

Für spätere Expeditionen in die Fledermaushöhle seien noch einige Bemerkungen hinzugefügt. Unter der Voraussetzung, daß im Riesenschacht eine Winde verwendet wird, was sehr vorteilhaft ist, genügen für die ganze Expedition 150 bis 200 m Leitern, einschließlich einer Reserve. Ebenso reicht die Hälfte der Seile, die wir mitgenommen hatten. Die Mitnahme von Trinkwasser ist zu empfehlen; auf jeden Fall kein ungekochtes Wasser trinken! Die Wasserversorgung ist im Fledermausschacht ein besonderes Problem. Schon H. BOCK berichtet von einem Rotlaufall bei einem Teilnehmer an einer früheren Expedition, außerdem von Schwellungen an den Kniegelenken bei einem anderen Teilnehmer. Beide Teilnehmer hatten Schürfwunden erlitten. Auch wir konnten bei einem Mitglied unserer Gruppe erhöhte Temperatur feststellen, in einem anderen Fall Schwellungen an einer Hand von den Fingern bis zum Handgelenk. Dank der Angabe H. BOCKs hatten wir Trinkwasser mitgenommen, doch reichte es nicht bis zum Ende der Expedition. Da Wundinfektionen wohl kaum zu umgehen sein werden, ist Wundbenzin zur raschen Behandlung von Vorteil.

Ansatzpunkte für die Fortsetzung der Forschungsarbeiten sind in der *Halle des Goldenen Vlieses*, im *Heuschacht* und besonders im *Salzburger Cañon* gegeben. Es ist jedoch fraglich, ob die Weiterforschung in Anbetracht des notwendigen Aufwandes lohnend sein wird.

L'auteur donne un bref rapport concernant l'organisation et le déroulement de l'expédition 1963 dans la «Fledermaushöhle» (Tonionalpe) en Styrie dont le but a été de gagner un plan plus précis et détaillé du gouffre.

Zur Frage der Mischungskorrosion

Von Lajos Ernst (Budapest)

Wenn sich gesättigte Kalklösungen verschiedener Konzentration — d. h. solche Lösungen, deren CaCO_3 - und CO_2 -Gehalt im Gleichgewicht ist — mischen, ist die dadurch entstehende neue Lösung zur Auflösung weiterer Kalkmengen, d. h. zur Mischungskorrosion, geeignet. Diese im ersten Augenblick überraschende Tatsache wurde von A. Bögli erkannt (1, 2), der damit einen wesentlichen Beitrag zur Frage des Bildungsmechanismus und der Morphologie der Höhlen geleistet hat. In seinem obenerwähnten Artikel veröffentlicht Bögli eine Tabelle, in der die bei der Mischung maximal pro Liter zusätzlich löslichen Kalkmengen angeführt sind. Eine einfache Erwägung ermöglicht uns, eine Näherungsformel zu bekommen, die diese Kalkmenge in analytischer Form als Funktion der Konzentration der Lösungen angibt.

Berechnung der Kalkmenge, die nach der Mischung gelöst wird

Zwischen der Kalziumionenkonzentration der gesättigten CaCO_3 -Lösung und der Konzentration des zugehörigen CO_2 besteht folgende

$$\text{korrelative Beziehung: } [\text{CO}_2] = \frac{[\text{Ca}^{++}]^3}{K_t}$$

Hier bezeichnet [] eine molare Konzentration. K_t ist eine Konstante, die nur von der Temperatur abhängt. Ihr Wert wurde empirisch als Funktion der Temperatur bestimmt (3), doch kann sie auch aus den Gleichgewichtskonstanten der auftretenden Reaktionen berechnet werden (4). Im folgenden sei für beide Lösungen gleiche Temperatur vorausgesetzt. Die ursprünglichen Konzentrationen werden mit den Indices 1 und 2 bezeichnet, während der Anteil der 1. Lösung in der zustande kommenden neuen Lösung mit n markiert wird. Somit ergibt sich für die Konzentration der gemischten Lösung an Kalziumionen beispielsweise: $n[\text{Ca}^{++}]_1 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2$. Der Gehalt an CO_2 der Mischung wird durch den sich zusätzlich auflösenden Kalk verringert, so daß wir eine damit äquivalente Quantität von der Gesamtkonzentration abziehen müssen, um die Gleichgewichtskonzentration von CO_2 zu erhalten. Die Bedingung des Gleichgewichtes kann somit folgenderweise ausgedrückt werden:

$$n[\text{CO}_2]_1 + (1-n)[\text{CO}_2]_2 - \Delta[\text{Ca}^{++}] = \frac{(n[\text{Ca}^{++}]_1 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2 + \Delta[\text{Ca}^{++}])^3}{K_t}$$

Mit $\Delta[\text{Ca}^{++}]$ bezeichnen wir die Zunahme der Kalziumionkonzentration nach der Mischung. Mit Berücksichtigung von 1. können wir folgendes schreiben:

$$\frac{1}{K_t} (n[\text{Ca}^{++}]_1^3 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2^3 - \Delta[\text{Ca}^{++}]) = \frac{(n[\text{Ca}^{++}]_1 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2 + \Delta[\text{Ca}^{++}])^3}{K_t}$$

Wir lösen nach $\Delta[\text{Ca}^{++}]$ auf, indem wir vorerst von beiden Seiten die Kubikwurzel ziehen und die linke Seite der Gleichung in einer Reihe entwickeln. Da $\Delta[\text{Ca}^{++}]$ im Verhältnis zum ersten Glied der Reihe klein ist, so können wir das dritte und die folgenden Glieder vernachlässigen. Die Gleichung nimmt also die folgende Form an:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_t^{1/3}} \left(n[\text{Ca}^{++}]_1^3 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2^3 \right)^{1/3} - \frac{1}{3} \cdot \frac{\Delta[\text{Ca}^{++}]}{K_t^{2/3} (n[\text{Ca}^{++}]_1^3 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2^3)^{2/3}} &= \\ &= \frac{1}{K_t^{2/3}} \cdot (n[\text{Ca}^{++}]_1 + (1-n)[\text{Ca}^{++}]_2 + \Delta[\text{Ca}^{++}]) \end{aligned}$$

Nach Ordnen ergibt es sich:

$$\Delta[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_1 \left(\left(n + (1-n) \frac{[\text{Ca}^{2+}]_2^3}{[\text{Ca}^{2+}]_1^3} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(n + (1-n) \frac{[\text{Ca}^{2+}]_2}{[\text{Ca}^{2+}]_1} \right) \right)}{1 + \frac{1}{3} \cdot \frac{K_t}{[\text{Ca}^{2+}]_1^2 \left(n + (1-n) \frac{[\text{Ca}^{2+}]_2^3}{[\text{Ca}^{2+}]_1^3} \right)^{\frac{2}{3}}}}$$

$\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ hängt auch dann von der Temperatur des Wassers ab, wenn die beiden sich mischenden Lösungen gleich warm sind, da im Nenner das temperaturabhängige K_t figuriert.

Mit Hilfe dieser Formel kann der Wert von $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ bei beliebigem Mischungsverhältnis und beliebigen Konzentrationen berechnet werden. Es ist ersichtlich, daß bei gleicher Konzentration der Lösungen, wenn $[\text{Ca}^{2+}]_1 = [\text{Ca}^{2+}]_2$ ist, das $\Delta[\text{Ca}^{2+}] = 0$ wird, was wirklich zu erwarten ist. Wenn aber $[\text{Ca}^{2+}]_2 = 0$ ist — z. B. wenn Karstwasser durch Regenwasser verdünnt wird —, ist $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ ungleich 0, nicht einmal dann, wenn das Regenwasser kein gelöstes CO_2 enthält.

In Tabelle 1 sind einige von Bögli angegebene $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ -Werte (1) mit den auf Grund der Formel 4. berechneten verglichen worden. Zwischen den Angaben der zwei letzten Kolonnen der Tabelle kann eine ziemlich gute Übereinstimmung wahrgenommen werden. Bei der

Tabelle 1

$[\text{Ca}^{2+}]_1$ 10^{-5} Gmol/l	$[\text{Ca}^{2+}]_2$ 10^{-5} Gmol/l	n	$\Delta[\text{Ca}^{2+}] 10^{-5} \text{ Gmol/l}$	
			Von 1. angegebene Werte bei 17°C	Nach Formel 4 berechnete Werte bei 20°C
11,5	170,5	0,43	5,8	8,9
11,5	329,5	0,48	52	47
125,0	170,5	0,44	1,0	0,96
125,0	358,0	0,62	28,8	25,8

Berechnung haben wir den für K_t bei 20°C erhaltenen Wert, und zwar $2,0 \cdot 10^{-5}$, in Formel 4. eingesetzt. Die Temperatur beeinflusst übrigens den Wert von $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ nicht wesentlich.

Problem der Mischungskorrosion von übersättigten Karstwässern

Eine Lösung ist übersättigt, wenn ihr Gehalt an zugehörigem CO_2 größer ist als der Wert, der bei der gegebenen Temperatur dem

Partialdruck von CO_2 der Luft entspräche. Dieser Nicht-Gleichgewichtszustand führt zur Ausscheidung von CaCO_3 infolge der langsamen Entfernung des gelösten CO_2 . Wenn die einsickernden Wässer eine Bodenschicht durchqueren, so nehmen sie viel Kalk auf. Sie sind dann im Vergleich zur Luft einer Höhle übersättigt. Die Härte z. B. der in Ungarn vorkommenden Wässer ist, bei einem nicht allzu niederschlagsreichen Wetter, ca. 20 d. H. Der dem CO_2 -Partialdruck der Höhlenluft entsprechende Wert beträgt aber nur 3—5 d. H. Obwohl Bögli in seinem obenerwähnten Aufsatz betont, daß die Mischungskorrosion vor allem in der Frühphase der Höhlenbildung — und zwar bei der Klärung der Entstehung von Hohlräumen unter dem Karstwasserspiegel — von Bedeutung sei, lohnt es sich nachzuprüfen, ob eine Mischungskorrosion auch beim Zusammenfließen von solchen übergesättigten Höhlenbächen auftritt, die in weiten Gängen fließen. Da das Gleichgewicht *innerhalb* der Lösung zwischen CO_2 und dem gelösten CaCO_3 auch im übergesättigten Karstwasser besteht, muß der Korrosionszustand bei der Mischung verschieden konzentrierter, übergesättigter Karstwässer auftreten, unabhängig davon, ob die Lösung gleichzeitig CO_2 an die Luft abgibt oder nicht. Es entsteht also die folgende interessante Situation: Im Hauptgang einer Höhle fließt ein Höhlenbach mit übersättigtem Wasser. Dieses verliert natürlich längs seines Weges CO_2 , so daß sich CaCO_3 ausscheidet, beispielsweise in Form von Sinterdämmen. Fließt ihm nun ein anderer übersättigter Bach aus einem Nebengang zu, so unterscheidet sich dessen Konzentration an CaCO_3 gewöhnlich von derjenigen des Hauptbaches. Nach dem Zusammenfluß entweicht zwar CO_2 unverändert von der Wasseroberfläche in die Luft, doch wird das Wasser selbst korrodieren. Dieser Korrosionszustand wird in einem Abschnitt des Baches so lange andauern, bis infolge der Lösung des CaCO_3 und durch weiteres Entweichen von CO_2 der neue „Gleichgewichtszustand“ eintritt. Eine wesentlichere Korrosion, die sich z. B. in einer plötzlichen Vertiefung des Bachbettes äußert, ist natürlich nur dann zu erwarten, wenn sich die Konzentrationen beider Wässer voneinander wesentlich unterscheiden (siehe Tabelle 1) und wenn beide Bäche im Großteil des Jahres gleichzeitig fließen. Wenn aber diese zwei Bedingungen nicht erfüllt sind, so ist mindestens zu erwarten, daß nach dem Zusammenfließen das Bachbett ein Stück weit weniger Sinter aufweist als in den beiden Bächen vor dem Zusammenfluß. Dies wäre in diesem Falle die auffälligste morphologische Folge der Mischungskorrosion.

Diesbezügliche Beobachtungen haben wir noch nicht durchführen können.

Durch Temperatur bedingte Mischungskorrosion

Bei der Ableitung der Formel 4. haben wir angenommen, daß die beiden sich mischenden Lösungen die gleiche Temperatur haben. Ist

dies nicht der Fall, so werden die K_t -Werte für die Lösungen 1. und 2. nicht gleich sein, und deswegen wird der Wert von $\Delta[\text{Ca}^{2+}]$ größer. Durch Temperatur bedingte Mischungskorrosion wird jene Korrosion genannt, die durch den Temperaturunterschied der Lösungen hervorgerufen wird. Der Einfachheit halber nehmen wir nur jenen Fall, bei dem die CaCO_3 -Konzentration der sich mischenden Lösungen gleich ist. Dann, analog zur Formel 3., ergibt es sich:

$$\frac{n[\text{Ca}^{2+}]^3}{K_{t_1}} + \frac{(1-n)[\text{Ca}^{2+}]^3}{K_{t_2}} - \Delta[\text{Ca}^{2+}] = \frac{([\text{Ca}^{2+}] + \Delta[\text{Ca}^{2+}])^3}{K_{t_m}}$$

t_1 und t_2 bezeichnen die Temperaturen der Lösungen 1. und 2., t_m die nach der Mischung entstehende Temperatur. Wenn wir die gleiche Näherungsmethode anwenden wie bei der Ableitung der Formel 4., erhalten wir für die nach der Mischung auftretende Zunahme der Kalziumionenkonzentration:

$$\Delta[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot \left(\left(\frac{n}{K_{t_1}} + \frac{1-n}{K_{t_2}} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{K_{t_m}^{\frac{1}{3}}} \right)}{\frac{1}{K_{t_m}^{\frac{1}{3}}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]^2 \left(\frac{n}{K_{t_1}} + \frac{(1-n)}{K_{t_2}} \right)^{\frac{2}{3}}}}$$

Nehmen wir als Beispiel für die durch Temperatur bedingte Mischungskorrosion zwei gesättigte Karstwässer von 15 d. H. (entsprechend einer CaCO_3 -Konzentration von 268 mg/l) mit einer Temperatur von 10° C bzw. 20° C. Das Mischungsverhältnis sei 1:1, das heißt $n = 1 - n = 0,5$. Wenn wir diese Angaben in die Formel 5. einsetzen, können wir berechnen, daß die Lösung nach dem Mischen noch zusätzlich 2,7 mg/l CaCO_3 aufzulösen instande ist.

Dieser Korrosionstyp sollte in der Zukunft, insbesondere bei der Erklärung des Bildungsmechanismus solcher Höhlen, in Betracht gezogen werden, deren Ursprung auf die Tätigkeit von Thermalwässern zurückzuführen ist.

Für die freundliche Durchsicht des Manuskripts und für die wertvollen Hinweise in diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Prof. Dr. Alfred Bögli herzlich danken. Mein Dank gilt ebenso Herrn Dr. Dénes Balázs, der mich auf die Frage der Mischungskorrosion aufmerksam gemacht hat.

Literatur:

- (1) Bögli, A.: Beitrag zur Entstehung von Karsthöhlen. Die Höhle 14, 1963, S. 63.
- (2) Bögli, A.: Freundliche persönliche Mitteilung des Verfassers.
- (3) Tillmans, J., Hirsch, P., Heckmann, W. R.: Der Einfluß von höheren Temperaturen und Salzzusätzen auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht im Wasser und die Kalk-Rost-Schutzschicht. Das Gas- und Wasserfach 74, 1931, S. 1.
- (4) Ernst, L.: A Karsztvízekek telitettéséről. Karszt és Barlangkutató 1, 1961, S. 21.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Die Höhle](#)

Jahr/Year: 1964

Band/Volume: [015](#)

Autor(en)/Author(s): Ernst Lajos

Artikel/Article: [Zur Frage der Mischungskorrosion 71-75](#)