Entwicklung von Karstphänomenen. B. SMYK und M. DRZAL geben in ihrem Aufsatz einen Bericht über mikrobiologische Untersuchungen in Polen, Jugoslawien, der Schweiz und der Tschechoslowakei. Von den auf der Oberfläche wie auch im Innern von Kalksteinen lebenden Organismen sind zahlreiche in der Lage, Kalkstein zu zersetzen und zu lösen.

An zahlreichen Beispielen konnte die makroskopische Veränderung von Gesteinsoberflächen beobachtet und die Wirkung des Stickstoffmikroorganismus Arthrobacter sp.

gezeigt werden.

Angesichts der Tatsache, daß die biologische Aktivität mit steigender Temperatur zunimmt, ergibt sich, daß der mikrobiologische Faktor beim Studium der Karstentwicklung in den verschiedenen Klimazonen berücksichtigt werden muß.

Zu dem von Cvijić in die Karstliteratur eingeführten Begriff der "Karsttäler" (Trockentäler, Blindtäler, Sacktäler) nimmt R. Roglić kritisch Stellung. Für den typischen, in Jugoslawien vorliegenden "Holokarst" hält Roglić im Einklang mit der späteren Auffassung von Cvijić und GRUND nur das durch einen allogenen Fluß geschaffene Cañon für möglich, während Übergangsformen zum fluviatilen Relief an Gebiete gebunden sind, die partiell aus nicht durchlässigen Gesteinen aufgebaut sind. Für diese Gebiete schlägt Roglić die Bezeichnung "Fluviokarst" (an Stelle von "Merokarst" oder "Halbkarst") vor. Über das gut ausgebildete Trockentalsystem in den karbonischen Kalken des Peakdistriktes (England) berichtet GORDON T. WAR-WICK. Ausgehend von inzwischen entfernten undurchlässigen Deckschichten des Namur hat beim Einschneiden in den Kalkkomplex eine zunehmende Ausschaltung der Nebenflüsse stattgefunden, wodurch es zur Ausbildung charakteristischer "hängender Trockentäler" gekommen ist. Die ersten Eintiefungsphasen fallen in das Praepleistozän. Die Eiszeit hat nur geringe Wirkung hinterlassen, sie ist jedenfalls nicht die Ursache für die Ausbildung der Trocken-

N. A. GWOZDECKIJ macht in seinem Beitrag auf den Unterschied zu dem mit allogenem Material, d. h. mit marinen, glazialen oder fluviatilen Sedimenten bedeckten Karst, und dem nur von einer autochthonen Bodendecke und Vegetation bedeckten Karst aufmerksam.

Da beide Formen in der UdSSR weite Verbreitung besitzen, verdient dieser Hinweis Beachtung in der Karstliteratur.

Sehr willkommen ist eine systematische Zusammenstellung aller fossilen und rezenten Karstvorkommen in Ostmitteleuropa (dem heutigen Polen) durch S. GILEWSKA. Die Autorin unterscheidet auf Grund der polnischen Untersuchungen vier Perioden der Verkarstung: eine permotriadische, eine von der oberen Trias bis zum unteren Jura, eine unterkretazische und eine tertiäre einschließlich pleisto-

zäne Phase besonders aktiver Karstentwicklung. Das Optimum der Karstentwicklung scheint in den Tertiärperioden mit tropischem oder subtropischem Klima zu liegen. Aus dieser Zeit sind z. B. im Krakauer Hochland schöne "Kegelkarst"-Szenerien erhalten.

Mit ähnlichen fossilen Formen im ungarischen Mittelgebirge und zugleich mit der durch die Karstphänomene weitgehend beeinflußten Genese der dortigen Bauxitlager beschäftigt sich P. Z. SZABÓ. Die typischen fossilen (kretazischen) Kegelkarstformen sind an die reinen Kalke der Trias und des Jura gebunden, während die unreinen eozänen und jüngeren Kalke keine derartigen Formen aufweisen. Die Bauxite sind aus eingeschwemmtem kaolinitischem Verwitterungsmaterial im Kontakt mit dem Kalk durch Entsilifizierung entstanden, wobei das Siliziumgel durch die unterirdische Karstdrainage abgeführt wurde.

J. ZÖTL versucht in seinem Beitrag gewisse Großformen in den Ostalpen aus ehemaligen Karstformen bzw. aus einer ehemaligen unterirdischen Entwässerung zu erklären. Solche möglicherweise auch unter dem Begriff der "Paläokarstformen" einzureihenden Großformen sind in der Steiermark deutlicher erhalten als in den nördlichen Kalkalpen.

Der Beitrag von DARIO CROCE endlich behandelt rezente bis subrezente Karstformen eines heute periglazialen Verhältnissen unterworfenen Dolomit-Plateaus. Die wenig tiefen, meist schlotartigen, oft an die Kreuzung von Diaklasen gebundenen Karsthohlformen sind der vereinigten Wirkung kryonivaler, mechanischer und karstkorrosiver

Vorgänge zuzuschreiben.

Als Chairman der Karstkommission möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Meckelein in Stuttgart und seinen Helfern herzlichst für die gewährte Gastfreundschaft und Unterstützung bei der Durchführung des Symposiums danken. Ebenso danke ich den deutschen Teilnehmern, die quasi als Gastgeber wegen der notwendigen Raumbeschränkung darauf verzichtet haben, ihre vornehmlich auf die anschließende Exkursion ausgerichteten Beiträge in diesem Report zu veröffentlichen.

Es sind dies:

- H. BINDER: Die Entwicklung des Lonetales [Schwäbische Alb] zum Trockental;
- K. HASEROTH: Die holozänen, pleistozänen und tertiären Anteile bei Karstformen der Nördlichen Kalkalpen;
- G. HÖHL: Zur Frage der Reliktlandschaft des Karstes in der nördlichen Fränkischen Alb;
- K. Schädel: Landschaftsformen der Schwäbischen Alb und korrelate Sedimente.

Ich bitte außerdem um Verständnis, wenn aus dem gleichen Grunde die Diskussionsbemerkungen nicht in diese Report aufgenommen worden sind.

MISCHUNGSKORROSION – EIN BEITRAG ZUM VERKARSTUNGSPROBLEM

Mit 2 Bildern, 8 Tabellen und 3 Abbildungen

Alfred Bögli

Das verbindende und kennzeichnende Merkmal der Karstlandschaft ist die unterirdische Entwässerung. Im reifen Karst wird alles Niederschlagswasser durch sie aufgenommen. Je nach deren Ausmaß hebt sich der Karstwasserspiegel, der wohl besser als piezometrische Oberfläche zu bezeichnen wäre. Der tiefste Stand muß mit dem

Begriffe permanenter Karstwasserspiegel gleichgesetzt werden. Nach angloamerikanischer und romanischer Nomenklatur heißt der darunter liegende Raum phreatisch, der darüber liegende vados, wobei dieses Wort nicht im Sinne von Suess gebraucht wird. Die Aufteilung in diese beiden Räume eignet sich für die Karsthydrographie be-

sonders gut. Mit hochphreatisch werden jene Anteile bezeichnet, in denen noch größere Fließgeschwindigkeiten auftreten können, während im tiefphreatischen Bereiche nur äußerst langsame

Wasserbewegungen vorkommen. Da die unterirdische Entwässerung eine Folge der Gesteinslöslichkeit ist, so ist eine umfassende Kenntnis der Lösungsvorgänge eine unbedingte Voraussetzung zum Verständnis der Entstehung

der unterirdischen Hohlräume.

84

1. Die konventionellen Ansichten über Kalklösung und ihre Konsequenzen*)

Urhohlräume im Sinne von Otto Lehmann sind nur selten die Ursache der Höhlenbildung. Unterirdische Gerinne entwickeln sich fast alle durch Korrosion aus kapillaren bis knapp überkapillaren Fugen, seien es nun Schichtfugen oder Klüfte. In Karbonatgesteinen ist die Korrosion kein physikalischer Lösungsvorgang, sondern eine chemische Reaktion, die durch die bekannte Sammelgleichung dargestellt wird:

 $CaCO_3 + \bar{H}_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca^{-} + 2 (HCO_3)'$ Die konsequente Anwendung der Lösungsgleichung gibt einen tiefen Einblick in das Geschehen bei der Verkarstung. Es ist aus ihr ersichtlich, daß prinzipiell kein Karbonat gelöst werden kann, wenn nicht gleichzeitig CO₂ zugeführt wird. Es gibt unter der Bedingung, daß sich das Wasser im CaCO₃/CO₂-Gleichgewicht befindet, drei Mög-

lichkeiten:

- 1. Die CO₂-Konzentration im Wasser entspricht dem CO2-Gehalt der Luft. Die CO2-Konzentration ist somit konstant, und es wird weder Kalk aufgelöst noch ausgeschieden.
- 2. Die CO₂-Konzentration im Wasser entspricht nicht dem CO2-Gehalt der Luft. Ist sie zu klein, so wird CO2 aufgenommen und damit Kalk gelöst bis zum Erreichen des Gleichgewichtes. Ist sie zu groß, so wird CO₂ an die Luft abgegeben und Kalk ausgeschieden.
- 3. Im geschlossenen Stoffsystem, in Räumen also, in denen das Wasser keine freie Oberfläche besitzt, gibt es keine CO2-Zufuhr von außen, somit auch keine Kalklös u n g. Das gilt für alle wassererfüllten Hohlräume im Kalk, zum Beispiel in Druckgerinnen und in der phreatischen Zone. Diese Tatsache ist deshalb bedeutungsvoll, weil die Erweiterung der engen primären Klüfte nur korrosiv erfolgt, und diese wegen des geringen Querschnittes entweder wassererfüllt sind und daher ein geschlossenes System enthalten, oder wasserfrei bzw. feucht. Es gibt in beiden Fällen keine Korrosion.

Die ergiebigste Quelle für CO2 ist die Luft, sei es als freie Atmosphäre, sei es als Höhlenluft oder als Bodenluft. Der Kalkgehalt des Wassers von ungefähr 80 mg/Liter — der Wert schwankt etwas nach Temperatur und Luftdruck — entspricht dem CO₂-Gleichgewicht mit der freien Atmosphäre. In Höhlen konnten bisher in Kolken mit lang gelagertem Wasser häufig Kalkgehalte von 90 bis 100 mg im Liter festgestellt werden, was auf einen leicht erhöhten CO,-Gehalt der Höhlenluft hinweist. Wasser mit einem geringeren Kalkgehalt nimmt CO, auf und kann daher korrodieren. Bis zum Erreichen des Gleichgewichtes vergehen bei Temperaturen über 20°C mehrere Stunden, bei weniger als 5° C mehrere Tage.

Bei Druckfließen und im phreatischen Bereiche, somit beim Fehlen einer freien Oberfläche, fällt eine Korrosion mit Hilfe von Luft-CO, dahin, da das Wasser mit dem begrenzenden Kalkstein ein geschlossenes Stoffsystem bildet. Bei eingeschwemmtem Humus kann sich jedoch durch Oxydation biogenes CO2 bilden, das Kalk aufzulösen vermag. Dabei spielen Mikroorganismen eine bedeutende Rolle. Inwiefern anaerobe Bakterien und Pilze dabei mitwirken ist noch nicht untersucht worden. Die Korrosion mit biogenem CO₂, das im Wasser selbst entstanden ist, setzt erweiterte Fugen voraus, die imstande sind, Humussubstanzen und Sauerstoff in genügender Menge zu transportieren. Primärfugen sind wegen ihres geringen Querschnittes davon ausgeschlossen.

Bei Atmosphärendruck und 0°C sind 14 mg Sauerstoff im Liter Wasser gelöst. Daraus entsteht durch Oxydation organischer Substanzen so viel CO₂, daß damit 43,6 mg Kalk gelöst werden können, das "zugehörige CO2" (CO2 eq.) nicht mitgerechnet. Die Oxydation verläuft bei tiefen Temperaturen sehr langsam und spielt in kalten Klimaten nur eine geringe Rolle. Im Hölloch (Muotatal) enthalten pleistozäne Höhlenlehme bis zu 1,3% Humus bei einem aktuellen Jahresmittel der Temperatur von 5¹/₂° C. Dagegen ist in den Tropen mit einer schnellen Oxydation und mit einer bedeutenden Kalklösung durch biogenes CO₂, das im Wasser entstanden ist, zu rechnen.

CO₂ kann auch im Wasser gelöst ins Erdinnere verfrachtet werden, sog. kalkaggressives Wasser. In engen Spalten und kapillaren Fugen sind die transportierten Wassermengen und die Fließgeschwindigkeiten so klein, daß schon nach wenigen Zentimetern das CO2 durch Kalklösung aufgebraucht ist. Flüsse und Bäche können jedoch kalkaggressives Wasser weit ins Berginnere, zum Teil bis in den phreatischen Bereich bringen. Das setzt aber eine bereits erfolgte Erweiterung der Primärfugen voraus.

^{*)} Vgl. A. Bögli, Kalklösung und Karrenbildung, Zeitschr. f. Geomorphologie, Suppl. Bd. 2, 1960.

Diese Zusammenstellung zeigt deutlich, daß die korrosive Erweiterung der Primärfugen und engen Spalten zu unterirdischen Gerinnen sehr problematisch ist und aus der obigen Reaktionsgleichung nicht erklärt werden kann. Das wurde bisher ganz übersehen. Auch die korrosive Erweiterung schon bestehender Gerinne ist bei Druckfließen nur in beschränktem Ausmaße und nur unter engen, klar umrissenen Bedingungen möglich. Im phreatischen Bereiche gilt zusätzlich die Einschränkung, daß Korrosionsmöglichkeiten nur hochphreatisch und nur in stark erweiterten Gerinnen mit merklicher Fließgeschwindigkeit gegeben sind. Die tiefphreatische Zone ist von dieser Korrosion ganz ausgeschlossen. Es ist jedoch eine unbestreitbare Tatsache, daß im phreatischen Bereiche zahlreiche Höhlen existieren, die zumeist aus kapillaren Fugen entstanden sind. Von ihnen ist nur ein kleiner Teil durch tektonische Senkung erklärbar, wobei in der vadosen Zone entstandene Höhlengänge unter den aktuellen Karstwasserspiegel gesenkt wurden. Gelegentlich können Gänge auch durch Aufschotterung im Vorfluter nachträglich unter Wasser geraten sein. Mit diesen beiden Möglichkeiten ist aber nur ein kleiner Teil der phreatischen Höhlen erklärbar.

Wir müssen extrem formuliert feststellen, daß die Entstehung der meisten Karsthöhlen in Karbonatgesteinen auf Grund der bisherigen Kenntnisse nicht erklärbar ist.

Am Symposium für Höhlenentwicklung in Chicago stellte W. G. Moore als Ergebnis fest, daß die Korrosionsfähigkeit des Wassers im phreatischen Raume auf die Oxydation sulfidischer Mineralien zu Schwefelsäure zurückzuführen sei. Es sei jedoch festgestellt, daß es in Europa in mesozoischen Kalken und den darüber liegenden Schichten kaum so viele Sulfide gibt, daß daraus große phreatische Hohlräume erklärbar wären. Außerdem müßte ein großes Vielfaches des so entstandenen Höhlenraumes an sulfidhaltigem Gestein zersetzt worden sein, um die nötigen Säuren zu erzeugen. Die Oxydation von Sulfiden führt nur unter besonderen lokalen Bedingungen zu einem Ergebnis und beschränkt sich wegen der Notwendigkeit der Sauerstoffzufuhr normalerweise auf den vadosen und den hochphreatischen Raum. Die Lösung des Problems der Höhlenbildung durch Korrosion muß daher auf anderem Wege gesucht werden.

2. Die Gleichgewichtskurve von CaCO3 und CO2

Die quantitativen Beziehungen im Gleichgewicht zwischen gelöstem Kalk und "zugehörigem Kohlendioxid" (CO₂ eq.) können auf Grund der Tillmansschen Werte in einer Kurve dargestellt

werden. Sie läßt graphisch erkennen, ob ein Wasser von bestimmtem Kalk- und CO₂-Gehalt aggressiv oder kalkausscheidend ist (vgl. Diagramm 1).

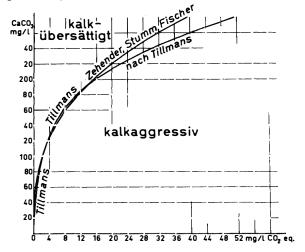


Diagramm 1: Kurven des zugehörigen CO₂ (CO₃ eq.) nach TILLMANS sowie nach ZEHENDER, STURM und FISCHER

Gewisse Unstimmigkeiten ergaben die Notwendigkeit einer mathematischen Überprüfung der Werte von Tillmans. Die Analyse zeigte Diskontinuitäten auf, obschon die Gleichgewichtsbedingungen keine solchen zulassen. Sie entstanden, weil eine größere Zahl von Werten durch lineare Interpolation gewonnen wurde. Die Abweichungen von einer kontinuierlichen Kurve sind aber nicht bedeutend.

An der EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz) war aufgefallen, daß bei einem Kalkgehalt von mehr als 200 mg im Liter die Tillmansschen Werte für das CO₂ eq. merklich zu hoch sind. Zehender, Stumm und Fischer erarbeiteten theoretisch eine Gleichung, die gut mit den Meßwerten der EAWAG übereinstimmt. Auf reine Kalziumkarbonatwässer umgestellt zeigt sie das folgende Bild:

$$\frac{K}{f}$$
 · $H^3 = CO_2$ eq. mg/L.

K ist eine temperaturabhängige Konstante, f ein von der Härte abhängiger Korrekturfaktor und H die Härte in französischen Härtegraden. Die Werte der beiden Autoren ergeben im wichtigen Bereiche bis zu 200 mg CaCO₃ im Liter Abweichungen von geringer Bedeutung. Darüber steigen die Tillmansschen Werte wesentlich höher an und übertreffen jene von Zehender, Stumm und Fischer bei 400 mg CaCO₃ um 37 %. Die Entscheidung, welche Werte allgemein besser sind, muß die Praxis fällen.

	TILLMANS	Zehender Stumm Fischer		TILLMANS	Zehender Stumm Fischer
CaCO ₃	CO ₂ eq.	CO ₂ eq.	CaCO ₃	CO ₂ eq.	CO ₂ eq.
10 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180	0 0,41 0,58 0,80 1,08 1,41 1,81 2,27 2,82 3,46 4,23 5,15 6,26 7,61 9,22 11,12	0 0,16 0,30 0,50 0,80 1,14 1,60 2,14 2,80 3,59 4,50 5,54 6,73 8,08 9,60 11,28	190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 340 360 380 400	13,38 15,97 18,92 22,29 26,07 30,27 34,91 39,99 45,47 51,30 57,49 64,0 77,9 93,0 109,4 126,9 145,9	13,14 15,19 17,44 19,98 22,55 25,41 28,52 31,87 35,43 39,27 43,30 47,7 57,2 67,8 79,6 92,5 106,8

3. Die Mischungskorrosion

86

Auf der konkaven Seite der Gleichgewichtskurve liegt das Feld der kalkaggressiven, auf der konvexen jenes der kalkübersättigten Wässer. Mischt man zwei verschiedene im Gleichgewicht befindliche Wässer W₁ und W₂, so liegen ihre Mischungen auf einer Mischungsgeraden. Sie durchschneidet den Raum der kalkaggressiven Wässer. W₁ enthalte zum Beispiel 73,9 mg CaCO₃ mit 1,2 mg CO₂eq. im Liter, W₂ 272,7 mg Kalk und 47,0 mg CO₂eq. Die Mischung 1:1 ergibt 173,3 mg CaCO₃ und 24,1 mg CO₂ im Liter. Die 173,3 mg

Kalk benötigen aber nur 9,9 mg CO₂eq., der Rest von 14,2 mg CO₂ wird frei und macht das Wasser kalkaggressiv. Dieses CO₂ löst einerseits Kalk auf und wird andererseits für das zusätzlich notwendige CO₂eq. verwandt. Durch Näherungsrechnung wird die zusätzlich lösbare Kalkmenge mit 21,6 mg bestimmt.

Die Näherungsrechnung ist mühsam, besonders in jenen Fällen, wo das Teilungsverhältnis von einem einfachen Bruch abweicht. Die Verwendung einer Graphik ist für nahezu alle Fälle genügend genau. Auf der Gleichgewichtskurve bestimmt man zuerst die Lage von W₁ und W₂. Die Verbindung beider Punkte ist die Mischungsgerade (vgl. Diagramm 2).

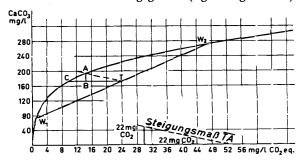


Diagramm 2: Bestimmung des Ausmaßes der Mischungskorrosion (Erläut. s. Text)

Das Mischungsverhältnis ist gegeben durch den Teilpunkt T. Die Waagerechte durch diesen Punkt schneidet die Kurve bei C, wo man die Werte für den Kalkgehalt und CO₂eq. der Mischung findet. Der Abstand TC gibt die Menge des frei werdenden CO₂ an. Davon wird der Anteil BC für das

Tabelle 2 Zusätzlich lösbare Kalkmengen nach den abgeänderten Tillmansschen Werten (17° C)

Ausgangskon	zentrationen	Mischungsverhältnis T und die zusätzlich lösbare Kalkmenge in mg/L.				ich lösbare		
W 1	W ₂	9:1	3:1	1:1	1:3	1:9	1	imum
mg/L.	mg/L.	/.1	J.1	1.1	1.3	1.,	$^{0}/_{0}$ W ₂	CaCO ₃
11,5	125,0	0,6	1,1	1,8	1,2	0,75	56 º/o	1,8
11,5	221,6	4,5	10,1	15,9	12,9	6,0	55 º/o	16,2
11,5	329,6	17,2	38,8	50,1	29,1	12,6	43 %	52,0
73,9	125,0	0,2	0,3	0,5	0,4	0,2	52 %	0,5
73,9	221,6	3,3	7,5	10,5	7,7	3,7	53 0/0	10,6
73,9	329,6	14,9	30,2	33,7	20,4	8,9	40 º/o	35,5
125,0	170,5	0,4	0,6	1,0	0,6	0,3	56 º/o	1,0
125,0	272,7	5,5	11,0	13,3	8,8	3,9	44 0/0	13,5
125,0	358,0	14,0	25,7	26,3	16,1	7,0	38 %	28,8
170,5	272,7	2,7	5,4	6,6	4,3	1,9	44 %	6,7
170,5	301,4	4,3	8,5	9,6	6,1	2.7	40 %	10,0
170,5	358,0	8,6	15,5	16,1	10,2	2,7 4,5	37 0/0	17,5
272,7	358,0	1,0	2,1	2,6	1,9	0,8	ca. 45 ⁰ / ₀	ca. 2,7

CO₂eq., der Anteil BT für die zusätzliche Kalklösung verwendet. Das bedeutet aber, daß die CO₂-Menge BT gleich jener von BA sein muß. Die Menge in der Strecke BA läßt sich aus dem Molekulargewicht berechnen. In 100 mg CaCO₃ sind 44 mg CO₂ gebunden. Im Diagramm wird graphisch das Steigungsmaß von TA bestimmt und damit die Richtung festgelegt. Sie gilt für beliebige Mischungen und beliebige Mischungsverhältnisse. AB ist die zusätzlich lösbare Kalkmenge.

Die Tabellen 2 und 3 geben einen Überblick über die beim Mischen von zwei verschieden kalkhaltigen Wässern zusätzlich lösbaren Kalkmengen im Liter. Es sind für die Tabelle 2 die Konzentrationen zwischen 11,5 und 358 mg CaCO₃, für die Tabelle 3 jene zwischen 10 und 400 mg CaCO₃ im Liter ausgewählt worden. Der unterste Wert entspricht einer Kalklösung bei Abwesenheit von CO₂, der oberste einem sehr harten Wasser aus humusreicher, kalkhaltiger Moräne bei einem Temperaturmittel zwischen 18 und 21°C (Juli).

Tabelle 3

Zusätzlich lösbare Kalkmengen nach der Gleichung von
Zehender, Stumm und Fischer (17° C)

					` ,	
Wı	W2	9:1	3:1	1:1	1:3	1:9
10	120	0,8	1,7	2,5	2,1	1,0
10	240	5,5	11,9	16,0	11,6	5,4
10	320	12,1	25,6	31,7	21,7	9,4
10	400	22,3	44,9	51,5	33,3	14,7
80 80 80	120 240 320 400	0,2 3,4 8,5 16,6	0,3 6,8 17,0 31,9	0,5 8,8 20,6 36,5	0,3 6,3 14,1 23,7	0,2 3,0 6,4 11,4
120	180	0,5	1,0	1,3	0,9	0,3
120	240	2,0	4,0	5,2	3,8	2,0
120	320	6,2	12,2	15,0	10,1	4,6
120	400	13,0	34,6	28,4	17,8	8,4
180	240	0,5	1,0	1,1	1,1	0,6
180	320	3,0	6,0	7,4	5,2	2,4
180	400	7,9	15,1	17,7	11,7	5,5
240	320	0,9	1,9	2,5	1,7	0,7
240	400	3,9	7,7	9,3	2,8	1,2
320	400	0,9	1,8	2,3	1,7	0,8

Beide Tabellen zeigen, daß auch stark kalkhaltiges Wasser beim Mischen noch merklich aggressiv wird. Außerdem tritt die paradox erscheinende Tatsache deutlich hervor, daß bei gleichbleibender Konzentration der einen Komponente, um so mehr Kalk gelöst wird, je kalkreicher die andere ist.

Die Bedeutung der Mischungskorrosion, wie diese Lösungsform in Zukunft genannt sein soll, ist ganz allgemein für Karstfragen von großer Bedeutung, vor allem für die Höhlenbildung. Wasser kann durch Mischungskorrosion in beliebigen Tiefen Hohlräume jeder Größe hervorrufen. Sie wirkt nicht nur bei Druckfließen, sondern auch im Gravitationsgerinne, also bei freier Oberfläche.

Es ist für die Karsthydrographie kennzeichnend daß unterirdische Gerinne trotz teilweise großer Annäherung selbständig verlaufen können und daher verschieden konzentriert sind. Hierzu zwei Beispiele.

Aus einer Moräne sickere hartes Wasser mit 272,7 mg CaCO₃ im Liter in zwei Klüfte. In der einen gehe es in Druckfließen über. Es bewegt sich somit im geschlossenen System und ändert die Konzentration nicht. In der andern besitze es stellenweise eine freie Oberfläche und vermag CO₂ an die Luft abzugeben. Dabei wird Kalk ausgeschieden. Der Gehalt kann sich bis auf 125 mg/L. senken, sofern genügend Zeit dafür zur Verfügung steht. Irgendwo mische sich dieses Wasser mit dem andern im Verhältnis 1:1. Jeder Liter löst nun 13,3 mg Kalk auf durch Mischungskorrosion. Dadurch können beträchtliche Hohlräume ohne große Verbindungen mit anderen Höhlenteilen oder mit der Oberfläche entstehen. Das unvermittelte Auftreten großer, hydrisch geformter Hohlräume sogar im tiefphreatischen Bereiche ist dadurch einwandfrei erklärbar.

Im zweiten Falle fließe Wasser mit höherem Kalkgehalt in die Tiefe. Bei Gewittern verringert sich der Gehalt schlagartig, hie und da bis unter den Gleichgewichtszustand mit dem Luft-CO₂, also auf weniger als 80 mg CaCO₃/Liter. In Gängen und großen Klüften strömt das Wasser in der Stunde viele hundert Meter weit ins Berginnere. Die kleinen Gerinne brauchen hierzu Tage. Daher wird überall, wo Wasser auf Wasser trifft, die Konzentrationsdifferenz, die Voraussetzung der Mischungskorrosion, zu beobachten sein.

Die Tatsache, daß auch Wässer von sehr hohem Kalkgehalt beim Mischen korrosiv werden, ist für die Entwicklung des Karstes von größter Bedeutung. Das erklärt das Paradoxon, daß im grünen Karst, wo alles Wasser erfahrungsgemäß im Verhältnis zur Luft an Kalk stark übersättigt ist, Höhlen angetroffen werden. Diese Höhlen sind in ihrem korrosiven Anteil wesentlich das Ergebnis der Mischungskorrosion. Wo bewachsene und teilweise nackte Oberflächen nebeneinander vorkommen, sind die Bildungsbedingungen für Höhlen besonders günstig, da dann kalkarmes auf kalkreiches Wasser trifft. Große Höhlen treten besonders in solchen Regionen häufig auf: Hölloch (76 km vermessen), Eisriesenwelt (42 km), Aggteleker Höhle (22 km), Réseau de la Dent de Crolles (18 km) in Europa, Colossal Cave (59 km), Carlsbad Caverns (52 km), Mammouth Caves (50 km) in den USA. Es darf aber nicht übersehen werden, daß bei all diesen Höhlen ein beträchtlicher Anteil an Erosion mitspielt.

Die Mischungskorrosion ist ein wichtiger und integrierender Bestandteil der Korrosion in Karstgebieten. Sie umfaßt nahezu die gesamte Kalklösung in der phreatischen Zone und einen wesentlichen Teil in der vadosen.

4. Abkühlungskorrosion und thermische Mischungskorrosion

Mit Hilfe der Gleichung nach ZEHENDER, STUMM und FISCHER lassen sich zwei weitere Lösungs-

effekte zahlenmäßig fassen. Der eine ist die Abkühlungskorrosion, der andere die thermische Mischungskorrosion.

Mit abnehmender Temperatur sinkt das CO₂eq. Das Ausmaß ist derart, daß es nicht übersehen werden darf, wenn es auch bei den in der Natur vorkommenden Temperaturdifferenzen nicht groß ist, wie die Tabellen 4 und 5 zeigen.

Bei jeder Senkung der Temperatur wird etwas CO₂ frei, das zur zusätzlichen Kalklösung verwendet wird (s. Tab. 5).

Die Wirksamkeit der Abkühlungskorrosion beschränkt sich auf die oberen, meist vadosen Regionen. Die Abkühlungskorrosion ist vorwiegend in

Tabelle 4
CO2eq. inAbhängigkeit von der Temperatur bei konstantem CaCO3-Gehalt

CaCO3				CO2eq. ii	n mg/L.		<u></u>	
mg/L.	0° C	3° C	6° C	10° C	15° C	17° C	20° C	24° C
120	1,94	2,15	2,40	2,78	3,33	3,59	4,00	4,62
160	4,38	4,86	5,40	6,26	7,50	8,08	9,00	10,41
200	8,23	9,13	10,15	11,76	14,11	15,19	16,93	19,57
240	13,77	15,28	16,99	19,69	23,61	25,41	28,31	32,74
280	21,29	23,60	26,23	30,40	36,46	39,27	43,75	50,56

Tabelle 5

Zusätzlich lösbare Kalkmenge bei einer Abkühlung um (T₂-T₁)° C
(Die Werte sind Näherungswerte mit Berücksichtigung des CO₂eq.)

CaCO ₃		Zusät	zlich lösbare Ka	alkmengen bei o	einer Abkühlun	g von	
mg/L.	6°—0°	10°—6°	15°—10°	20°—15°	24°—20°	24°—15°	15°—6°
120	1,0	0,9	1,2	1,5	1,4	2,8	2,1
160	2,3	1,9	2,7	3,2	3,0	6,3	4,6
200	4,2	3,5	5,0	5,9	5,5	11,4	8,5
240	6,9	5,7	8,1	9,6	8,8	19,2	13,8
280	10,3	8,5	12,0	14,3	12,9	27,1	20,7

Zonen mit starken Tagesschwankungen oder mit gut ausgeprägten Jahreszeiten zu finden und wirkt in diesem Falle nur während der warmen Jahreszeit. Sobald die Außentemperatur den Jahresdurchschnitt unterschreitet, tritt sie nicht mehr auf, da die Temperatur je nach der Bodenart in 10 bis 25 m Tiefe dem Jahresmittel entspricht. Unter dieser thermischen Ruheschicht beginnt die Temperatur zu steigen (geothermische Tiefenstufe).

Im reifen Karst sind jedoch die Verhältnisse grundlegend anders. Die starke Luftzirkulation und das schnelle Eindringen des Wassers kühlen das Gestein, so daß die Temperatur über mehrere hundert Meter Tiefe nahezu konstant sein kann. Im Hölloch wurden überall im Winter um 6°C, im Sommer um 5°C gemessen, unabhängig von der Gesteinsüberlagerung, die zwischen 300 und 900 m ausmacht. Der Jahresdurchschnitt am Höllocheingang beträgt 71/2°C, über der Höhle zwi-

schen 4° und 1° C. Im Sommer kühlt sich das Gestein unter dem Einfluß des Schneeschmelzwassers ab, im Winter steigt die Temperatur wegen der Erdwärme um ca. 1° C.

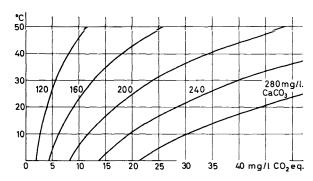


Diagramm 3: Abhängigkeit des CO₂ eq. von der Temperatur für ausgewählte Kalkgehalte

Die Abkühlungskorrosion dürfte in den Subtropen, mit Ausnahme der sommertrockenen Gebiete, am wirksamsten sein, da hier zu den jahreszeitlichen Schwankungen meist noch beträchtliche tägliche kommen. In polaren und subpolaren Gebieten ist dieser Korrosionstyp sehr wenig wirksam.

Im Vergleich mit der Mischungskorrosion ist die Abkühlungskorrosion bedeutend schwächer, da nur ein kleiner Anteil des Jahresniederschlages so hoch temperiert ist, daß im Erdinnern eine Abkühlung stattfinden kann.

Thermalwässer stellen einen besonderen Fall dar. Ihre Korrosionsfähigkeit kann sehr hoch sein. Es sei hier nur kurz auf die thermischen Wirkungen hingewiesen. Bei der Abkühlung werden große CO₂-Mengen frei, die vorher als CO₂eq. an das CaCO₃ gebunden waren. Die Tabellen 6 und 7 beweisen das deutlich.

Tabelle 6
CO₂eq. in Abhängigkeit von der Temperatur
bei konstantem CaCO₃-Gehalt

CaCO ₃		C	O₂eq. ir	n mg/L.		
mg/L.	0° C	10° C	20° C	30° C	40° C	50° C
120 160 200 240 280	1,94 4,38 8,23 13,8 21,3	2,78 6,26 11,76 19,7 30,4	4,00 9,00 16,39 28,3 43,8	5,60 12,63 23,74 39,7 61,4	8,06 18,17 34,17 57,2 88,3	11,49 25,91 48,71 81,5 125,9

Die Tabelle 7 zeigt deutlich, wie außerordentlich die frei werdenden CO₂-Mengen sind, die alles in den Schatten stellen, was sonst an CO₂ an der Erdoberfläche zur Verfügung steht, abgesehen von einigen Fällen besonders hoch konzentrierter Bodenluft.

Tabelle 7
CO₂-Menge, die beim Abkühlen eines Thermalwassers für die Kalklösung frei wird

CaCO ₃	Frei werdende CO2-Mengen in mg/L. bei einer Abkühlung von						
mg/L.	30°—20°	40°—20°	50°—20°	50°—10°			
120	1,60	4,06	7,49	8,71			
160	3,36	9,17	16,91	19,65			
200	7,35	17,78	32,32	37,05			
240	11,40	27,90	53,20	61,80			
280	17,60	44,50	82,10	95,50			

Von diesen CO_2 -Mengen werden besonders bei hohen Kalkgehalten bedeutende Anteile als CO_2 eq. durch den zusätzlich gelösten Kalk gebunden. Umrechnungsfaktor $CO_2 \rightarrow CaCO_3$: 2.274.

Mischt man zwei Wässer gleicher Konzentration aber verschiedener Temperatur, so ergibt sich ein Effekt, der als thermische Mischungskorrosion bezeichnet werden kann. Diese läßt sich graphisch nachweisen, da die Kurve des CaCO₃/CO₂-Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur ebenfalls gekrümmt ist. Nur läßt sich hier die zusätzlich lösbare Kalkmenge nicht graphisch erfassen, sondern muß berechnet werden.

Tabelle 8

Maximalwerte der bei der Mischung 1:1 zweier gleich konzentrierter Wässer mit den Temperaturen 0°C bzw. 24°C zusätzlich lösbarer Kalkmengen (die notwendige CO₂eq. wurde wegen des kleinen Ausmaßes der Kalklösung nicht abgezogen)

CaCO ₃ mg/L.:	120	160	200	240	280
zusätzlich gelöstes CaCO ₃ in mg/L.:	0,7	1,4	3,0	5,6	7,3

Die gewöhnliche Kalklösung unter Zufuhr von CO₂, die Mischungskorrosion, die thermische Mischungskorrosion und die Abkühlungskorrosion umfassen alle Möglichkeiten der Kalklösung unter Mitwirkung von CO₂. Damit ist der gesamte verkarstungsfähige Raum von den tiefsten Bereichen der phreatischen Zone bis zur Erdoberfläche in seinem Werden und in eine Ganzheit eingeordnet.

5. Leitformen der Mischungskorrosion

Leitformen weisen eindeutig auf eine einzige Entstehungsursache hin. Leitformen der Mischungskorrosion sind in Anbetracht der kurzen, seit dem Erkennen dieses Vorganges verflossenen Zeit noch wenig erforscht. Man kann jedoch mit einiger Sicherheit die in größerer Tiefe auftretenden hydrisch geformten Großräume mit kleinen Zugängen auf Mischungskorrosion zurückführen, sofern nicht Verbrüche dabei eine Rolle spielen. Solche Hohlräume enden in der Regel gegen die Wasserrichtung ziemlich unvermittelt und zeigen hier nicht selten nur kleine, nicht begehbare Fortsetzungen. In Richtung des Wassers nimmt der Querschnitt allmählich ab und geht in normale Ganggröße über. Diese Form ist leicht zu erklären, da die zufließenden Wassermengen am Zusammenfluß die größte Korrosionsfähigkeit aufweisen. Da aber das frei werdende CO₂ nur allmählich mit dem Kalk in Berührung kommt, besteht in der Fließrichtung eine abnehmende Aggressivität des Wassers. So wird der Hohlraumquerschnitt zum Abbild der Korrosionsfähigkeit des Wassers. Erfolgt die Vereinigung der verschiedenen Wasser auf Schichtflächen, so bilden sich Hallen. Erfolgt sie jedoch an der Kreuzung einer saigeren Kluft mit einer Schichtfläche, so entstehen Dome. In diesem Falle mündet ein Gang nicht selten mehr oder weniger hoch über dem Domboden ein, sofern dieser nicht durch Trümmer oder Einschwemmungen erhöht wurde.

Ellips en gänge sind eine weitere Leitform der Mischungskorrosion. Wasser zweier zuführen-

der Stränge vermischt sich nicht sofort zur Gänze. Der Mischungsvorgang braucht Zeit, um so mehr, je langsamer und je weniger turbulent das Wasser dahinfließt. An oberirdischen Gerinnen läßt sich die allmähliche Vermischung gelegentlich über Kilometer verfolgen. Wenn unterirdisch auch nicht mit solchen Strecken gerechnet werden kann, so sind doch Mischungslängen bis zu mehreren hundert Metern durchaus möglich und auf Grund der Formen auch nachweisbar. Außerdem wird das entstehende aggressive Kohlendioxid nicht sofort verbraucht, sondern nur an den Berührungsstellen des Höhlenwassers mit der Kalkoberfläche; das verlängert den Wirkungsbereich wesentlich, besonders bei großen Querschnitten.

Das durch die Mischung aggressiv gewordene Wasser erweitert die Schicht- und Kluftfugen zu langgezogenen Hohlräumen (Gängen) mit elliptischem — nach einer weniger gebräuchlichen, doch formenmäßig besser entsprechenden Bezeichnung, linsenförmigem — Querschnitt. Die langsame Durchmischung läßt solche Gänge über weite Strecken anhalten, besonders dann, wenn neue Zuflüsse auftreten. Ellipsengänge konnten im Hölloch (Muotatal) über viele hundert Meter verfolgt werden.

Fließt den Ellipsengängen auf der erzeugenden Fuge seitlich Wasser zu, so bildet sich an der Zuflußstelle durch Mischungskorrosion eine Nische (s. auch Sackgang, Typ 2). Dadurch entsteht der Girlandenseitg geschwungen ist, während die andere, von der kein Wasser zufließt, einigermaßen geradlinig verläuft. Die einsickernde Wassermenge ist gering, gemessen an jener, die den Gang erfüllt. Deshalb ist auch die Girlandenseite merklich niedriger als der übrige Gangquerschnitt. Sie ist eine dem Ellipsenquerschnitt seitlich angeschlossene Erweiterung.

Der Sackgang folgt einer Schichtfuge oder Kluft aufwärts und endet sackartig dort, wo das Wasser zufließt. Im Hölloch im Muotatal (Schweiz) sind neben mehreren Übergängen drei typische Fälle bekanntgeworden. Der Fall, daß zwei Gerinne mit verschiedenem Kalkgehalt nahezu parallel, doch unabhängig voneinander verlaufen, dürfte eher selten sein. Von der Vermischungsstelle aus greift die Mischungskorrosion allmählich dem zufließenden Wasser entgegen. Je nach Wassermenge, Fließgeschwindigkeit und Turbulenz erfolgt die Vermischung mehr oder weniger schnell und gründlich, so daß die Korrosion noch weit in der Richtung des fließenden Wasser wirken kann. Der Gang endet oben in einer runden Apsis und weist einen elliptischen Querschnitt von 1 auf 2 m auf. Er liegt heute 300 m über dem Karstwasserspiegel, gehört aber einer frühpleistozänen Ganggeneration

an, zu welcher Zeit diese Region vermutlich noch in der phreatischen Zone lag.

Der zweite Typ findet sich im Siebenpfeilerstollen. Auf einer Schichtfläche fließen zwei Gerinne in mehreren Adern aufeinander zu. Am Treffpunkt entstand durch Mischungskorrosion eine niedere Halle, von der sich ein Gang in schönem Ellipsenprofil abwärts zieht. Von der Halle aus wuchs aber der Hohlraum auch den einzelnen Zuflüssen entgegen und erzeugte Ausbuchtungen, zwischen denen einzelne Pfeiler stehen blieben. Obgleich der Stollen über dem Hochwasserspiegel liegt, füllt er sich heute noch alljährlich mit Wasser.

Der dritte Typ liegt nur wenige Meter über dem permanenten Karstwasserspiegel und nahezu 100 m unter dem Hochwasserstand. Er ist ein kurzer Sackgang im Rabengang unweit des Anubissees. Aus einer Schichtfuge fließt ein kleiner Bach. Der Hauptgang steht alljährlich während etwa 100 Tage unter Wasser, da er ein Teil des großen Hochwasserlaufes ist. Sein Wasser weist in dieser Zeit um 80 mg Kalk im Liter auf, während der Seitenbach auf etwa 120 kommt. Bei großem Hochwasser fließen sekundlich mindestens 10 000 Liter durch den Rabengang, während der Seitenbach nur deren 10 liefert. Durch Turbulenz dringt das Wasser vom Hauptgang her aufwärts in den Sackgang ein und vermischt sich mit dem Bachwasser. Pro Überschwemmungstag werden etwa 170 cm³ weggelöst, oder umgerechnet auf die Postglazialzeit 170 m³ Fels, wenn man die jährliche Überschwemmungszeit auf 100 Tage ansetzt. Das entspricht einigermaßen der Größenordnung des Rauminhaltes dieses Ganges.

Eine weitere Leitform ist der Korrosionskolk, der besonders häufig als Deckenkolk in Erscheinung tritt (vgl. Bild 1 u. 2). Wo eine wasserführende Kluft einen Gang quert, kommt es bei dessen vollständiger Wasserfüllung zur Mischungskorrosion. Bei langsamer Wasserbewegung wird der Bereich um die Austrittsstelle korrodiert, glokkenförmig erweitert und vertieft. Je nach der Form des Wasseraustrittes sind die Querschnitte rund bis elliptisch. Wasserwirbel beeinflussen die Form und erzeugen gelegentlich schneckenförmige Windungen. Es entstehen Gebilde, die den Erosionskolken der Gangsohle gleichen, da ihnen dieselben hydromechanischen Gesetze zugrunde liegen. Das Wasser aus der Kluft ist im allgemeinen höher konzentriert als das Gangwasser. Darum kann das gleiche Wasser zur Hochwasserzeit infolge Mischungskorrosion den Kalk angreifen, beim Trockenfallen des Ganges aber Sinter ausscheiden. Beide Wirkungen, die Kolkbildung durch Mischungskorrosion wie die Sinterausscheidung, sind um so ausgeprägter, je höher der Kalkgehalt

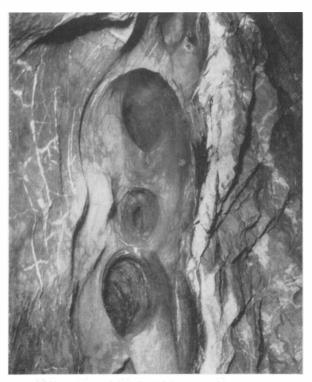


Bild 1: Schräge Decke im Titanengang beim Biwak I, Hölloch (Muotatal). Das kalkreichere Wasser der Kluft tritt an mehreren Stellen in den wassererfüllten Hauptgang aus und erzeugt durch

len in den wassererfüllten Hauptgang aus und erzeugt durch Mischungskorrosion eine Reihe von Korrosionskolken, die nach außen miteinander verschmelzen. (Foto Bögli)

des Kluftwassers ansteigt. Dieses Nebeneinander macht viele unerklärliche Vorkommen von Deckenkolken mit Sintergehalt unserem Verständnis zugänglich.

Korrosionskolke können sich überall bilden, wo anders konzentriertes Wasser zufließt, in der phreatischen Zone ebensogut wie im Hochwasserbereiche oder in hochgelegenen Gängen mit dauernder oder temporärer Wasserfüllung.

Es gibt sicherlich noch weitere Leitformen der Mischungskorrosion, doch steht die Forschung erst in den Anfängen.

Zusammentassung

Der Schlüssel zum Verständnis der Korrosion von Karbonatgesteinen liegt einerseits in der bekannten Sammelgleichung

CaCO₃ + H₂O + CO₂ ≈ Ca + 2(HCO₃)' andererseits aber in der Tatsache, daß gelöstes Karbonat nur dann im Gleichgewicht ist, wenn eine bestimmte Menge von "zugehörigem CO₂" vorhanden ist. Die Beziehung zwischen diesen beiden



Bild 2: Decke im Titanengang hinter dem 1. Obelisken, Hölloch.

Die Reihe der Korrosionskolke ist während der Füllung des Hauptganges mit Wasser entstanden. Zur Zeit der Wasserlosigkeit schied das kalkreiche Kluftwasser jedoch Kalk aus. Diese Sinterschicht (graue Lage) wurde bei neuerlicher Wasserfüllung etwas korrodiert und beim endgültigen Trockenfallen des Ganges erneut mit einer Sinterschicht überzogen (hell, mit angehängten kleinen Stalaktiten).

folgt ungefähr dem Quadrate der Kalkkonzentration (französische Härte).

Die Sammelgleichung erklärt jene Korrosionen, bei denen auf irgendeinem Wege von außen her CO₂ ins Stoffsystem gelangen kann, somit alle Fälle mit freier Oberfläche oder mit CO2, das von außen her in das abgeschlossene Stoffsystem (Druckfließen) mitgebracht wird oder durch Oxydationsvorgänge an organischen Substanzen im Wasser selbst entsteht. Der Wirkungsbereich beschränkt sich auf die Gravitationsgerinne und in beschränktem Maße auf die Druckgerinne in der vadosen Zone und in den benachbarten Schichten des hochphreatischen Bereiches. Die Mischungskorrosion entsteht beim Vermischen zweier verschieden konzentrierter Wasser. Dadurch sind Hohlraumbildungen im ganzen Bereich verkarstungsfähiger Karbonatgesteine von der Oberfläche bis in tiefphreatische Zonen erklärbar. Davon zeugen als Leitformen isolierte, hydrisch geformte Hohlräume, Sackgänge und Korrosionskolke. Eine ähnliche, doch nur in geringem Maße wirksame Erscheinung ist die thermische Mi-

schungskorrosion, die beim Vermischen verschieden temperierter Wässer auftritt. Beim Abkühlen wird weiterhin CO2 frei, was zur Korrosion führt: Abkühlungskorrosion. Durch diese vier Korrosionsmöglichkeiten wird der ganze verkarstungsfähige Raum in Karbonatgesteinen in seinem Werden zu einer Ganzheit zusammengeschlossen.

Literatur

- BÖGLI, A.: Probleme der Karrenbildung. Geographica Helvetica, H. 3, 1951.
- -: Der Chemismus der Lösungsprozesse im Karst. Report of the Commission in Karst Phenomena, IGU, New York, 1956.
- -: Karsthydrographische Untersuchungen im Muotatal. Regio Basiliensis, Basel 1960.
- -: Kalklösung und Karrenbildung. Zeitschrift für Geomorphologie, Suppl. Bd. 2: Karstmorphologie, 1960 -: Das Hölloch im Muotatal. — Leben und Umwelt H. 19,
- -: Beitrag zur Entstehung von Karsthöhlen. Die Höhle, H. 3, Wien 1963.
- CORBEL, J.: Les Karst du NE de l'Europe. Inst. des étu-des rhodaniennes, Mémoires 12, Lyon 1957.
- -: Erosion en terrain calcaire. Annales de Géographie, H. 366.

- GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage. HALLIDAY, W. R.: Changing Concepts of Speleogenesis. Bulletin of the National Speleological Society, Vol. 22, 1960, USA.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen.
- LEHMANN, H.: Chemismus kubanischer Karstwasser. Briefl. Mitt.
- LEHMANN, O.: Hydrographie des Karstes. Enzykl. der
- Erdkunde, Wien 1932.

 MOORE, G. W.: Introduction to the Origin of Limestone Caves. — Bulletin of the National Speleological Society, Vol. 22, 1960. USA.
- OERTLI, H.: Karbonathärte von Karstgewässern. "Stalactite" 1953.
- Pia, J.: Theorien über die Löslichkeit des kohlensauren Kal-
- kes. Mitt. Geol. Ges. Wien, 1953. Schmassmann, H.: Theoretische Grundlagen der Bestimmung von agressiver Kohlensäure in natürlichen Gewässern. - Schweiz. Archiv f. angewandte Wissenschaft und Technik, Jg. 13—14, 1947.
- TILLMANS, J.: Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. – W. Knapp, Halle, 1932. Trombe, F.: Traité de Spéléologie. – Paris, 1952.
- WHITE, W. B.: Terminations of Passages in Appalachian Caves as Evidence for a Shallow Phreatic Origin. — Bulletin of the NSS, Vol. 22, 1960, USA.
- ZEHENDER-STUMM-FISCHER: Freie Kohlensäure und pH von Wasser. — Schweiz. Ver. von Gas- und Wasserfachmännern, H. 11, 1956.

SOME FACTORS IN THE ABSOLUTE DENUDATION OF LIMESTONE TERRAINS

With 1 photo and 6 figures

M. M. SWEETING

We are indebted to CORBEL for bringing our attention to the mean rates of erosion of limestone areas and particularly for stressing the variations dependent upon temperature differences (1). It is quite clear however that solution rates in limestones are dependent upon many factors, of which temperature is only one. Hence Corbel's figures though useful are not a true guide to the real rates of solution which may be occurring in a given area. This contribution seeks to point out some of the other factors.

If the rates for the mean, maximum and minimum rates of chemical erosion for various rivers are examined it will be seen that these figures are extremely variable.

Table (Figures supplied by I. Douglas, Ballioc College, Oxford [2]) Rates of chemical denudation m3/km2/year

River	Mean	Maximum	Minimum
Thames (Teddington)	104,0	288,0	12,87
Derwent (Matlock Bath)	197,4	65,92
Kentucky (U. S. A.)	63,75	297,0	3,44
Lee (Essex)	63,36	155,0	23,05
Kissimmee (Florida)	26,94	63,04	15,90

Such values are therefore probably only a rough guide to the range of intensity of chemical denudation. It is also difficult to be sure that the mean figures give a realistic picture of chemical denudation in a limestone area. There is therefore a need for the systematic observation and analysis of limestone waters and springs in order to isolate the factors which may be causing the variations. With this aim in mind a series of observations of springs and waters in many parts of the British Isles has been started. The preliminary results show that in a small region such as the British Isles, quite significant variations in solution rates may be observed.

In N. W. England, the area best known to the writer, the figures given for the Malham Tarn waters in fig. 1 are fairly typical for the limestone solubility of the springs and waters of the district. The calcium content in general varies inversely with the discharge. The average calcium content of waters varies from about 140-180 p. p. m. The figures when plotted on to the curves of TROMBE, show that the waters are more or less in equilibrium or only slightly aggressive (fig. 2). The values for a dry period and for the summer months