2	180,6
437,3	192,4	124,5	131,9	139,8	143,9	148,2	152,5	166,8	192,4
446,2	196,4	132,2	140,1	148,4	152,8	157,3	161,9	176,6	204,2
455,2	200,3	140,3	148,7	157,6	162,2	167,0	171,9	187,5	215,8
464,1	204,2	148,5	157,4	166,8	171,7	176,8	182,0	198,5	229,5
473,0	208,1	159,0	166,9	176,8	182,0	187,4	192,9	210,5	243,3
481,9	212,1	166,5	176,4	186,9	192,4	198,1	203,9	222,5	257,2
490,8	216,0	176,1	186,6	197,7	203,6	209,6	215,7	235,4	272,1
499,8	220,0	185,7	196,8	208,6	214,8	221,1	227,6	248,3	287,0
508,7	223,9	196,1	207,8	220,2	226,7	233,4	240,3	262,1	303,0
517,6	227,9	206,5	218,8	231,9	238,7	245,8	253,0	276,0	319,1
526,6	231,8	217,3	229,7	244,0	251,2	258,6	266,2	290,4	335,8
535,5	235,7	228,1	241,8	256,2	263,8	271,5	279,5	304,9	353,5
544,4	239,6	239,0	253,9	268,1	276,4	285,0	293,9	319,8	372,2
553,4	243,3	251,9	266,9	282,9	291,2	299,8	307,9	336,6	389,2
562,3	247,2	265,8	282,8	299,8	309,1	318,0	327,2	362,5	407,1
571,2	251,2	276,5	293,0	310,5	319,6	329,1	338,0	369,5	427,2
580,1	255,1	288,4	304,9	323,4	333,0	342,9	352,8	397,4	447,3
589,0	259,2	303,3	321,5	340,7	350,7	361,0	370,8	405,4	468,7
597,9	263,1	319,2	338,4	359,6	370,4	381,6	391,3	434,3	490,2
606,9	267,1	331,9	351,8	372,8	383,8	395,1	405,8	443,6	512,9
615,8	271,0	346,8	366,7	388,7	400,7	413,0	423,7	473,5	536,6
624,7	275,0	362,8	384,5	407,5	419,5	431,8	443,5	484,9	560,6
633,6	279,0	379,9	403,4	428,4	441,4	454,7	466,4	517,8	585,6
642,6	282,7	394,1	417,6	442,5	455,6	469,0	481,7	526,6	608,8
651,5	286,6	409,0	433,5	460,4	473,4	487,3	500,1	561,5	633,7
660,3	290,6	428,1	453,6	480,7	494,9	509,5	523,3	572,1	661,4
669,2	294,5	447,0	474,5	501,6	513,8	529,4	543,2	607,0	686,3
678,3	298,5	464,0	491,7	521,1	536,5	552,3	567,2	620,1	716,9
687,2	302,4	481,9	510,6	542,0	555,4	572,0	587,8	651,0	743,8
696,1	306,2	500,8	530,7	562,5	579,0	596,1	602,2	669,3	773,8
705,0	310,1	520,7	551,6	585,4	606,9	624,8	633,0	702,2	803,8
714,0	314,1	540,6	572,9	607,1	625,0	643,4	660,9	722,5	835,3
722,9	318,0	561,5	595,8	631,0	645,9	665,3	683,3	742,0	868,3
731,8	322,0	582,5	617,3	654,1	673,4	693,3	712,0	778,5	900,0
740,7	326,0	604,4	641,2	680,0	703,3	724,2	746,2	809,4	933,0
749,7	330,0	627,0	664,4	704,1	724,8	746,2	766,4	837,9	968,7
758,6	334,0	651,9	690,3	732,0	751,7	774,6	796,6	871,8	1005,6
767,5	337,7	671,8	711,9	754,5	776,7	799,6	821,2	897,8	1038
776,4	341,6	694,7	736,8	782,4	802,6	827,5	851,1	929,7	1072,6
785,4	345,6	720,1	763,1	808,7	832,9	857,1	880,3	962,4	1112
794,3	349,5	747,0	791,0	838,6	860,8	887,0	911,9	1002,3	1152,6
803,2	353,5	770,5	816,6	865,3	890,8	917,1	941,9	1029	1190
812,1	357,4	796,0	844,5	895,2	920,7	948,0	973,8	1062,2	1229,0
821,1	361,2	822,0	871,1	923,1	950,3	978,4	1004	1098	1271
830,0	365,1	849,9	900,0	953,0	981,2	1011,1	1044	1129	1315,6
838,8	369,1	877,1	929,5	985,1	1014	1044	1072	1172	1355
847,7	373,0	905,0	960,4	1019,0	1049	1080	1112	1249	1444
856,8	377,0	934,7	990,5	1049	1080	1112	1142	1249	1444
865,7	381,0	965,6	1022,4	1086,0	1118	1151	1185	1330	1538
874,6	385,0	995,6	1055	1118	1151	1185	1217	1330	1538
883,5	389,0	1026,5	1088,3	1156,0	1186	1221	1257	1411	1632

Mit Hilfe der von den Werten der Tabelle 4 zusammengestellte komplexe graphische Darstellung (Abb. 3) können die vorstehenden Zusammenhänge auch veranschaulicht gemacht werden. Von diesem Diagramm, dessen Abszisse dem Eintragen der im Wasser vorhandenen CO<sub>2</sub>-Gesamt mengen, während dessen Ordinate dem Eintragen der aufgelösten Kalkmengen im mg/l Einheit dient, kann der chemische Charakter des geprüften Wassers sogleich abgelesen werden, wenn die vorangehend bestimmte CO<sub>2</sub>-Gesamtmenge bzw. der gelöste CaCO<sub>3</sub>-Gehalt in das System projiziert wird.

Wenn z. B. die CO<sub>2</sub>-Gesamtmenge 250 mg/l beträgt und die Menge des gelösten CaCO<sub>3</sub> 450 mg/l ausmacht (in dieser Situation bezeichnet der Punkt A<sub>1</sub> die Stelle unseres Wassers im Diagramm), so ist sogleich ersichtlich, dass das Wasser stark übersättigt ist, also CaCO<sub>3</sub> wird daraus ausscheiden. Wenn dagegen

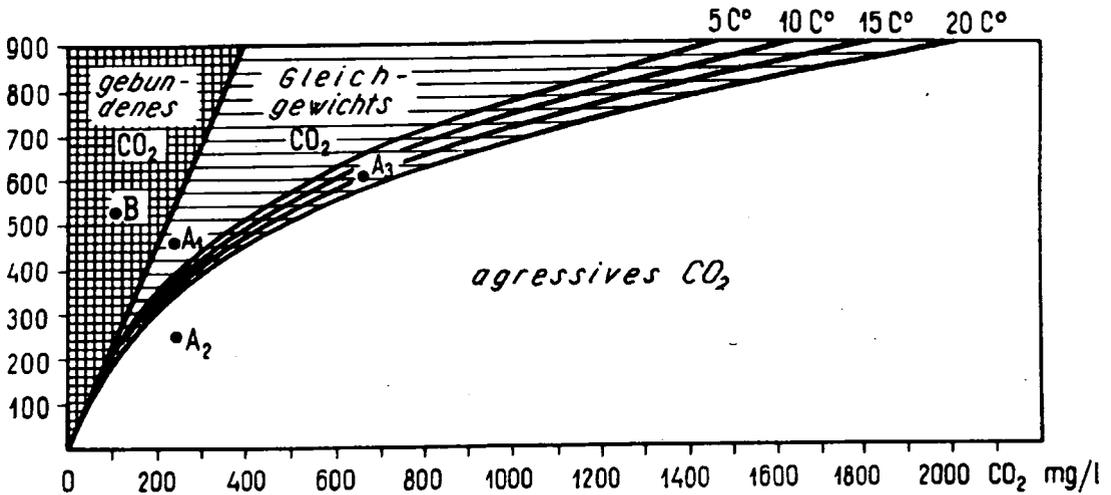


Abb. 3. Gebundene Kohlensäure-Mengen und freie Gleichgewichtskohlensäure-Mengen der im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindlichen Wässer bei 5, 10, 15 und 20 °C Temperaturen

seine gelöste Kalksubstanz nur 250 mg  $\text{CaCO}_3$  im Liter entspricht, so ist das Wasser stark aggressiv, denn jetzt kommt seine Stelle in das Untersättigungsfeld (Situation  $A_2$ ). Zu gleicher Zeit wird ein anderes Wasser, das aufgrund seiner Analysenwerte durch den Punkt  $A_3$  definiert wird und sich merklich bei 12° C im Gleichgewicht befindet, unter diese Temperatur abgekühlt aggressiv, bei erhöhtem Wärmegrad dagegen übersättigt.

Es kann natürlich keine Wasserprobe geben, deren Koordinaten einen Punkt (z. B. B.) im Feld des gebundenen  $\text{CO}_2$  bezeichnen würden.

Es sei hier erwähnt, dass die Aggressivität eines Wassers nicht in jedem Falle sogleich unbedingt zur Kalklösung führt, denn wenn es nämlich zur Verdunstung des Kohlendioxids die Möglichkeit gibt, wird das Gleichgewicht den neuen Bedingungen entsprechend auch auf diesem Wege wiederhergestellt.

Dass im gegebenen Fall welcher Weg durch die Gleichgewichtstendenz gewählt wird, das hängt von der Durchsetzung zahlreicher komplizierten Bedingungen ab. In einem abgeschlossenen System, wobei keine Möglichkeit für die Verdunstung des  $\text{CO}_2$  in den Luftraum gibt, wird das Gleichgewicht jedenfalls durch die zunehmende Korrosion wiederhergestellt. (Deshalb ist so korrosionsgefährlich z. B. bereits eine geringfügige Aggressivität der in geschlossenen Rohrnetzen zirkulierenden Wässer.)

Das Ausmass der Aggressivität von Wässern kann anhand der Tabelle 4 bei Kenntnis der Karbonathärte\* und des  $\text{CO}_2$ -Gesamtgehaltes auch zahlenmässig leicht berechnet werden.

Aber durch die gemeinsame Benutzung der Tabellen 3 und 4 kann die Karstforschung noch weitere — für sie sehr bedeutende — Überlegungen anstellen.

Es kann nämlich *das Ausmass des Abtransportes von Kalk* errechnet werden, natürlich in Kenntnis der  $p \text{CO}_2$ -Werte der den Chemismus des Wassers in der Versickerungszone bestimmenden Bodenatmosphäre.

\* Die Karbonathärte des Wassers wird durch die Gesamtmenge der in ihm gelösten Kalzium- und Magnesiumhydrokarbonate bestimmt. Unter einem deutschen Härtegrad versteht man 10 mg/l  $\text{CaO}$ , das mit 17,85 mg/l  $\text{CaCO}_3$  äquivalent ist. So enthält z. B. ein Wasser von 22 deutschen Härtegraden, wenn seine Härte nur auf Kalziumsalze zurückzuführen ist,  $17,85 \cdot 22 = 392,7$  mg/l hydrokarbonatisch gelöstes  $\text{CaCO}_3$ .

Für die Verwendung der Tabellen zu solchen Berechnungen sei hier ein konkretes Beispiel vorgeführt:

Im Boden wirkte auf das Wasser eine Luft mit 8/100 CO<sub>2</sub> Partialdruck aus, und durch diese Konzentration im Kontaktgasraum hat sich das Wasser-Kohlensäure-Gleichgewicht eingestellt. Die Bodentemperatur ist im Zeitraum der Versickerung von 5 °C. In diesem Falle enthält das Wasser 224 mg/l gesamte Kohlensäure je Liter (s. Tabelle 3). Das aggressive Wasser leistet eine lösende Arbeit im Kluftnetz des Kalksteins und im Laufe der Absickerung kommt Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zustande. In diesem Falle erfahren wir die gelöste Kalkmenge von der Tabelle 4 dadurch, wenn wir auf 224 mg/l Kohlendioxidgesamtmenge bezogen suchen, aus welchen gebundenen und freien Gleichgewichtskohlensäurewerten dieser Wert bei 5° zusammengesetzt wird. Die zusammengehörigen gebundenen CO<sub>2</sub>-Werte und die CO<sub>2</sub>eq.-Werte bei 5 °C addiert, werden wir eine Summe erhalten, die mehr oder weniger genau den gesuchten 224 mg/l CO<sub>2</sub>-Gesamtwerten entspricht. In unserem Falle wird der Betrag des 157,1 mg/l gebundenen Kohlensäurewertes und der dazu gehörigen 65 mg/l zugehörigen CO<sub>2</sub>-Werte mit vernachlässigbarer Differenz die gesuchte Zahl annähern. Jetzt muss man nur von der ersten Kolonne der Tabelle 4 die mg/l-Zahl des CaCO<sub>3</sub> ablesen, was im vorliegenden Fall 357 mg entspricht.

Davon haben wir aber bisher nur erfahren, wieviel Kalkstein das Karstwasser unter günstigen Bedingungen aufzulösen vermag. Die Tatsache aber, wieviel es aus der Lösung bei gegebenen Bedingungen, so z. B. in einer Höhle, wieder ablagern kann, können wir nur aufgrund weiterer Berechnungen erfahren.

Wenn z. B. das fragliche Karstwasser in einen Höhlenraum gelangt, dessen Luft unter 2/100 CO<sub>2</sub>-Partialdruck steht, und die Temperatur des Höhlenraumes gleichzeitig 10° C ist, stellt sich im Falle des entsprechenden Zeitraumes der dem CO<sub>2</sub>-Gehalt der neuen Atmosphäre entsprechende neue Gleichgewichtszustand ein, das heisst, nach Tabelle 3 verbleibt im Liter Wasser nur 46,9 mg/l CO<sub>2</sub>-Gesamtmenge (die übrige wird verdunstet). Danach müssen wir mit der bereits bekannten Methode in Tabelle 4 den CaCO<sub>3</sub>-Wert aussuchen, der dem Verhältnis

$$(\text{gebundenes CO}_2) + (\text{CO}_2\text{eq. bei } 10^\circ \text{ C}) = 46,9$$

entspricht. Konkret sieht man, dass das Wasser unter den neuen Gleichgewichtsbedingungen bereits nur ca. 100 mg/l Kalk in Lösung hält. Der Unterschied der beiden Werte (357—100 = 257 mg/l) ist also die gesuchte Menge, die durch das Wasser von einem Punkt zum anderen abtransportiert wurde.

Es muss aber hier bemerkt werden, dass — obwohl man vielfach gute Annäherung erhalten kann, — diese Berechnungen doch nicht immer restlos für reell betrachtet werden können. In der Natur gibt es nämlich einige von uns gegenwärtig noch nicht immer berechenbare Bedingungen, wie z. B. die modifizierenden Wirkungen des Zeitfaktors, der im Wasser gelösten anderen Gase (hauptsächlich des Sauerstoffs), der in der Zerfallzone der organischen Substanzen auftretenden Humus- und Wurzelsäure usw., die sich von Fall zu Fall verändern und mit ihrem nicht geringfügigen Beitrag die Volumina der Kalklösung manchmal erheblich verändern können.

Aus der Tabelle 4 stellt sich anderseitig auch heraus, dass während die hydrokarbonatisch gebundenen CO<sub>2</sub>-Mengen je nach der aufgelösten Kalkmenge linear zunehmen, die Zunahme der freien Gleichgewichtskohlensäure von progressivem Charakter ist, das heisst, die sukzessive Erhöhung des gelösten Kalkgehalts kann

nur durch die Gewährleistung der in immer schneller steigender Menge vorhandenen zugehörigen freien Kohlensäure im Gleichgewichtszustand beibehalten werden. Die Beziehung wird durch die Gleichung von TILLMANS erfasst:

$$\text{CO}_2\text{eq.} = \frac{(\text{gebundenes CO}_2)^3}{K_1} \dots\dots\dots 6.$$

wo der Faktor  $K_1$  eine zur gegebenen Temperatur gehörige Konstante bezeichnet.

Aus all dem ergibt sich hingegen die Tatsache, dass im Laufe der Mischung von hydrokarbonatischen Gleichgewichtslösungen unterschiedlicher Konzentration (z. B. von natürlichen Grund- und Karstwässern) Kohlendioxid in der Lösung überschüssig wird, das heisst, die Lösung wird aggressiv. Dieser Kohlensäure-Überschuss kann von den gegebenen Umständen abhängig entweder verdunsten, oder zur Auflösung weiterer  $\text{CaCO}_3$ -Mengen führen. So kann also ein sekundärer Lösungsvorgang zustande kommen, den wir als *Mischungskorrosion* bezeichnen. Auf ihre Existenz hat uns zuerst LAPTEW (1939) aufmerksam gemacht, aber ihre Rolle in der Verkarstung wurde ausdrücklich nur von BÖGLI (1963) und in Ungarn von ERNST (1964) und BALÁSZ (1966) betont.

*Das Ausmass des bei der Mischung von Lösungen auftretenden Reagressivwerdens ist um so grösser, je grösser die Differenz der ursprünglichen Hydrokarbonatkonzentration der sich vermischenden Gleichgewichtslösungskomponenten war. Der Temperaturfaktor spielt in dieser Frage nur eine modifizierende Rolle von geringerer Grössenordnung.*

Um die vorstehenden Feststellungen zu bestätigen, werden wir im folgenden einige konkrete Angaben der Tabelle 4 überprüfen!

Unsere Mischungslösungen (A und B) waren vor der Mischung Gleichgewichtslösungen mit folgenden Kennzeichen:

In der Lösung A (9 °C)	hydrokarbonatisch gelöster $\text{CaCO}_3$ -Gehalt	151,7 mg/l
	gebundener $\text{CO}_2$ -Gehalt	66,5 mg/l
	Gehalt an freiem $\text{CO}_2\text{eq.}$	5,8 mg/l
In der Lösung B (9 °C)	hydrokarbonatisch gelöster $\text{CaCO}_3$ -Gehalt	508,7 mg/l
	gebundener $\text{CO}_2$ -Gehalt	223,9 mg/l
	Gehalt an freiem $\text{CO}_2\text{eq.}$	220,2 mg/l

Wenn wir einfach annehmen, dass sich je ein Liter sowohl der Lösung A, als auch der Lösung B vermischt, dann erhalten wir 2 Liter Lösung C mit folgender Zusammensetzung:

In der Lösung C (9 °C)	hydrokarbonatisch gelöster $\text{CaCO}_3$ -Gehalt	$= \frac{151,7 + 508,7}{2} = 330,2 \text{ mg/l}$
	gebundener $\text{CO}_2$ -Gehalt	$= \frac{66,5 + 223,9}{2} = 145,2 \text{ mg/l}$
	Gehalt an freiem $\text{CO}_2\text{eq.}$	$= \frac{5,8 + 220,2}{2} = 113,0 \text{ mg/l}$

Die zu 330,2 mg/l gelöstem  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt gehörenden adäquaten Kohlensäurewerte der Lösung C in der Tabelle 4 ausgesucht, sehen wir, dass die gebundene Kohlensäure übereinstimmt, aber die notwendige freie Gleichgewichtskohlensäure der Lösung C bei 9 °C insgesamt nur der 60,1 mg/l  $\text{CO}_2$ -Menge äquivalent ist. Auf diese Weise erhielt das Wasser C infolge des Vermischens im Liter ( $113,0 - 60,1 = 52,9$ ) in statu nascendi  $\text{CO}_2$ -Überschuss, das heisst aggressive Kalksäure.

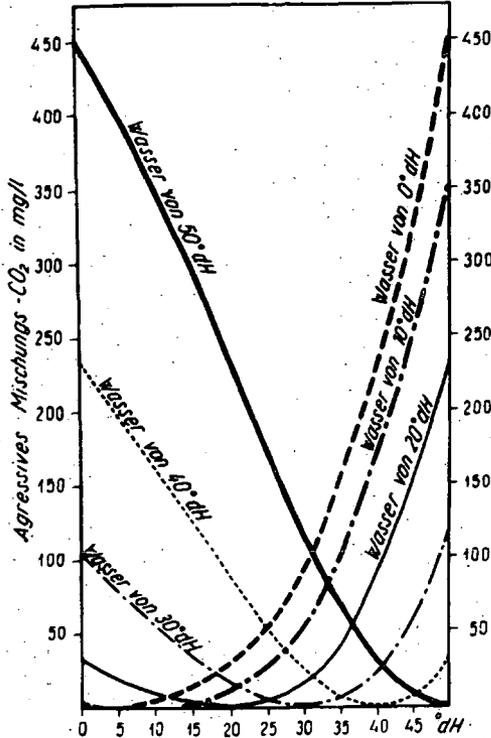


Abb. 4. mg/l  $\text{CO}_2$ -Mengen der bei der Mischung im Verhältnis 1:1 von Karstwässern unterschiedlicher Härte entstehenden aggressiven Kohlensäure bei 10 °C

In der am obigen Beispiel veranschaulichten Weise haben wir die mg/l Werte des adäquaten  $\text{CO}_2$  der beim Vermischen der Wässer im Verhältnis 1 zu 1 frei werdenden aggressiven Kohlensäure bei 10 °C Temperatur und 0–50 Karbonathärte berechnet und in der Tabelle 5 aufgeführt.

In Abbildung 4 zeigen wir dieselben Angaben auch in graphischer Darstellung an, auf diese Weise werden nämlich anhand der Kontinuität der Diagrammlinien auch die zu den Zwischenwerten gehörigen in statu nascendi  $\text{CO}_2$  Volumina ablesbar.

Wie erwähnt, kommen die Temperaturdifferenzen in der quantitativen Steuerung der Mischungsaggressiven Kohlensäure untergeordnet, nur als modifizierende Faktoren zur Geltung. Um das zu erläutern, sei auch jetzt das Wasser A des obigen Beispiels von 9 °C Temperatur, das Wasser B hingegen von 15 °C. Folglich wird die Temperatur des Wassers C das entsprechende Mischungsmittel 12 °C aufweisen.

TABELLE 5

	0 nk°												
0 nk°	0	5 nk°											
5 nk°	0,5	0	10 nk°										
10 nk°	3,7	1,3	0	15 nk°									
15 nk°	12,4	7,3	2,4	0	20 nk°								
20 nk°	29,2	20,6	10,8	3,1	0	25 nk°							
25 nk°	57,4	43,9	28,8	14,9	2,7	0	30 nk°						
35 nk°	98,8	80,0	58,8	35,8	18,1	4,7	0	35 nk°					
35 nk°	157	132	102	73,5	45,2	22,3	6,0	0	40 nk°				
40 nk°	234	200	164	126	87,6	64,1	24,8	5,8	0	45 nk°			
45 nk°	333	293	247	198	149	102	61,4	30,3	7,7	0	50 nk°		
50 nk°	448	407	351	292	230	169	117	70,1	32,4	7,8	0		

mg/l CO<sub>2</sub>-Werte der im Laufe der Mischung im Verhältnis 1:1 von den bei 0–50° dH Wert und 10 °C Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Wässern entstandenen aggressiven Kohlensäure

Den Kennzeichen der Temperatur entsprechend beträgt die Menge CO<sub>2</sub>eq. des Wassers B jetzt in der neuen Situation 262,1 mg/l gegenüber den früheren 220,2 mg/l. Die übrigen Kennzeichen der Lösungen A und B verändern sich nicht mehr. So gestaltet sich das freie CO<sub>2</sub>-Gesamtvolumen der Lösung C folgendermassen:

$$\frac{5,86 + 262,1}{2} = 133,9$$

Da bei 12° C die notwendige Gleichgewichtskohlensäure der Lösung C 65,6 mg/l beträgt, verbleibt bei der Mischung (133,9–65,6 =) 68,3 mg/l freies CO<sub>2</sub> im Überschuss, was rund um 5,4 mg die bei der Mischung der Komponenten gleicher (9° C) Temperatur frei werdende Menge übertrifft.

Übrigens kann man feststellen; *je grösser die Temperaturdifferenz der sich mischenden Teillösungen ist, desto grösser ist sukzessive auch die aggressiv werdende CO<sub>2</sub>-Menge.* So z. B., wenn die Temperatur des im vorstehenden angeführten Wassers A nur bei 5° C liegt, die des Wassers B hingegen bei 15° C, so ist es leicht zu errechnen, dass im entstandenen Wasser C bei 10° C bereits 60,7 mg/l aggressives CO<sub>2</sub> frei wird, das heisst, um 7,8 mg/l mehr, als bei der Mischung der Lösungen A und B bei 9° C Temperatur.

Die Diagramme der von den Ergebnissen der im Zusammenhang damit durchgeführten Berechnungen zusammengestellten Abbildung 5 zeigen summiert die in statu nascendi CO<sub>2</sub>-Werte in mg/l, die bei der Mischung im Verhältnis 1:1 des gelöste Chemikalien nicht enthaltenden weichen Wassers (reinen Wassers) und der Karstwässer unterschiedlicher Karbonathärte frei werden, in den Systemen von 5, 10 und 20 °C Temperaturen.

Natürlich vermag nur ein Teil der im Laufe der Mischungsprozesse frei werdenden ungebundenen Kohlensäure neuere CaCO<sub>3</sub>-Molekülen in Lösung zu bringen, denn der andere Teil für das Gleichgewicht dieses gelösten Anteils notwendig

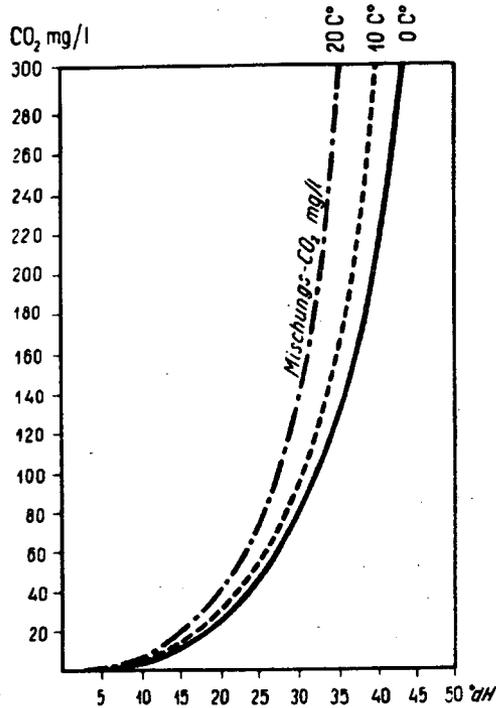


Abb. 5. Bei der Mischung im Verhältnis 1:1 des gelöste Chemikalien nicht enthaltenden weichen Wassers und der Gleichgewichtskarstwasser unterschiedlicher Karbonathärte frei werdende in statu nascendi mg/l CO<sub>2</sub>-Werte in Systemen von 5, 10 und 20 °C.

wäre. Die — vom Gesichtspunkt des Forschers aus sehr wichtige — Frage, für wieviel Kalkstein das in den Mischungslösungen frei werdende aggressive CO<sub>2</sub>, die sekundäre Lösung so schliesslich in jedem Fall gewähren kann, kann am einfachsten ebenso anhand der Tabelle 4 beantwortet werden wie folgt:

Wir summieren sämtliche gebundene und zugehörige mg/l CO<sub>2</sub>-Werte der Gleichgewichtswässer A und B, dann verteilen wir den erhaltenen Betrag durch zwei. Die so erhaltene Zahl ist gleich der CO<sub>2</sub>-Gesamtmenge im Liter des Wassers C. Dann schreiten wir in der Richtung der zunehmenden Werte vor, indem wir gleichzeitig die das gebundene und bei entsprechender Temperatur zugehörige CO<sub>2</sub> aufführenden Zahlen in den Kolonnen der Tabelle addieren, bis die Summe der dort befindlichen gebundenen mg/l CO<sub>2</sub>-Werte mit dem schon vorher errechneten mg/l CO<sub>2</sub>-Gesamtgehalt des Wassers C übereinstimmt. Die von uns gesuchte sekundär lösbare Kalkmenge wird durch die Differenz zwischen dem zu der die Koinzidenz ergebenden Reihe gehörigen CaCO<sub>3</sub>-Wert, sowie dem zum Wasser C gehörigen gemittelten CaCO<sub>3</sub>-Wert ausgedrückt.

Das Gesagte wird am Beispiel der Wässer A und B bei 9 °C dargelegt.

Der vollständige Vorrat des durch die Vereinigung der Mengen im Liter der Wässer A und B erhaltenen Wassers C ist:

$$\frac{66,5 + 5,8 + 223,9 + 220,2}{2} = 258,2 \text{ mg/l.}$$

Derselbe gemittelte  $\text{CaCO}_3$ -Vorrat des Wassers C wurde schon früher errechnet: 330,2 mg/l.

Vergleichen wir jetzt auf 258,2 mg/l  $\text{CO}_2$ -Gesamtgehalt die Summen der zusammengehörigen Zahlen in der Kolonne des gebundenen  $\text{CO}_2$  der Tabelle und in der Kolonne des zugehörigen  $\text{CO}_2$  bei 9° C, so können wir mit einer gewissen Fertigkeit in der Interpolation aussagen, dass diese Summe – im Gleichgewichtszustand – 166,7 mg/l gebundenem und 91,5 mg/l zugehörigem  $\text{CO}_2$  entspricht.

Nach diesen ist die durch die Lösung C tatsächlich auflösbare  $\text{CaCO}_3$ -Menge aufgrund der Formel N. V. leicht zu berechnen, wobei N = der Zahl mg/l des gebundenen  $\text{CO}_2$  der Lösung bezeichnet, dagegen ist  $V = 2,2723$  konstant.

So vermag in unserem Fall die Lösung C in der neuen Gleichgewichtslage dem  $(166,8 - 2,2723 \cdot 91,5 =)$  378,8 mg/l  $\text{CaCO}_3$  äquivalentes Kalziumhydrokarbonat in Lösung zu halten, das heisst, jedes Liter davon vermag  $(378,8 - 330,2 =)$  48,6 mg/l Kalkstein durch Mischungskorrosion sekundär aufzulösen.

Über die Rolle der Mischungskorrosion in der Verkarstung können in der Literatur widerspruchsvolle Ansichten gefunden werden. Nach dem Schweizer BÖGLI (1963/1–2), der in dieser Frage als leitender Spezialist gilt, ist sie nämlich nur in den tiefen Zonen des Karstes von Bedeutung, wo die Gänge mit Wasser vollständig erfüllt sind, und es gibt keine gut belüfteten Lufträume, mit denen im Kontakt stehend, das Wasser keinen frei werdenden aggressiven Kohlensäure-Anteil verdunsten könnte. Im Gegensatz dazu haben unter anderem die ungarischen Forscher (GÁNTI 1957, MAUCHA 1960, CZÁJLIK 1962, ERNST 1964), gestützt auf zahlreiche Beobachtungen und Analysen, darauf hingewiesen, dass mit der rezenten Korrosion der bisweilen stark übersättigt scheinenden Höhlenwässer nicht selten sogar in den geräumigen Höhlengängen objektiv gerechnet werden kann.

Es ist offensichtlich, dass diese Auseinandersetzung durch die Untersuchung der Lösungs- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit der Gase endgültig entschieden werden kann und in dieser Hinsicht wird die Wahrheit nach unserer Meinung am besten durch die Auffassung von H. FRANKE (1965), ERNST (1964) und BALÁZS (1966) widerspiegelt. Sie sind der Meinung, dass die sich mischenden Karstwässer unterschiedlicher Härte sogar mit der freien Atmosphäre in Berührung kommend lösungsfähig werden können, da sich die Diffusion des Kohlendioxids aus der Lösung nur an der Berührungsfläche der beiden Medien, also flächenhaft und deshalb verlangsamt vorstatten geht, während die Mischungsgeschwindigkeit der zusammenfliessenden Wasserkomponenten weitgehend höher ist, da die sich mischenden Wässer in turbulenter Bewegung sind und so kommen immer neuere Wasserteilchen mit den Gesteinsflächen in lebhaftige Berührung.

Richtig wird von BALÁZS betont (a. a. O., S. 184): „In den ungarischen Karsthöhlenwässern treten die grössten Konzentrationsdifferenzen da auf, wenn sich die in der Tiefe stagnierenden, von Sickerung entstammenden Karstwässer von grosser Härte mit den Überflutungswässern der Schneeschmelze oder der plötzlichen sommerlichen Schauer mischen.“ Bei solchen Gelegenheiten können nach ihm die einbrechenden Wässer – ausser der gelegentlich mit sich gebrachten aggressiven Wirkung – in den grösseren ungarischen Höhlen die sekundäre Lösung von sogar für mehrere hundert kg Kalksteine ermöglichen.

Auf zahlreiche Teilfragen und vor allem auf die unter den Naturbedingungen sich konkretisierenden kennzeichnenden in der Grössenordnung der Lösung bezogen kann man natürlich nur nach sehr vielen weiteren sorgfältigen Datensammeln und nach deren Bewertung endgültige Antwort erwarten, es kann aber bereits heute

sicherlich beurteilt werden, ob die Mischungskorrosion, als eine der wichtigsten Bestandteile des hydrokarbonatischen Lösungsprozesses, tatsächlich eine faktorielle Rolle in der Karstenwicklung spielt.

Wollten wir die von vielen Komponenten koordinierten Gesetzmässigkeiten der den Kohlendioxid-Anteil der Atmosphäre und den Kohlensäuregehalt des Wassers, sowie die Menge des gelösten Kalkes bestimmenden Wechselwirkungen bisher noch so vielseitig analysieren, bleibt noch immer die Darstellung einer sehr wichtigen Gleichgewichtsbeziehung übrig, namentlich die, die wir einerseits zwischen Alfa und Omega, das ist der  $p$   $\text{CO}_2$  Druck der Atmosphäre (bzw. der Bodenatmosphäre), andererseits der im Gleichgewicht befindlichen Lösung der Kalkkohlsäure annehmen müssen. Das ist übrigens für die hydrokarbonatische Lösung das höchstliegende und am meisten zeitbeanspruchte Gleichgewicht, dessen Einstellung von Karstwasser unter den Naturverhältnissen in vielen Fällen nicht einmal erreicht wird.

Es kommt hier also darauf an, dass *die im Laufe des Hydrokarbonatbildungsprozesses verbrauchte, in der Lösung befindliche Kohlensäuremenge als Defizit in der Gleichgewichtsbilanz des primären Luftrum-Wasser-Doppelsystems auftritt, was den lösungsgerichteten Bewegungsprozess von neueren atmosphärischen Kohlendioxidmengen auslöst*. Anders könnte man auch sagen, nachdem das Absorptionsgleichgewicht der an das Kalzium (Magnesium) hydrokarbonatisch angebondenen Kohlensäuremengen breits gestört wurde, bzw. sie nur zur zugehörigen  $\text{CO}_2$ -Menge die Gleichgewichtsbeziehung aufrechterhalten (nach der Formel 6), so muss der in der Lösung befindliche zugehörige Kohlensäureanteil in eine neuere adäquate Gleichgewichtsbeziehung zum  $p$   $\text{CO}_2$ -Druck der Luft kommen (nach der Formel 3). Das heisst, der Fortschritt des Kalklösungsprozesses im Sinne der Abbildung 2 wirkt bis zum mit der Lösung in Berührung kommenden Luftraum zurück und führt zum Absorbieren neuerer Kohlendioxidmengen daraus.

Auf diese Weise wird letzten Endes das mit dem Kalkstein in Berührung stehende Wasser solange aus der Atmosphäre immer neuere Kohlendioxidmengen absorbieren, bis das Gleichgewicht nach der Formel 3 zwischen dem  $\text{CO}_2$ -Anteil des Luftraumes und dem zugehörigen freien (Gleichgewichts-)Kohlensäure-Anteil entwickelt. All das bedeutet also nicht die Unbrauchbarkeit der SCHLOESING'schen Tabelle (Nr. 3), sondern führt nur zu der Einschränkung, dass *im Falle des gelösten Kalkgehalts die Werte der Tabelle 4 auf die  $\text{CO}_2$ -Gleichgewichtswerte bei entsprechender Temperatur bezogen werden müssen*.

Sei nun das Gesagte an einem bereits auch vorher angewandten Beispiel untersucht.

Das Gasgemisch mit 0,0003  $p$   $\text{CO}_2$ -Druck der normalen atmosphärischen Luft entspricht im Gleichgewichtszustand 0,84 mg/l gelöstem  $\text{CO}_2$  bei 5° C. Wie vorher gesehen, wenn wir diesen Kohlensäurewert als verbleibend betrachten, soll die hydrokarbonatische Lösungsbereitschaft des in der Atmosphäre gesättigten Wassers sehr geringfügig sein. Wenn es aber nach dem Ausmass des Verbrauchs im Lösungsgeschehen für eine neue Absorption aus dem Luftraum *Möglichkeit und Zeit* gibt, bis dieser 0,84 mg/l Wert des gelösten  $\text{CO}_2$ , als die mit dem Hydrokarbonat das Gleichgewicht haltende zugehörige Kohlensäure wiederhergestellt wird, hat das Wasser je Liter bereits etwa 81,97 mg/l  $\text{CaCO}_3$  aufgelöst (von der Tabelle 4 mit Interpolation berechnet).

So wird es vollkommen verständlich, dass sogar die weichsten Karstwässer, die für die ganz nackten Karste und die hochgebirgigen, über der Schneegrenze gelegenen Karste kennzeichnend sind, können etwa 80 bis 100 mg gelösten Kalk je Liter enthalten. (Nach der Mitteilung von D. BALÁZS 1963) beträgt der Kalk-

gehalt der aus dem nackten Karstblock der 3000 m hohen *Kornet es Saouda* in Libanon heraustretenden *Cadisha-Quelle* tatsächlich nur 104 mg/l. Und die *Lodowe Zródło* Karstquelle, die in der polnischen West-Tatra an die Oberfläche tritt, enthält 75–85 mg  $\text{CaCO}_3$  je Liter. H. KESSLER hat in den aus der Tiefe des 2000 m hoch ragenden nackten albanesischen Plateaukarstes stammenden Karstwässern 80–100 mg/l  $\text{CaCO}_3$  bestimmt. BAUER (1964) in den österreichischen Alpen, TELL (1961) in Schweden erwähnen Karstwässer mit gleichfalls schwacher Konzentration.)

Die obigen Werte stimmen auch in der Grössenordnung ziemlich wohl mit den Angaben der auf anderem Wege erhaltenen theoretisch berechneten Ergebnissen überein (MILLER 1952, MÁNDY 1954, GÁNTI 1957, ERNST 1961, MARKÓ 1961, FRANKE 1967).

Die Fragestellung des zeitlichen Ablaufs der die Auflösung von Kalk bewirkenden hydrokarbonatischen Reaktionskette wurde in letzter Zeit von BÖGLI (1960, 1963) erörtert. Nach seinen Feststellungen ist es zweckmässig, den hydrokarbonatischen Lösungsvorgang am Kalkgestein vom Gesichtspunkt des zeitlichen Ablaufs aus in vier Phasen wie folgt zu teilen:

In der ersten Phase, in der die Lösungsgeschwindigkeit sehr hoch ist, geht die einfache physikalische Lösung von  $\text{CaCO}_3$  nach Gleichung 1 vor sich. Die Umwandlung des im Wasser gelösten  $\text{CO}_2$  zum Teil in Kohlensäure, bzw. deren Dissoziation in  $\text{H}^-$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen erfolgte bereits früher. Der Ablauf der ersten Phase benötigt ungefähr 1 sec.

Die zweite Phase, in der die Assoziation der Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) aus dem Kalkstein an die  $\text{H}^-$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen erfolgte früher. Der Ablauf der ersten Phase benötigt ungefähr 1 sec.

Die zweite Phase, in der die Assoziation der Karbonationen ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) aus dem Kalkstein an die  $\text{H}^-$ -Ionen der Kohlensäure vonstatten geht, kann von der ersten nicht abgetrennt werden. Aber das in der ersten Phase eingestellte Gleichgewicht wird in dieser Phase wegen der Entfernung der  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen gestört, dem notwendigerweise eine neue physikalische (karbonatische) Kalklösung folgen muss.

In der zweiten Phase ist aber im Wasser auch das Gleichgewicht zwischen dem physikalisch und dem chemisch gelösten  $\text{CO}_2$  gestört. Deshalb setzt sich bald auch die dritte Bewegungsphase des Systems ein, die als die Umwandlung des physikalisch gelösten Kohlendioxid in Kohlensäure bezeichnet wird.

Nach BÖGLI's Feststellungen soll der zeitliche Ablauf dieser dritten Phase 1 sec. lang andauern. Dabei wird der ursprüngliche  $\text{CO}_2$ -Vorrat des Wassers zur hydrokarbonatischen Lösung des Kalksteins verbraucht. Da setzt nach ihm die vierte Phase ein, das heisst, aus dem Luftraum werden neuere Kohlendioxidmengen absorbiert. Damit bleibt die Reihe der Lösungsreaktionen im weiteren in Bewegung bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes erhalten, der durch das Gleichgewicht höchster Ordnung nach vielfachen Umsetzungen der hydrokarbonatisch aufgelösten Kalkmenge und des Kohlendioxidgehaltes der mit dem Wasser im Kontakt stehenden Atmosphäre bestimmt wird.

Somit wird letzten Endes in der vierten Phase die Lösungsdynamik des Kalksteins durch die Absorptionsgeschwindigkeit bestimmt, die sehr klein ist. Nach BÖGLI sind 24–60 Stunden nötig, um das Endgleichgewicht zu erreichen. FREAR und JOHNSTON erwähnten dagegen mehrere Tage notwendig.

Als ein sehr wichtiger Faktor wird bei der Bestimmung der Absorptions- bzw. Diffusionsgeschwindigkeit die *Temperatur* berücksichtigt, die bei niedrigeren Werten die Gasabsorption wesentlich verlangsamt, im Falle von höheren Werten hingegen (wegen der schnelleren Bewegung der an die Grenzfläche anstossenden

Molekülen und somit wegen ihrer grösseren Anzahl) sie vielfach beschleunigen kann. Nach der heute allgemein angenommenen Ansicht von FEITKNECHT wird die Reaktionsgeschwindigkeit in einer wässrigen Lösung bei je  $10^{\circ}$  Temperaturerhöhung etwa um das Doppelte zunehmen. Aber die Absorptions- bzw. — beim Ablauf des Vorganges in entgegengesetzter Richtung — Diffusionszeit wird auch durch *die Flächengrösse je Wassermengeneinheit* erheblich beeinflusst. Dem entsprechend je grösser die Austauschfläche (Wassertropfen, Aerosol, Wasserfall usw.) ist, desto schneller läuft der Stoffumsatz in der Zeiteinheit ab. Das Ausmass des Stoffumsatzes in der Zeiteinheit wird aber auch durch den *hydrostatischen Druck* nach der vorher erörterten Deutung erheblich beeinflusst.

Die modernen Untersuchungsergebnisse von GERSTENHAUER und PFEFFER (1966) widersprechen der auf die Ablaufzeit des Lösungsgeschehens bezogenen Theorie von BÖGLI, insbesondere bezweifeln sie (nach unserer Meinung wohl mit Recht) die Reaktionsgeschwindigkeit der Phasen 1, 2, und 3 von BÖGLI. Deshalb, wenn auch wir die vierphasige Einteilung der Reaktionskette von BÖGLI wegen der didaktischen Gesichtspunkten der Veranschaulichung annehmen, müssen dessen bewusst sein, dass die einzelnen Phasen in der Natur nie nacheinander, sondern *immer gleichzeitig und unter gegenseitiger Bedingtheit* auftreten können, d. h. sie lassen sich ja phasenmässig nicht trennen. Die Reversibilitätskette in der Reihe der Lösungsreaktionen mit engster Durchlässigkeit in der Zeiteinheit entspricht wirklich dem in unserer Abbildung 2 dargestellten obersten Pfeil, d. h. liegt zwischen dem Wasser und dem Luftraum, aber nach unserer Ansicht ist es daher richtiger, die Fragestellung so abzufassen, dass die hydrokarbonatische Lösungsgeschwindigkeit des Systems mit 3 Komponenten *vom Anfang an grundlegend durch diese Absorptions- bzw. Diffusionsstoffumsatzkapazität bestimmt wird*. Deren Faktorbestandteile und vielseitige Regelungsbedingungen haben wir bereits früher eingehend untersucht.

### III. Die nichtkarstige Kalksteinkorrosion

Während die einfachen physikalischen (karbonatischen) und kohlenauerer (hydrokarbonatischen) Lösungsvorgänge umfassend als Karstkorrosion bezeichnet werden können, gestalten die mit anderen chemischen Einwirkungen in Verbindung stehenden korrosiven Denudationsereignisse in ihrer Gesamtheit eine Gruppe der chemischen Verwitterungen des Kalksteins nichtkarstiger Art.

In dieser Ansicht können eine Anzahl von chemischen, vorwiegend Austauschreaktionen bezeichnet werden, die in erster Linie durch die Wechselreaktion der chemischen Wirkungsstoffe der Böden unterschiedlicher Zusammensetzung und des Kalkgesteins konkretisiert werden. In einem Teil von diesen sind die Wirkungen von organischen und anorganischen chemischen Produkten (besonders verschiedenen Säuren) der durch das Wurzelnetz der in den Böden lebenden Pflanzen und durch die Mikroorganismen des Bodens ausgeschiedenen, sowie der in der Humushorizont der Böden unter aeroben und manchmal anaeroben Bedingungen in Zersetzung begriffenen pflanzlichen und tierischen Abfälle vorherrschend, in ihrem anderen Teil dagegen die Wirkungen der durch die anorganischen Mineralisationsvorgänge im Boden entstandenen chemischen Produkte. Unter dem Einfluss der von unserem Gesichtspunkt aus zusammenfassend als nichtkarstige Korrosionsfaktoren zu betrachtenden sämtlichen Bodenprozesse solcher Art tritt das Kalzium des Kalkgesteins aus der karbonatischen Bindung heraus und eine durchaus neue Kalziumverbindung entsteht, die entweder in Form einer Lösung abtransportiert

wird, oder als festes Reaktionsprodukt längere oder kürzere Zeit hindurch in autochtoner Lage zurückbleibt.

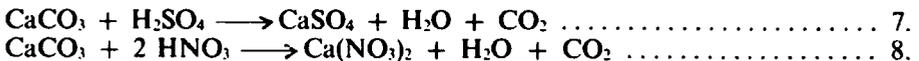
Die modernen bodenkundlichen, agrochemischen und bodenbiologischen Handbücher (FEKETE 1952, 1958, STEFANOVITS 1959, 1963, FEHÉR 1954, PEJVE 1961, DI GLÉRIA 1962, BALLENEGGER – DI GLÉRIA 1963, FEKETE – HARGITAI – ZSOLDOS 1964, BECK 1968) analysieren ausführlich die für die Böden und Bodenhorizonte unterschiedlicher Zusammensetzung kennzeichnenden und in ihrer Dynamik von den Klimaverhältnissen weitgehend beeinflussten Humifikationsprozesse. Von den im Laufe der aeroben Zersetzung im Boden der organischen Substanzen, sowie unter dem Einfluss der Lebenstätigkeiten der im Boden vorhandenen Mikroorganismen entstehenden Dissimilationsverbindungen sind hinsichtlich der Kalksteinkorrosion die Ameisensäure, die Oxalsäure, die Essigsäure, die Propionsäure, die Milchsäure, die verschiedenen Wurzelausscheidungen und natürlich die früher bereits ausführlich analysierte Kohlensäure am wesentlichsten, die mit dem Kalkstein die entsprechenden Kalziumsalze bilden.

Es wäre heute noch schwierig zu beurteilen, mit welcher Dynamik diese Verbindungen in der Kalklösung im einzelnen beteiligt sind, um so mehr, als sie im Boden komplex und gleichzeitig wirken, andererseits aber, da das Verhältnis ihrer regionalen Beteiligung an der Bodenbildung auch nicht konstant ist. Ihre Gesamtwirkung ist aber schon leichter zu erfassen. Es genügt für dessen Veranschaulichung auf den klassischen Versuch der Biochemie, den Keimversuch eines Samens auf Marmorplatte hinzuweisen, wobei die winzige Wurzel bereits in kurzer Zeit eine gut bemerkbare Spur an der glatten Kalksteinoberfläche hinterlässt (SACHS 1865).

Von den im Laufe der im Boden vorstatten gehenden aeroben Zersetzungsvorgängen (auch unter anaeroben Bedingungen, aber viel langsamer) der abgestorbenen organischen Pflanzen- und Tiersubstanzen entstehenden korrosiv wirksamen Säuren sind die *Fulvosäuren* und die *Krensäuren*, die in saurem Bodensstoff (bei aeroben Bedingungen) besonders aktive Lösungswirkung ausüben und auch ihre entstandenen Salze in Lösung beibehalten.

Die Kalkgestein wird durch die *Humus- und Huminsäuren* des Bodens ebenso aktiv korrodiert, die sich aber in saurem Mittel mit dem Kalzium ausscheiden.

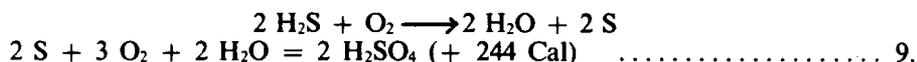
Auch die Einwirkung der im Laufe der biogenetischen oder mineralischen Verwitterungsprozesse des Bodens entstehenden *anorganischen Säuren und Salze* ist von grosser Bedeutung für die korrosiven Denudation des Kalkgesteins. Von diesen werden die Schwefelsäure und die Salpetersäure, als sehr starke Säuren, u. a. dadurch gekennzeichnet, dass ihre Austauschreaktionen mit dem Kalkstein sogar bei sehr dünnen Konzentrationen in einer Richtung (irreversibel) ablaufen:



Es ist zu bemerken, dass die Bildung der obigen Säuren im Boden zu verschiedenen Vorgängen in Beziehung stehen kann. So ist die Schwefelsäure am häufigsten ein Produkt der anorganischen oder biogenen (Tätigkeit der Schwefelbakterien) Oxydation der Sulfiden (z. B. Pyrit) und des Schwefelwasserstoffs ( $\text{H}_2\text{S}$ ), und die grundlegenden Ausgangsverbindungen ergeben sich manchmal aus der chemischen Zersetzung der anorganischen Bestandteile des Bodens, und häufiger aus dem zumeist anaeroben Zersetzungsvorgang der von lebendigen Organismen stammenden abgestorbenen organischen Substanzen. Nach der Mitteilung von D. FEHÉR (1954) ist für die Tätigkeit der zu den *farblosen Schwefelbakterien*

gehörigen *Achromatium*, *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Thioploca* usw. Genera kennzeichnend, dass sie aus dem bei der Zersetzung der Eiweisse frei werdenden  $H_2S$  zuerst Schwefel abspalten, den sie in ihren Plasmen in Form von Tropfen speichern, dann allmählich verbrennen, um so zu ihrer C-Assimilation Energie zu gewinnen.

Der Vorgang ist schematisch der folgende:

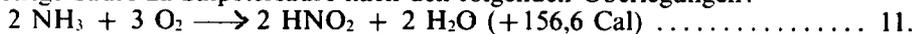


Im Laufe eines davon etwas komplizierteren Vorganges geht nach FEHÉR (a. a. O., S. 115) die biologische Aktivität der den Schwefelsauerstoff oxydierenden *Purpurbakterien* vor sich. Auch diese sind aerobe Organismen, sie oxydieren also den Schwefelsauerstoff und so assimilieren sie auf dem chemosynthetischem Wege. Mittels des in ihren Plasmen vorhandenen Bakteriochlorophylls und Bakterioerythrins können sie auch die Lichtenergie der Sonne benützen und somit parallel assimilieren sie auch. Mit Hilfe des Schwefelwasserstoffs, unter Benutzung der Lichtenergie bei Entzug des  $O_2$  (als Akzeptor) aus dem  $CO_2$  spalten sie C ab und bilden daraus Formaldehyd nach der unten folgenden Gleichung:



Von den im Boden lebenden Schwefelbakterien sind die Genera *Thiocystis*, *Thispirillum*, *Rhodomonas*, *Rhodotheca*, usw. in diese Gruppe einzureihen.

Als Ausgangsstoff der Bildung von Salpetersäure im Boden soll meist das aus organischer Zersetzung stammende Ammoniak betrachtet werden, das gleichfalls unter Mitwirkung von Bakterien im Boden zu den auf das Kalkstein korrosiv wirkenden Säuren oxydiert wird. WINOGRADSKI hat bereits am Ende des vorigen Jahrhunderts (1892) bestätigt, dass der Nitrifikationsvorgang durch zwei metabiotisch zusammenwirkende Bakteriengruppen: die Gruppen der nitritbildenden und der nitratbildenden Bakterien im Boden durchgeführt wird. Die eine Gruppe, die der sog. Nitritbakterien, oxydiert das Ammonium zur salpetrigen Säure, während die andere, die Gruppe der nitratbildenden Bakterien oxydiert die so entstandene salpetrige Säure zu Salpetersäure nach den folgenden Überlegungen:

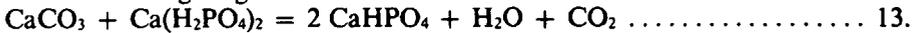


Naturgemäss kann weder die salpetrige Säure, noch die Salpetersäure im Boden in unbindigem Zustand verblieben, sondern sie treten gleich bei ihrer Entstehung mit den Kationen des Bodens bzw. des Kalksteins in Verbindung und bilden mit ihnen Nitrite bzw. Nitrate (s. Formel 8).

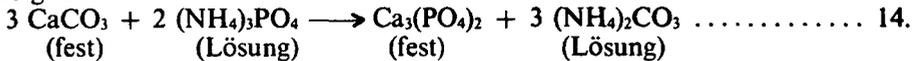
Es ist zu bemerken, dass eine gewisse Menge Salpetersäure auch aus der Luft in den Boden eintreten kann. Wie FINDEISEN (1939), HARRASSOWITZ (1954), KILINSKI (1958) und REITER (1960) betonen, enthält der Sommerregen fast immer Salpetersäure, die im Laufe der die Gewitter begleitenden elektrischen Entladungen in der Atmosphäre entsteht. Obwohl bisher nicht gelungen ist, infolge der Schwierigkeiten der noch nicht ausgearbeiteten Messmethoden die Anteilquote der Säuremenge solcher Herkunft an der Karstkorrosion zu bestimmen, müssen wir doch annehmen, dass auch noch diese Säuremenge besonders in den Tropen, wo die elektrischen Entladungen von ständiger Häufigkeit sind, sicherlich als ein beträchtlicher denudativer Faktor auftritt.

Von den möglichen unter Mitwirkung der Bodenlösungen vonstatten gehenden nichtkarstigen Korrosionsvorgängen sollen wegen ihrer Wichtigkeit die Wirkungen

der Phosphatlösungen unbedingt hervorgehoben werden. So z. B. das Dikalziumphosphat, das mit Kalkstein durch Bildung von Monokalziumphosphat nach der folgenden Gleichung reagiert:

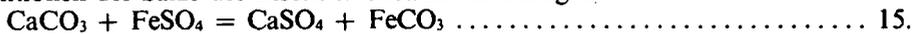


Das Ammoniumphosphat, das als Zersetzungsprodukt von tierischen Kadavern auch in den Rendzinaböden des Kalkgesteins auftritt, wirkt auf das Kalkgestein wie folgt aus:



Nehmen wir das feste Volumen des entstehenden Trikalziumphosphat (vom Molekülvolumen aus umgerechnet) für 100 an, so ergibt sich das Einheitsvolumen der ursprünglichen festen Masse  $\text{CaCO}_3$  als 110,7, d. h. die Austauschreaktion geht mit *Volumenverminderung* einher und so kann sie sogar tief im Gefüge des Kalkgesteins vor sich gehen. Wenn nämlich die zustandegekommene feste Masse, die die ursprüngliche feste Masse im Gestein ersetzt, nicht den gleichen Raum, wie das Ausgangsmineral, einnimmt, bleiben um das neue Bildung herum unausgefüllte Lücken im Innern des Gesteingefüges frei (das Porenvolumen nimmt zu), und so kann die aggressive Lösung tief im Innern der Schichten eindringen, wo sie in sehr grosser Mächtigkeit die totale Umwandlung des ursprünglichen Materials auslösen kann.

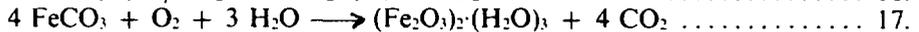
Das bezieht sich übrigens auf jede, festes Reaktionsprodukt resultierende Austauschreaktion, wobei das entstandene Endprodukt von grösserer mineralischer Dichte ist, als die Dichte der ursprünglichen festen Phase. So z. B. auch auf die Reaktionen der Salze des Eisens mit Kalkstein bezogen:



Die Austauschreaktion wird natürlich nicht nur durch Sulfate, sondern auch durch die mit anderen starken Säurenwurzeln gebildeten Eisensalze hergestellt, um so mehr, als das Molekülvolumen des Eisenkarbonates (Siderit) (30,6) geringer ist, als das des Kalziumkarbonates (36,9) und die Ersetzung erfolgt im Verhältnis 1:1 je Moleküle.

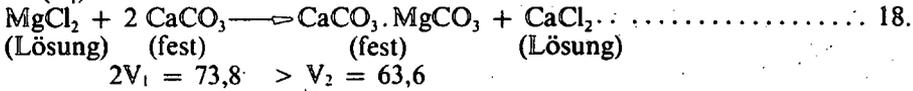
Am obigen Beispiel haben wir einen klassischen Fall der Epigenisation des Kalksteins durch Eisensalze dargestellt.

Es ist ein erwähnenswerter Umstand, dass die an der Grenzfläche zwischen dem Kalkstein und dem Boden entstandene Sideritkruste den Einfluss des Eisensulfates auf die tiefer gelegenen Kalksteinschichten sowieso auch nicht verringern kann, denn es wird durch die kohlen säurehaltigen Bodenlösungen rasch aufgelöst, und dann wird das Ferrokarbonat in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff (der karstige Rendzinaboden ist ein entsprechendes Reaktionsmittel dazu) früher oder später zu Ferroxid oxydiert, das im Boden in der Form des dunkelrot gefärbten Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oder des braun gefärbten Limonit ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) gespeichert werden kann.

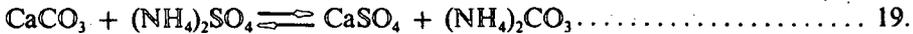


Es ist wahrscheinlich, dass dem Vorgang der Sideritbildung ähnlich im Kalkstein auch zahlreiche andere Ersetzungen entstehen. Die Bildung des Galukonits und des Nukleus, Ersetzung der Sulfide von Schwermineralen (z. B. Pyrit) an Stelle der Kalzitkristalle (Pseudomorphosen) können für Ergebnisse von äquivalenten Prozessen gelten. Gewiss hat ELIE DE BEAUMONT angeführt bei CAYEUX (1935) recht, als sie annimmt, dass die Erklärung für die nachträgliche Dolomitisierung des mit dem Meerwasser in Berührung stehenden Kalkgesteins auch in dieser Erscheinung zu suchen sei. In diesem Fall wirkt nämlich das Magne-

siumchlorid des Meerwassers auf das Kalziumkarbonat ein und das bekannte Dolomit-Doppelsalz kommt zustande. Die Reaktion ist sogar im Innern des Gesteins möglich, denn die Dichte des vom Kalziumkarbonat und Magnesiumkarbonat schlechter löslichen Doppelkarbonats ( $V_2$ ) liegt viel höher, als die des Kalzits ( $V_1$ ).

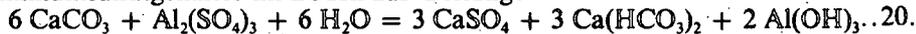


In der nichtkarstigen Korrosion des Kalkgesteins spielt gleichfalls die manchmal beträchtliche Menge an Ammoniumsulfatgehalt des Bodens eine Rolle:

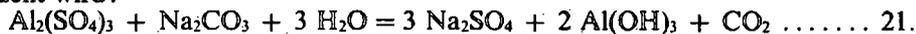


Es ist aber zu beachten, dass diese Reaktion in der Richtung des oberen Pfeiles erst dann vonstatten geht, wenn die Verbindungen an der rechten Seite der Gleichung im Verhältnis zu denen der linken Seite von geringem Verdünnungsgrad sind, d. h. die Kontinuität der Abtragung des gebildeten Kalziumsulfats und Ammoniumkarbonats durch irgendeine Wirkung, z. B. Grundwasserbewegung oder biogene Inanspruchnahme erfolgt. Wenn dagegen infolge irgendeiner Ursache die Konzentration der linken Seite einen höheren Wert beträgt (z. B. im Meerwasser), erfolgt die Austauschreaktion nach dem unteren Pfeil (BECK 1968).

Auf interessanter Weise kommt die korrosive Wirkung des gelegentlichen Aluminiumsulfatgehaltes im Boden zur Geltung:



Es ist zu bemerken, dass die obige Reaktion lediglich in neutralen Böden oder in Böden mit saurem pH-Bereich erfolgt, da nämlich das im wässrigem Mittel sauer hydrolysierende Aluminiumsulfat in diesem Falle vorerst zur Verminderung der Alkalität des Bodens im Sinne der folgenden Gleichung verbraucht wird:



Damit wir uns über die Erscheinungsformen der früher ziemlich als unbedeutend betrachteten nichtkarstigen Korrosionswirkung des Kalkgesteins ein möglichst vollständiges Bild gestalten können, müssen wir noch den Umstand erwähnen, dass sich die in den Bodenlösungen vorhandenen verschiedenen Ionen nicht nur durch Herstellung chemischer Bindungen, sondern auch durch ihre einfache Massenwirkung auf die Lösungsdynamik erheblich auswirken, und zwar auf solche Weise, dass sie die Wirksamkeit der hydrokarbonatischen Lösung durch ihre bloße Anwesenheit *auf indirektem Wege regeln*.

Es ist bekannt, dass die Löslichkeit eines Salzes in Gegenwart eines Salzes mit gleichem Ion abnimmt, die Gegenwart eines Salzes mit fremdem Ion dagegen den Löslichkeitsgrad erhöht (GRÖH 1939, PAPP 1954 usw.). So kann z. B. die Löslichkeit des Natriumchlorids durch Magnesiumchlorid vermindert werden, gleichzeitig aber erhöht der Gehalt des Wassers an Alkalichlorid (NaCl, KCl) den Löslichkeitsgrad des Kalziumkarbonats, des Kalziumsulfats, des Kalziumphosphats usw. Ebenso wird die Löslichkeit des  $\text{CaCO}_3$  gefördert, wenn die Bodenlösung z. B. Magnesiumchlorid enthält.

Nach der heutigen Beurteilung vermindern die anderen gelösten Karbonate die hydrokarbonatische Lösung des Kalkgesteins dadurch, dass sie auf den  $K_1$ -Wert im Nenner der Formel 6 vermindern wirken, was zunächst die Zunahme der zugehörigen Kohlensäure mit sich bringt, die notwendig ist, das Kalk-

gestein in Lösung zu halten. Deshalb beanspruchen die natürlichen Karstwasser, die immer mehr oder weniger Menge an Karbonat mit fremden Kationen enthalten, in der Regel mehr freie Kohlensäure, als das aufgrund ihrer Kalkhärte errechnet werden kann.

Das praktische Ausmass dieser Zunahme der Beanspruchung ist nach PAPP (a. a. O., S. 39) meist nicht bedeutsam, da besonders bei den harten Wässern, die zumeist auch andere Karbonate enthalten, im Verhältnis zur sowieso beträchtlichen Menge an Gleichgewichtskohlensäure nur um einen unbedeutenden Überschuss an CO<sub>2</sub>-Bedarf handelt. Gleichzeitig muss noch mit dem Umstand gerechnet werden, dass die durch Salze mit gleichen Ionen bewirkte Verminderung der Löslichkeit von CaCO<sub>3</sub> durch diejenigen Salze mit fremden Ionen leicht ausgeglichen werden kann, die auch in den Kartswässern in veränderlicher Grösse jeweils vorhanden sind, und die auf die Löslichkeit des CaCO<sub>3</sub> zumeist erhöhend wirken. All das bedeutet also wohl mit statistischer Gültigkeit in der Mehrzahl der Fälle, dass die anhand der Formel 6 errechneten Angaben der Tabelle 4 den Ansprüchen der annähernd guten Genauigkeit unverändert entsprechen.

In diesem kurzgefassten Kapitel haben wir sämtliche faktorielle Möglichkeiten der in der Natur vorkommenden nichtkarstigen Charakter aufweisenden Korrosion erschöpft. Unser Bestreben war darauf gerichtet, nur die wichtigsten von den Beobachtbaren, in ihrer objektiven Wirkung sich widerspiegelnden Komponenten hervorzuheben. Wir müssen aber darauf hinweisen, dass die überaus daten- und arbeitsaufwendige Untersuchung zahlreicher Teilfragen und Überlegungen hinsichtlich der Grössenordnung ihrer Wirksamkeit noch die perspektivische Aufgabe der Karstwissenschaft bildet. Durch ihre zukünftige Beantwortung kann die gesamte Karstwissenschaft sehr viel gewinnen, — unter Umständen sogar durch eine bis in die Tiefe reichende notwendige Umwertung gewisser grundlegender Axiomen der modernen Karstbetrachtung. Vor allem aber können wir vielleicht bei der Beurteilung des weit verzweigten Problemenkreises der Abtragungsdynamik der kilmazonalen Karstgebieten von der Erweiterung des Informationsmaterials eine impulsive Schwungkraft erwarten.

### Literatur

- Balázs, D. (1963): Karsztgenetikai problémák (Karstgenetische Probleme) — Földr. Ért. 1963. 4.  
 Balázs, D. (1966): A keveredési korrózió szerepe a karsztosodásban (Die Rolle der Mischungskorrosion in der Verkarstung) — Hidr. Közl. 1966. 4.  
 Ballenegger — Di Gléria (1962): Talaj- és trágyavizsgáló módszerek (Boden- und Düngeruntersuchungsmethoden) — Budapest, 1962.  
 Bauer, F. (1964): Kalkabtragungsmessungen in den österreichischen Kalkhochalpen — Erdkunde 18. 1964.  
 Beck, Th. (1968): Mikrobiologie des Bodens — München—Basel—Wien, 1968.  
 Bögli, A. (1956): Der Chemismus der Lösungsprozesse und der Einfluss der Gesteinsbeschaffenheit auf die Entwicklung des Karstes — Report of the Commission on Karst Phenomena IGU, New York, 1956.  
 Bögli, A. (1960): Kalklösung und Karrenbildung — Zeitschr. f. Geomorph., Supplem. 2. Berlin — Nikolassee, 1960.  
 Bögli, A. (1961): Der Höhlenlehm — Mem. V della Rassegna Spel. Ital., Como, 1961.  
 Bögli, A. (1963/1): Beitrag zu Entstehung von Karsthöhlen — Die Höhle, 1963. 3. Wien.  
 Bögli, A. (1963/2): Höhlenkarren — Akten III. Intern. Kongr. f. Speläologie, Bd. 2. Wien, 1963.  
 Cauet, H. (1954): Chemisch-physikalische Untersuchungen der Klimaverhältnisse in der Kluterthöhle — Archiv für Physikalische Therapie, Berlin, 1954. 1.  
 Cayeux, L. (1935): Roches, Carbonates, Calcaires et Dolomites — Paris, 1935.  
 Chohnoky, J. (1940): A mésztufa vagy travertinó képződéséről (Über die Bildung von Kalktuff oder Travertin) — Matem. és Term.-tud. Ért., 1940, 3.  
 Corbel, J. (1959): Érosion en terrain calcaire. Vitesse d'érosion et morphologie. Ann. de Géogr. 1959. Paris

- Czajlik, I.* (1961): A Vass Imre-barlang részletes hidrológiai vizsgálatának újabb eredményei (Neuere Ergebnisse der eingehenden hydrologischen Untersuchung in der Vass Imre-Höhle) – Karst és Barlangkutató, III. 1961.
- di Gléria, J.* (1962): Mezőgazdasági kémia (Landwirtschaftschemie) – Budapest, 1962.
- Dudich, E.* (1932): Az Aggteleki cseppkőbarlang és környéke (Die Tropfsteinhöhle von Aggtelek und ihre Umgebung) – Budapest, 1932.
- Ernst, L.* (1961): A karsztvizek telítettségéről (Über die Sättigung der Karstwässer) – Karst- és Barlangkutató, 1961. 1.
- Ernst, L.* (1964): Zur Frage der Mischungskorrosion – Die Höhle, 1964. 3. Wien
- Fehér, D.* (1954): Talajbiológia (Bodenbiologie) – Budapest, 1954
- Fekete, Z.* (1958): Talajtan és trágyázás (Bodenkunde und Düngungslehre) – Budapest, 1958
- Fekete, Z.* (1952): Talajtan (Bodenkunde) – Budapest, 1952.
- Fekete-Hargitai-Zsoldos* (1964): Talajtan és agrokémia (Bodenkunde und Agrochemie) – Budapest, 1964
- Findeisen, W.* (1939): Die Kondensationskerne, Entstehung, chemische Natur, Grösse und Anzahl – Beitr. Phys. fr. Atmosph. 25. 1939
- Franke, H.* (1965): Mischungskorrosion an Haarrissen – Die Höhle, 16. 1965. 3. Wien
- Franke, H.* (1967): Bemerkungen zur Lösungsdynamik von Kalk – Mitteil. des Verbandes Deutscher Höhlen u. Karstforscher, Jahrg. 13. München, 1967
- Gánti, T.* (1957): A barlangok keletkezésének kémiai vonatkozásai (Chemische Beziehungen der Höhlenentstehung) – Hidr. Közl. 1957.
- Gerstenhauer-Pfeffer* (1966): Beiträge zur Frage der Lösungsfreudigkeit von Kalkgesteinen – Abhandl. zur Karst- u. Höhlenkunde, Heft 2. 1966. München
- Gróh, Gy.* (1939): Általános kémia (Allgemeine Chemie) – IV. Aufl. Budapest, 1939
- Harrassowitz, H.* (1954): Chemisches Einwirken des Niederschlages auf den Karst – Bericht von der Arbeitstagung d. Intern. Karstkomm. in Frankfurt/Main vom 27–30. 12.53. Erdkunde 8, Bonn, 1954
- Holluta, J.* (1927): Die Chemie und chemische Technologie des Wassers – Stuttgart, 1927
- Jakucs, L.* (1953): A Békebarlang felfedezése (Die Entdeckung der Friedenshöhle) – Budapest, 1953
- Jakucs, L.* (1959): A Békebarlang gyógyhatásvizsgálatának első eredményei (Erste Ergebnisse der Untersuchung über die Heilwirkung der Fiedenshöhle) – Természettud. Közl. 1959. 1.
- Jakucs, L.* (1960): Általános karsztgenetikai, morfológiai és hidrográfiai problémák vizsgálata az Aggteleki karszton (Untersuchung von allgemeinen karstgenetischen, morphologischen und hydrographischen Problemen auf dem Karst von Aggtelek) – Kandidatische Dissertation, Budapest, 1960.
- Jakucs, L.* (1968/1): Szempontok a karsztos tájak denudációs folyamatainak és morfogenetikájának értelmezéséhez (Aspekte zur Deutung der Denudationsprozesse und Morphogenetik der Karstgebiete) – Földr. Ért. XVII. 1968. 1.
- Jakucs, L.* (1968/2): Offene Fragen der morphogenetischen Deutung nach Plateauniveaus des Karstformschatzes des Nord-Borsoder Karstes – Acta Geographica Szegediensis, Tom, VIII. 1968.
- Jakucs, L.* (1970): The Role of Climate in the quantitative and qualitative Control of Karstic Corrosion, – Acta Geographica, Tom. X. Szeged, p. 3–19.
- Jakucs, L.* (1971): Dynamische Unterschiede des Verkarstungsprozesses in den Mikroräumen, Internat. Geogr. Union, European Regional Conference, Acten Symposium on Karst-Morphogenesis, p. 1–58. Hungary, 1971.
- Kádár, L.* (1966): A földfelszíni formák természetes rendszere (Natürliches System der Formen der Erdoberfläche) – stenciles sokszorosítású kézirat, Debrecen, KLTE Földrajzi Int. kiadása, 1966
- Kessler, H.* (1938): Az aggteleki barlangrendszer hidrográfiája (Die Hydrographie des Höhlensystems von Aggtelek) – Földr. Közl. 1938.
- Kilinski, E.* (1958): Lehrbuch der Lufterktrizität – Leipzig, 1958
- Knebel, W.* (1906): Höhlenkunde mit Berücksichtigung der Karstphänome – Braunschweig, 1906
- Kyrle, G.* (1923): Grundriss der theoretischen Speläologie – Wien 1923.
- Laptev, F. F.* (1939): Aggressivnoe destwie vodi na karbonatnie parodi, gipsi i betoni – Leningrad–Moskau, 1939
- Lehmann, H.* (1955): Der tropische Kegelkarst in West-Indien – Tagungsbericht des Deutschen Geogr. – Tages in Essen, Wiesbaden 1955
- Lehmann, H.* (1956): Der Einfluss des Klimas auf die morphologische Entwicklung des Karstes – Rep. of the Comp. on Karst Phenomena. Intern. Geographical, 1956. New York.
- Lehmann, H.* (1960): La terminologie classique du karst sous l'aspect critique de la morphologie climatique moderne – Revue de Géogr. de Lyon, Vol. XXXV. No. 1. 1960
- Lehmann, O.* (1932): Die Hydrographie des Karstes – Enzykl. d. Erdkunde, Wien–Leipzig, 1932.
- Markó, L.* (1961): Kalciumkarbonát és magnéziumkarbonát elegyek oldhatósága vízben széndioxid

- jelenlétében (Löslichkeit der Kalziumkarbonat- und Magnesiumkarbonat-Gemische im Wasser in Anwesenheit vom Kohlendioxid) – Karszt és Barlangkut. 1961. I.
- Markó, L.* (1962): A barlangi légáramlás szerepe a karsztbarlangok képződésénél (Die Rolle der Höhlenwitterung in der Entstehung der Karsthöhlen) Karszt- és Barlang, 1962. I.
- Maucha, L.* (1960): Die Nachweisen von Höhlensystemen – Karszt- és Barlangkutató, 1960. I.
- Mándy, T.* (1954): Mészkövek és dolomitok oldási vizsgálata (Lösungsuntersuchung über Kalksteine und Dolomite) – Hidr. Közl. 1954. 11–12.
- Miller, I. P.* (1952): A portion of the system  $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$  with geological implications – Amer. Jour. of Sci. 250. 1952. 16.
- Papp, Sz.* (1954): A hidrológiai kutatás kémiai vonatkozásai (Chemische Beziehungen in der hydrologischen Forschung) – Mérnöki Továbbképző Int. kiadványa Budapest, 1954.
- Papp, Sz.* (1956): A víz kémiája (Wasserchemie) – Budapest, 1956.
- Peiwe, Ja.* (1961): Biohímia potschw – Moskau, 1961
- Pia, J.* (1953): Theorien über die Löslichkeit des kohlensauren Kalkes – Mitt. Geol. Ges. Wien, 1953
- Reiter, R.* (1960): Meteorobiologie und Elektrizität der Atmosphäre – Leipzig, 1960.
- Sachs, J.* (1865): Handbuch der experimental Physiologie – Leipzig, 1865
- Schoeller, H.* (1956): Géochimie des eaux souterraines – Soc. des Edit. Techniques, Paris, 1956.
- Stefanovits, P.* (1959/1): A magyarországi erdőtalajok genetikai talajföldrajzi osztályozása (Genetische bodengeographische Klassifizierung der Waldböden in Ungarn) – Agrokémia és Talajtan, 1959
- Stefanovits, P.* (1959/2): A talajföldrajz eredményei és feladatai Magyarországon (Ergebnisse und Aufgaben der Bodengeographie in Ungarn) – Földr. Közl. 1959.
- Stefanovits, P.* (1963): Magyarország talajai (Die Böden Ungarns) – Budapest, I. Auflage: 1956, II. Aufl.: 1963
- Tell, L.* (1961): The rate of erosion with special reference to the caves of lumelunda – Arch. of Svedisch Speleology, Norrköping, 1966
- Tillmans, J.* (1932): Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser – Halle, 1932
- Tillmans-Bömer-Juckenak* (1940): Handbuch der Lebensmittelchemie (VIII. Band: Wasser und Luft) – Berlin, 1940
- Trombe, F.* (1951): Quelques aspects des phénomènes chimiques souterrains – Annal. de Spéléologie. 1951
- Trombe, F.* (1952): Traité de spéléologie – Paris, 1952
- Trombe, F.* (1956): La spéléologie – Paris, 1956
- Tucan, F.* (1933): Pogledi na gokemiju Dinarskoga krša – Zagreb, 1933
- Venkovits, I.* (1949): Leszivárgó csapadékvizek vegyi összetételének változásai (Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der versickernden Niederschlagswässer) – Földt. Int. Évi Jel. 1949-ről, Budapest
- Winogradsky, S.* (1892): Recherches sur les organismes de la nitrification – Arch. Sci. Biol. St. Petersbourg, I. 1892