

# Korrosion von Kalk

Hans Stünzi

Unsere Landschaft wurde massgebend vom Wasser geformt, und zwar durch die Erosion, das heisst den mechanischen Abrieb durch Gletscher und Flüsse. Auch unsere unterirdische Welt verdanken wird dem Wasser, hier aber wirkt die Korrosion, die chemische Auflösung des Kalkgesteins. (Zum Kalk: siehe AGS-Info 2/92, Seiten 9-11)

<b>Wieviel Kalk löst sich in Wasser bei 10°C ?</b>	11 mg pro Liter
<b>Löst sich mehr Kalk im kohlenensäurehaltigen Regenwasser?</b>	nein
<b>Wieviel Kalk löst sich in einem Regenwasser-Tümpel ?</b>	62 mg pro Liter
<b>Dies gilt bei 10°. Wie ist es bei 0°C ?</b>	72 mg pro Liter
<b>Was ist der Kalkgehalt von Quellwasser ?</b>	bis 500 mg pro Liter
<b>Warum ist das soviel höher ?</b>	siehe Text
<b>Warum gibt es im Kalkgestein Höhlen und nicht Schluchten ?</b>	

Für das Verständnis der Vorgänge im System Kalk - Wasser - Luft braucht es eine kurze Einführung in die relevanten chemischen Gleichgewichte<sup>1)</sup>. Da dies in der Höhlenliteratur meistens oberflächlich, nicht nachvollziehbar, wenn nicht sogar fehlerhaft, gemacht wird, versuche ich hier eine knappe aber vollständige<sup>2)</sup> Übersicht zu präsentieren:

<b>Inhalt:</b>	1. Masseinheiten und Definitionen
	2. Die einzelnen Gleichgewichte
	3. Auflösung von Kalk in Anwesenheit von Kohlensäure
	4. Weitere Aspekte der Korrosion
	5. Diskussion der Mischungskorrosion
	Anhang: Grundlagen für die Rechnungen
	Nachtrag: Reaktionsgeschwindigkeiten

## Die Reaktionspartner

<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>Kalk</b> , Calcium-Karbonat
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Calcium-Ion</b> <i>im Wasser</i>
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Karbonat</b>
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>Bikarbonat</b>
<b>H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>Kohlensäure</b> <sup>3)</sup>
<b>H<sup>+</sup></b>	" <b>Säure</b> ", Wasserstoff-Ion <sup>4)</sup>
<b>OH<sup>-</sup></b>	" <b>Base</b> ", Hydroxyl-Ion
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>Kohlensäuregas</b> <i>in der Luft</i>

1) Dieser Artikel betrifft die Gleichgewichte, das heisst den Endzustand. Für die vollständige Beschreibung der Phänomene ist auch die Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeiten nötig (siehe Nachtrag).

2) Der Anhang mit allen Formeln ist nur für jene Leser gedacht, die die Rechnungen nachvollziehen wollen.

3) Die Formel **H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** (= CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) wird zur Unterscheidung des gelösten vom gasförmigem CO<sub>2</sub> verwendet.

4) H<sup>+</sup> wird auch als H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> geschrieben, was nicht richtiger ist und die Formeln eher umständlicher macht.

# 1.) Masseinheiten und Definitionen

<p><b>1 Mol</b> 1 mMol 1 μMol</p>	<p>= <math>6 \cdot 10^{23}</math> Teilchen 1 Mol Kalk = 100 g 1 milli-Mol = 0.001 Mol 1 mikro-Mol = 0.000'001 Mol</p>	<p><i>Da die Teilchen verschieden schwer sind, würden die Rechnungen in % oder ppm (mg/L) zu umständlich. μ = mikro = Millionstel</i></p>
<p><b>[X]</b>  <b>(X)</b>  <b>f</b></p>	<p><b>Konzentration</b> von X in Mol pro Liter oder mMol/L  <b>Aktivität</b> von X die "wirksame Konzentration" Aktivitätskoeffizient <math>(X^+) = f \cdot [X^+]</math>   <math>(X^{2+}) = f^4 \cdot [X^{2+}]</math></p>	<p><i>Kalklösungen: <b>10 μMol Ca<sup>2+</sup> / L</b> = <b>1 mg/L gelöster Kalk</b> Geladene Teilchen in realen Lösungen verhalten sich, wie wenn sie weniger konzentriert wären. Für Kalklösungen variiert f von 0.88 (viel gelöster Kalk) bis 0.98.</i></p>
<p><b>pH</b></p>	<p><b>Säuregrad: pH = -log(H<sup>+</sup>)</b>  <b>neutral:</b> pH = 7 (bei 24°C)  <b>sauer:</b> pH kleiner als 7 je tiefer das pH, desto saurer  <b>alkalisch:</b> pH grösser als 7</p>	<p><i>Karstwässer: pH 6.5 bis 8.5 je <math>10^{-7}</math> Mol/L H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> sauer = mehr H<sup>+</sup> als OH<sup>-</sup> Zitronensaft hat pH ca. 3 1 molare Salzsäure hat pH = 0 z.B. Waschmittel 1 molare Natronlauge hat pH ca. 14</i></p>
<p><b>[H]<sub>tot</sub></b></p>	<p><b>totale Säure-Konzentration</b> = <math>2 [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-]</math>  [H]<sub>tot</sub> ist 0, wenn Wasser ohne Luft zu Kalk gegeben wird. Wird Luft mit CO<sub>2</sub> zugelassen, ist [H]<sub>tot</sub> grösser als Null. (Die Lösung kann dann trotzdem alkalisch sein ! ) Wenn die Luftzufuhr abgeschnitten ist, bleibt [H]<sub>tot</sub> konstant.</p>	<p><i>Im natürlichen Kreislauf ist CO<sub>2</sub> das wichtigste saure Teilchen.</i></p>
<p><b>PCO<sub>2</sub></b></p>	<p><b>Partialdruck von CO<sub>2</sub></b> normale Luft: 0.035 % CO<sub>2</sub> Meereshöhe: = 0.000'35 Atm = 350 μAtm 1800 müM: 280 μAtm</p>	<p><i>Da der totale Luftdruck auf Meereshöhe 1 Atm beträgt, ist der Teildruck von CO<sub>2</sub> gleich dem Volumenanteil. Da der Luftdruck mit zunehmender Höhe abnimmt, sinkt bei gleicher Zusammensetzung der Partialdruck</i></p>

## 2.) Gleichgewichte

Im Gegensatz zur Verbrennung von Holz, wo aus den Verbrennungsgasen nicht wieder Holz gemacht werden kann, sind die Reaktionen bei der Auflösung von Kalk umkehrbar (reversibel). Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, passiert von aussen gesehen nichts mehr, da dann die Vorwärts- und Rückwärts-Reaktionen gleich schnell sind.



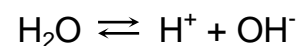
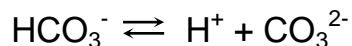
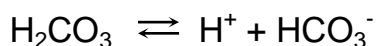
**Die Absorption von CO<sub>2</sub>**

Aus der Luft, die normalerweise 0.035% CO<sub>2</sub> enthält, geht solange CO<sub>2</sub> ins Wasser, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Umgekehrt ist es, wenn wir eine Mineralwasserflasche öffnen: Im Wasser hat es "zuviel" Kohlensäure, und diese entweicht (in Blasen), bis wieder das Gleichgewicht mit der Luft erreicht ist.

*Hier sehen wir auch, dass diese Reaktionen Zeit brauchen, denn es vergeht eine Weile, bis unser Mineralwasser nicht mehr "blöterlet". (Hier diskutieren wir aber Endzustände und nicht die Geschwindigkeiten).*

*Genaugenommen gibt es im Wasser noch die schnelle Reaktion CO<sub>2</sub>-gelöst + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Da diese in der Praxis immer im Gleichgewicht ist, dürfen beide Teilchen zusammen als H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bezeichnet werden.*

Im Gleichgewicht herrscht ein konstantes Verhältnis zwischen der Konzentration von H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Wasser und dem Partialdruck von CO<sub>2</sub> in der Luft:  $K_{\text{gas}} = [\text{H}_2\text{CO}_3]/P_{\text{CO}_2} = 0.053$  bei 10°C.  $K_{\text{gas}}$  wird kleiner, je wärmer es ist. Bei 0.035% CO<sub>2</sub> in der Luft,  $P_{\text{CO}_2} = 0.00035$  Atm, lösen sich 1.2 mg CO<sub>2</sub> pro Liter Wasser bei 0°, 0.82 bei 10°, 0.60 bei 20° und 0.45 mg/L bei 30°.

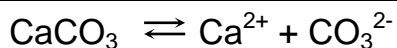


**Die pH-Gleichgewichte:** Diese Reaktionen in der wässrigen Phase sind so schnell, dass sich die Gleichgewichte zwischen den Reaktionspartnern "sofort" einstellen. Je nach pH-Wert findet man für die 3 Formen der Kohlensäure die unterschiedlichsten Verhältnisse:

pH 6.4:        50% H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 50% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 0.01% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

pH 8.4:        1% H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 98% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 1% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

pH 10.3:      0.01% H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 58% HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 42% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>



**Das Lösen von Kalk ohne CO<sub>2</sub>**

Allgemein gilt: Gibt man ein Salz XY ins Wasser, so löst es sich (als X<sup>+</sup> und Y<sup>-</sup>), bis das Produkt der Konzentrationen - genauer: Aktivitäten, (X<sup>+</sup>)·(Y<sup>-</sup>) - einen konstanten Wert, das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{sp}}$ , erreicht hat. Nun ist die Lösung gesättigt.

Beim gut löslichen Kochsalz, NaCl, beträgt  $K_{\text{sp}} = (\text{Na}^+) \cdot (\text{Cl}^-) = 0.8 \text{ Mol}^2/\text{L}^2$ , aber bei Kalk ist es 200 Millionen mal kleiner, nämlich  $(\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) = 4 \cdot 10^{-9} \text{ Mol}^2/\text{L}^2$ . Abgesehen von dieser kleinen Zahl haben wir beim Kalk ein weiteres Problem: Gebe ich Wasser unter Luftausschluss zu Kalk, so löst sich etwas Kalk auf, d.h. dessen Bestandteile - Calcium-Ionen Ca<sup>2+</sup> und Karbonat-Ionen CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - gehen getrennt in Lösung.

Nun beginnen sofort die wässrigen Gleichgewichte zu spielen, wobei besonders die Reaktion  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$  vorherrscht. Diese "nimmt Karbonat weg", wodurch wieder etwas Kalk gelöst werden kann. Wenn wir lange genug warten, erhalten wir eine Lösung von pH 10.3 mit 105 µMol/L Ca<sup>2+</sup>, 44 µMol/L CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> und je 61 µMol/L HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und OH<sup>-</sup>. Das heisst, es haben sich 105 µMol = 10.5 mg Kalk pro Liter gelöst (10°C).

*(Die oft gemachte Näherung, OH<sup>-</sup> zu vernachlässigen, ist hier offensichtlich nicht zulässig !)*

### 3.) Die Lösung von Kalk in Anwesenheit von CO<sub>2</sub>

Oft wird für die Auflösung von Kalk als Vereinfachung die folgende Reaktion angegeben:



Wie wir nun wissen, ist dies nicht so einfach, vor allem kann man damit nicht rechnen.

#### **Kalk und Regen:**

Beginnen wir mit dem Regen, der CO<sub>2</sub> von der Luft aufnimmt und dann auf den Karst niederprasselt:

Die 0.035% CO<sub>2</sub> in der Luft bewirken auf 1000 müM einen P<sub>CO<sub>2</sub></sub> von 0.000'31 Atm, bei dem sich gemäss K<sub>gas</sub> (bei 10°C) eine Konzentration von maximal 16.5 µMol H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pro Liter Regen ergibt. Wegen den pH-Gleichgewichten enthält dieser Regen aber noch je 2.5 µMol/L [H<sup>+</sup>] und [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>]. [H]<sub>tot</sub> ist 37.8 µMol/L und pH = 5.6. Macht man nun die Rechnungen gemäss Anhang, sieht man, dass sich in Regenwasser mit CO<sub>2</sub> nur 10.7 mg Kalk pro Liter lösen können - kaum mehr als ohne CO<sub>2</sub> (10.5 mg/L). Dafür hat es jetzt nur noch 44 µMol OH<sup>-</sup> pro Liter, d.h. von den absorbierten 19 µMol CO<sub>2</sub> pro Liter wurden 17 für die Reaktion H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup> = HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O "verbraucht" und der pH-Wert ist auf 10.17 gesunken.

***Warum sagt man denn, dass das CO<sub>2</sub> für das Lösen von Kalk verantwortlich ist?***

#### **Kalk und Regen und Luft:**

Nach dem Lösen dieses Kalks ist der Gehalt an [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] auf 0.01 µMol/L gesunken, also weit unter die 16.5 µMol/L die gemäss K<sub>gas</sub> aufgenommen werden können. Ist das Wasser weiterhin in Kontakt mit Luft, so kann wieder CO<sub>2</sub> aus der Luft absorbiert werden, wodurch der pH-Wert sinkt und sich mehr Kalk lösen kann. Dies geht weiter bis pH 8.29 erreicht ist: Dann haben sich 62 mg Kalk pro Liter gelöst, die Konzentrationen von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und von H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sind auf 1230 und 16.5 µMol pro Liter gestiegen und jene von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> auf 9 µMol/L gesunken. Jetzt entspricht [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] gemäss K<sub>gas</sub> dem P<sub>CO<sub>2</sub></sub> von 0.00031 Atm: das Gleichgewicht ist erreicht.

Auf dem nackten Karst können sich also maximal 62 mg Kalk pro Liter Wasser lösen. Wenn jährlich ein Meter Regen fällt, bedeutet dies 1000 Liter pro Quadratmeter und damit die Auflösung von 62 Gramm Kalk. Mit dem spezifischen Gewicht von 2.5 g/cm<sup>3</sup> ergibt das 25 cm<sup>3</sup> pro Quadratmeter, also ein Abtrag von 0.025 mm pro Jahr = 25 mm pro Jahrtausend. Dies ist etwas grösser als von Bögli (1978) effektiv gemessen, 14 mm, weil ein Teil des Regenwasser nicht die Oberfläche auflöst, sondern unterirdisch Höhlen bildet.

#### **Wieso enthält das Wasser aus Quellen viel mehr Kalk?**

Die Hundslochquelle (Wägital) hatte 78 mg/L und die Quellen um den Chruter im Sommer 1991 sogar 175 mg Kalk pro Liter [AGS-Info 1/93, Seite 22]. Letztere lagen im bewachsenen Teil, wo in der Erde durch absterbendes Material und Wurzelatmung CO<sub>2</sub>-Gehalte bis über 10% vorkommen können. Regenwasser, das durch den Boden sickert, kann bei einem P<sub>CO<sub>2</sub></sub> von 0.1 Atm bei 10°C soviel H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aufnehmen, dass ein [H]<sub>tot</sub> von 10'700 µMol/L und pH 4.4 erreicht wird. Damit kann es beim Eindringen in Kalkspalten 334 mg Kalk pro Liter lösen. Bleibt das Wasser gar auf dem Kalk liegen, bis das Gleichgewicht mit diesem CO<sub>2</sub> in der Luft erreicht ist, haben sich 500 mg Kalk pro Liter gelöst, 50mal mehr als in reinem Wasser.

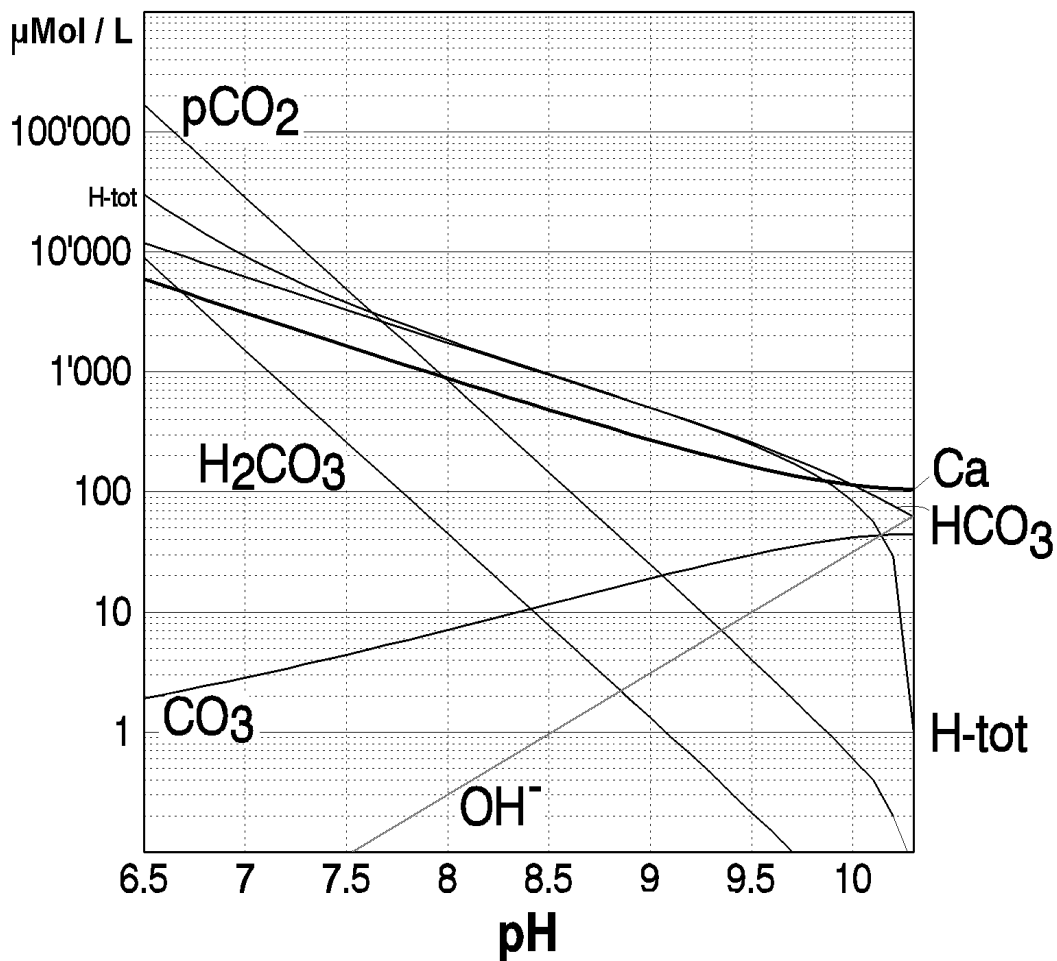
Erreichen solche Lösungen nach dem Eindringen in Kalkspalten einen unterirdischen Hohlraum, der mit grösster Wahrscheinlichkeit einen viel niedrigeren  $P_{CO_2}$  aufweist, so muss  $CO_2$  abgegeben werden. Der pH-Wert und  $[CO_3^{2-}]$  steigen, das Löslichkeitsprodukt wird überschritten, Kalk fällt aus: als **Tropfstein**.



Das folgende Diagramm zeigt, wieviel von jedem Teilchen bei einem gegebenen pH-Wert vorhanden ist.

z.B. pH = 7.5:  $Ca^{2+} = 1640 \mu\text{Mol/L}$ , d.h. gelöster Kalk = 164 mg/L (= 1 Zehntel von  $\mu\text{Mol } Ca^{2+}/L$ )  
 $CO_3^{2-} = 4.4$   $HCO_3^- = 3270$   $H_2CO_3 = 260$   $[H]_{\text{tot}} = 3790 \mu\text{Mol pro Liter}$   
 $P_{CO_2} = 4900 \mu\text{Atm} = 0.0049 \text{ Atm}$  (= ca. 0.5%  $CO_2$  in der Luft)

**Die Gleichgewichts-Konzentrationen in  $\mu\text{Mol/L}$ ,  $pCO_2$  in  $\mu\text{Atm}$ , bei  $10^\circ\text{C}$**



## 4.) Weitere Aspekte der Korrosion

Die oben beschriebenen Vorgänge entsprechen der "Normalkorrosion" von Bögli (Seite 42ff). Diesen Begriff kann man akzeptieren, wenn auch jedes Lösen von Kalk auf einer Unterschreitung des Löslichkeitsprodukts beruht. Es mag anschaulich sein, eine ungesättigte Lösung "aggressiv" zu nennen, aber die Unterteilung der gelösten Kohlensäure in  $\text{CO}_2_{\text{eq}}$  und  $\text{CO}_2_{\text{aggr}}$  entbehrt jeglicher Grundlage und ist zu unterlassen.

**Abkühlung:** Je tiefer die Temperatur, desto mehr  $\text{CO}_2$  vermag das Wasser aufzunehmen und damit auch mehr Kalk zu lösen. So kann eine gesättigte Kalk-Lösung in Kontakt mit Luft beim Abkühlen wieder ungesättigt werden. Collignon hat deshalb die Hypothese der Schneeschrächte aufgestellt: Dort wo länger Schnee liegt, gibt es mehr Korrosion, es kommt zu einer lokalen Vertiefung, wo im nächsten Jahr noch länger Schnee liegt und so weiter. Falls es diese "Schneeschrächte" wirklich gibt, scheint mir die längere Verweilzeit des Wassers auf der Oberfläche wichtiger als die Abkühlung, da die Löslichkeit in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  von 62 g Kalk pro Liter bei  $10^\circ\text{C}$  nur zu 72 g/L bei  $0^\circ$  steigt.

**Fremdionen:** Die Aktivitätskoeffizienten werden kleiner, desto mehr geladene Teilchen in einer Lösung sind. Werden von einer gesättigten Kalklösung auch fremde Ionen (z.B. Magnesium-Ionen oder Sulfat) gelöst, so sinkt der Aktivitätskoeffizient. D.h., die Aktivitäten werden bei gleichbleibender Konzentration kleiner und das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{sp}} = (\text{Ca}^{2+}) \cdot (\text{CO}_3^{2-})$  wird unterschritten. (Sinkt der Aktivitätskoeffizient  $f$  von 0.98 auf 0.90, so kann sich etwa 30% mehr Kalk lösen).

**Sauerer Regen:** Die Quellwässer im Chruter enthielten zur Zeit der Schneeschmelze etwa 3 mg/L Sulfat und je etwa 1 mg/L Chlorid und Nitrat. Das Sulfat dürfte zum Teil von der Auflösung von Gips stammen und das Nitrat aus dem Boden. Nimmt man trotzdem an, diese Ionen kämen aus dem sauren Regen (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure), so gäbe dies ein  $[\text{H}]_{\text{tot}}$  von 80  $\mu\text{Mol/L}$ , mit  $\text{pH} = 4.1$ . Damit könnte das Lösungsvermögen des Regens nur von 11 auf 15 mg Kalk pro Liter erhöht werden: dieser Einfluss ist also klein.

Diese Zahl kann nicht aus den Diagrammen dieses Berichts entnommen werden, die nur für das System Kalk - Wasser - Luft- $\text{CO}_2$  gelten. Ausserdem soll die Wirkung des sauren Regens nicht verniedlicht werden: diese Abschätzung beruht auf Regen in 1800 müM und nicht an der Nebel-Obergrenze oder in den Städten

**Mischungskorrosion:** Beim Mischen von verschiedenen, gesättigten Wässern kann wieder eine ungesättigte Lösung entstehen (siehe unten). Es ist Böglis Verdienst die Wichtigkeit dieses Phänomens für die Speläogenese erkannt zu haben (*wenn auch seine Berechnungen nicht über jeden Zweifel erhaben sind*): Treffen 2 Karstspalten mit unterschiedlichen Wässern aufeinander, dann kann das Wassergemisch wieder Kalk lösen. So kann auch in der Tiefe und unter dem Karstwasserspiegel, wo kein frisches  $\text{CO}_2$  zur Verfügung steht, die Auflösung von Kalk und die Höhlenbildung weitergehen.

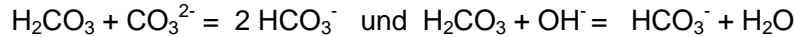
---

### Literatur:

- Bögli, A., "Karsthydrologie und physische Speläologie", Springer Verlag, Berlin, 1978
- Collignon, B., "Spéléologie - Approches Scientifiques". Edisud, Aix-en-Provence, 1988
- Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, CRC-Press, Florida, 1984
- Perrin, D.D. und Dempsey, B., Buffers for pH and Metal Ion Control, Chapman and Hall, London, 1974

## 5.) Diskussion der Mischungs-Korrosion von Kalk

Wenn gleiche Volumen zweier verschiedener gesättigter Wässer gemischt werden, so ändern sich die Konzentrationen von  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$  blitzartig: Das Wasser mit tiefem pH-Wert hat viel  $\text{H}_2\text{CO}_3$  während dasjenige mit hohem pH-Wert auch  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{OH}^-$  enthält.



Für  $[\text{Ca}^{2+}]$  und  $[\text{H}]_{\text{tot}}$  hat man vorerst den Durchschnitt der beiden Lösungen, und wenn keine Luft dazukommt, ändert sich  $[\text{H}]_{\text{tot}}$  nicht mehr. Im untenstehenden Diagramm kann nun gesehen werden, dass die Gleichgewichtskurve für  $[\text{Ca}^{2+}]$  nach oben gebogen ist. Das heisst, zum  $[\text{H}]_{\text{tot}}$  der Mischung gehört eine Calcium-Konzentration, die grösser als das  $[\text{Ca}^{2+}]$  der Mischung ist - es kann wieder Kalk gelöst werden.

Beispiel-1: Es treffen gleiche Volumen von zwei gesättigten Wässern zusammen:

Wasser-1:	$[\text{H}]_{\text{tot}} = 30 \text{ mMol/L}$	$[\text{Ca}^{2+}] = 6 \text{ mMol/L}$ ,	pH = 6.5
Wasser-2:	$[\text{H}]_{\text{tot}} = 0 \text{ mMol/L}$	$[\text{Ca}^{2+}] = 0.1 \text{ mMol/L}$ ,	pH = 10.3
Durchschnitt:	$[\text{H}]_{\text{tot}} = 15 \text{ mMol/L}$	$[\text{Ca}^{2+}] = \underline{3.05} \text{ mMol/L}$	

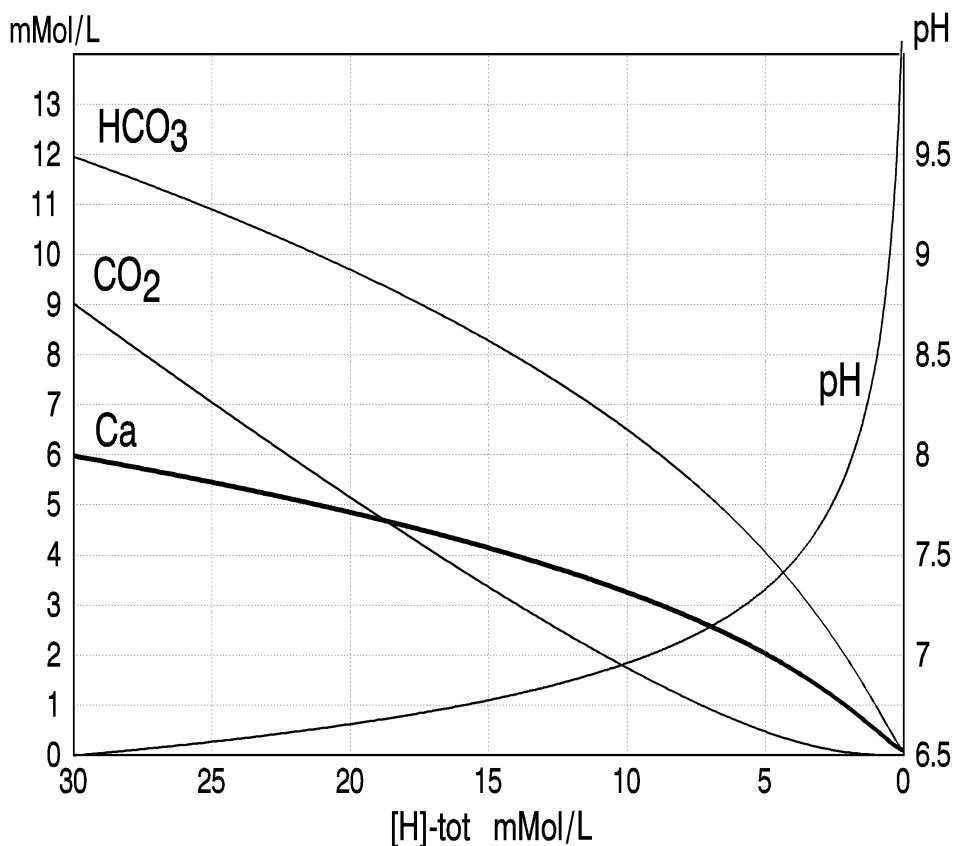
Schaut man im untenstehenden Diagramm nach, so gehört zu diesem  $[\text{H}]_{\text{tot}}$  eine Gleichgewichtskonzentration von 4.14 mMol/L  $\text{Ca}^{2+}$  (und pH 6.77), die Mischung ist also ungesättigt und kann Kalk lösen, bis diese Konzentration erreicht wird.

Beispiel-2: Haben die gesättigten Wasser pH-Werte von 6.5 und 7.0, so finden wir aus dem Diagramm:

Wasser-1:	$[\text{H}]_{\text{tot}} = 30 \text{ mMol/L}$	$[\text{Ca}^{2+}] = 6 \text{ mMol/L}$
Wasser-2:	$[\text{H}]_{\text{tot}} = 9.2 \text{ mMol/L}$	$[\text{Ca}^{2+}] = 3.1 \text{ mMol/L}$
Durchschnitt:	$[\text{H}]_{\text{tot}} = 19.6 \text{ mMol/L}$	$[\text{Ca}^{2+}] = \underline{4.55} \text{ mMol/L}$
Gleichgewicht:	pH = 6.66,	$[\text{Ca}^{2+}] = \underline{4.82} \text{ mMol/L}$

Hier ist die Wirkung der Mischungskorrosion kleiner als im Beispiel-1.

### Die Gleichgewichtskonzentrationen in mMol/L als Funktion von $[\text{H}]_{\text{tot}}$ bei 10°C



Wie kann man die Mischungskorrosion begreifen?: Wenn eine Kalk-Lösung einen tiefen pH-Wert hat, enthält sie viel  $H_2CO_3$  und  $HCO_3^-$ , das System ist "gepuffert". Im obigen Beispiel-1 hat das Wasser-1 einen pH-Wert von 6.5. Dieser ändert sich praktisch nicht, wenn man das "dünne" gesättigte Wasser-2 mit  $[H]_{tot} = 0$  zugibt. Erst wenn sich dann Kalk löst, steigt der pH-Wert ein wenig, im oberen Beispiel von 6.50 auf 6.77.

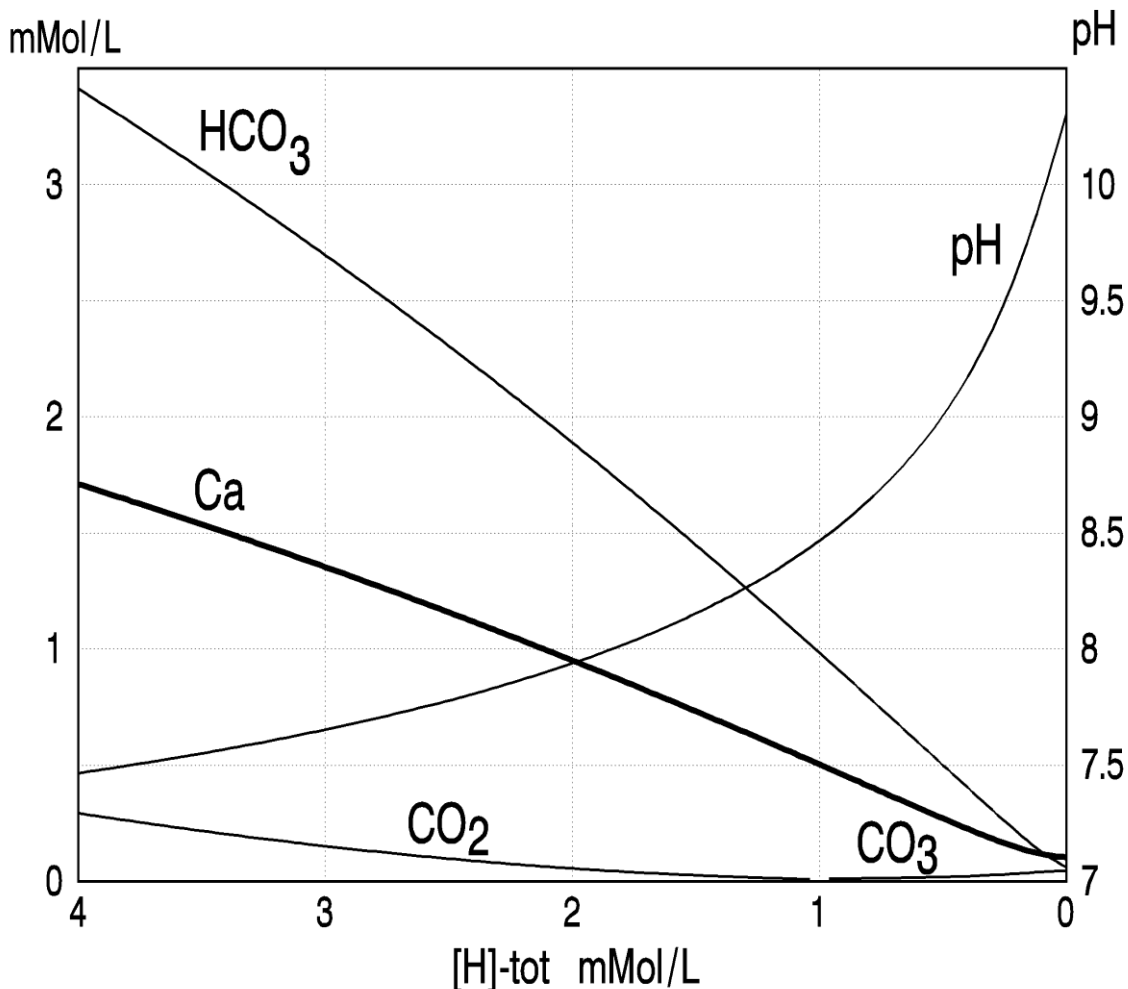
Wenn die "dicke" Lösung einen pH-Wert unter 8 hat, wird sie immer dominieren und zu einer Mischungskorrosion führen. Diese ist umso bedeutsamer, je verschiedener die Wässer sind. Im Beispiel-1 (pH 6.5 und 10.3) können pro Liter Mischung 1.09 mMol = 109 mg Kalk gelöst werden, im Beispiel-2 (pH 6.5 und 7.0) nur 27 mg.

**Mischung von Wässern mit pH über 8**

Wenn zwei verschiedene "dünne" gesättigte Wässer mit pH-Werten über 8 gemischt werden, gibt es keine Mischungskorrosion. Da die  $[Ca^{2+}]$ -Kurve oberhalb von pH 8.5 nach unten gebogen ist, könnte beim Mischen der Wässer sogar Kalk ausfallen! Die Begründung ist, dass die dünnere Lösung näher am  $CO_3^{2-} / HCO_3^-$  - Gleichgewicht ist: Somit ist sie mehr gepuffert als die dickere. Im Gegensatz zu oben hat dann die die dünnere Lösung mehr Gewicht und "zieht" das Gleichgewicht zu höherem pH, also geringerer Löslichkeit.

Dieser Befund ist vermutlich neu, da in diesem Konzentrations-Bereich viele Vereinfachungen der Rechnungen nicht zulässig sind und nur noch mit Computerprogrammen sinnvoll gerechnet werden kann. Ob dieses Resultat relevant für die Karstphänomene ist, kann ich nicht beurteilen.

**Die Gleichgewichtskonzentrationen in mMol/L als Funktion von  $[H]_{tot}$  bei 10°C**





## Anhang: Die Grundlagen für die Rechnungen im System Kalk - Wasser - Luft-CO<sub>2</sub>

### Die Gleichgewichtskonstanten K bei 10°C

Für das Herleiten der Formeln verwende ich die "praktischen" Konstanten K\*. Erst in der Schlussformel werden die thermodynamischen Konstanten eingesetzt. Alle Resultate sind in molaren Konzentrationen, nur für das pH wird die Aktivität verwendet.

1	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	$\mathbf{K}_{\text{gas}} = [\text{H}_2\text{CO}_3] / \text{PCO}_2$	$= \mathbf{0.053}$ (Mol/L)/Atm	
2	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\mathbf{K}_1 = (\text{H}^+).(\text{HCO}_3^-) / (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$= \mathbf{3.69 \cdot 10^{-7}}$	$\text{pK}_1 = 6.43$
		$\mathbf{K}_1^* = (\text{H}^+).[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = \mathbf{K}_1 / f$		Perrin
3	$\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$\mathbf{K}_2 = (\text{H}^+).(\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-)$	$= \mathbf{3.42 \cdot 10^{-11}}$	$\text{pK}_2 = 10.46$
		$\mathbf{K}_2^* = (\text{H}^+).[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = \mathbf{K}_2 / f^3$		Perrin
4	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$\mathbf{K}_w = (\text{H}^+).(\text{OH}^-)$	$= \mathbf{2.95 \cdot 10^{-14}}$	$\text{pK}_w = 14.53$
		$\mathbf{K}_w^* = (\text{H}^+).[\text{OH}^-] = \mathbf{K}_w / f$		Handbook
5	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$\mathbf{K}_{\text{sp}} = (\text{Ca}^{2+}).(\text{CO}_3^{2-})$	$= \mathbf{4.0 \cdot 10^{-9}}$	
		$\mathbf{K}_{\text{sp}}^* = [\text{Ca}^{2+}].[\text{CO}_3^{2-}] = \mathbf{K}_{\text{sp}} / f^8$		Bögli

### Berechnung der Konzentrationen von Ca<sup>2+</sup> als Funktion von pH

Die Lösung muss elektrisch neutral sein, mit gleich vielen negativen und positiven Ladungen. Daraus folgt:

$$2[\text{Ca}^{2+}] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad \text{Der } [\text{H}^+]\text{-Term kann vernachlässigt werden}$$

Aus 3 folgt:  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}].(\text{H}^+) / \mathbf{K}_2^*$  deshalb:  $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}].\{1 + (\text{H}^+) / 2\mathbf{K}_2^*\} + [\text{OH}^-] / 2$

Aus 5 folgt:  $[\text{CO}_3^{2-}] = \mathbf{K}_{\text{sp}}^* / [\text{Ca}^{2+}]$  deshalb:  $[\text{Ca}^{2+}]^2 = \mathbf{K}_{\text{sp}}^* .\{1 + (\text{H}^+) / 2\mathbf{K}_2^*\} + [\text{Ca}^{2+}].\mathbf{K}_w^* / 2(\text{H}^+)$

Nun haben wir eine quadratische Gleichung für  $[\text{Ca}^{2+}]$  als Funktion von  $(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}}$

$$[\text{Ca}^{2+}]^2 = \{\mathbf{K}_{\text{sp}}^* / f^8\} . \{1 + (\text{H}^+).f^3 / 2\mathbf{K}_2\} + [\text{Ca}^{2+}].\mathbf{K}_w / \{2(\text{H}^+).f\}$$

die im 1. Durchgang für  $f = 0.95$  nach  $[\text{Ca}^{2+}]$  aufgelöst wird.

**Aus  $[\text{Ca}^{2+}]$  berechnet sich**  $[\text{CO}_3^{2-}] = \mathbf{K}_{\text{sp}}^* / \{f^8 . [\text{Ca}^{2+}]\}$ , dann  $[\text{HCO}_3^-] = (\text{H}^+).[\text{CO}_3^{2-}].f^3 / \mathbf{K}_2$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = (\text{H}^+).[\text{HCO}_3^-].f / \mathbf{K}_1 \quad \text{pCO}_2 = \mathbf{K}_{\text{gas}}.[\text{H}_2\text{CO}_3]$$

$$[\text{H}]_{\text{tot}} = 2[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + (\text{H}^+) / f - (\text{OH}^-)$$

Aus diesen Konzentration kann man das "richtige" f (nach Perrin) erhalten:

$$\text{Ionenstärke } I = \{4[\text{Ca}^{2+}] + 4[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]\} / 2 \quad -\log(f) = 0.497 \cdot \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - I / 10 \quad f = 10^{\log(f)}$$

Mit dem neuen f wird die ganze Rechnung solange wiederholt, bis sich f nicht mehr ändert.

### Andere Temperaturen:

$\text{pK}_1$  verkleinert sich pro °C Temperaturerhöhung um 0.0055,  $\text{pK}_2$  um 0.009  $\text{pK}_w$  um ca. 0.037.

$\mathbf{K}_{\text{gas}} = 0.077$  bei 0°C, 0.053 (10°), 0.039 (20°), 0.029 (30°).

$\mathbf{K}_{\text{sp}}$  erhöht sich nur um  $0.1 \times 10^{-9}$  pro 5° Temperaturerhöhung.

Der Faktor 0.497 in  $-\log(f)$  erhöht sich um 0.001 pro Grad.

**NB** Die Stabilitätskonstanten dieses Systems sind wegen der Komplikation durch die Gasphase nicht exakt bekannt. Bögli gibt 2 verschiedene  $\mathbf{K}_1$  ( $2.84 \cdot 10^{-7}$  und  $3.44 \cdot 10^{-7}$  bei 10°) und verwendet  $3.24 \cdot 10^{-11}$  für  $\mathbf{K}_2$ . Auch für  $\mathbf{K}_{\text{sp}}$  und  $\mathbf{K}_{\text{gas}}$  gibt es variierende Werte und für  $-\log(f)$  verschiedene Näherungen. So können sich die Resultate numerisch leicht unterscheiden, bei korrekter Rechnung (!) ändern sich die Aussagen nicht prinzipiell.

In der obigen Betrachtung wurden nur die Endzustände betrachtet, nicht die Geschwindigkeiten, wie diese erreicht werden.

**Kalk - Dolomit und der Begriff „Löslichkeit“**

Der Begriff „Löslichkeit“ bedarf einer Präzisierung: Es ist bei den Höhlenforschern „bekannt“, dass sich Dolomit schlechter löst als Kalk. Diese Aussage betrifft nur die Lösungsgeschwindigkeit, die bei Dolomit 10mal langsamer ist. Betreffend Endzustand ist Dolomit aber 20mal besser löslich als Kalk!

Noch extremer ist es beim Quarz, der zwar ähnlich gut löslich ist wie Kalk, jedoch Millionenfach langsamer.

Einige Löslichkeiten in Wasser aus verschiedenen Quellen		Gleichgewicht	Geschwindigkeit
		„Löslichkeit“ mg/L	Aufgelöst in Wasser (pH 5) von einer Fläche von 1 m <sup>2</sup> mg/Std
SiO <sub>2</sub>	Quarz Löslichkeit steigt in Gegenwart von OH <sup>-</sup> oder Fluorid.	10	0.00001
CaCO <sub>3</sub>	<b>Kalk</b> (Calcit ≈ Aragonit) Löslichkeit steigt in Gegenwart von CO <sub>2</sub> oder anderen Säuren	14	2512
MgCO <sub>3</sub>	Magnesium Karbonat	110	1.46
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dolomit	320	211
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Gips	2'400	
MgSO <sub>4</sub>	Magnesium Sulfat	260'000	
NaCl	Kochsalz	360'000	

**Reaktionskinetik**

Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten kann wie folgt stark vereinfacht werden:

Zu Beginn der Auflösung von Kalk -  $CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2 HCO_3^-$  - bestimmt der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Wassers die Geschwindigkeit. In dem Mass, wie das CO<sub>2</sub> „aufgebraucht“ wird (d.h., die CO<sub>2</sub>-Konzentration abnimmt), verlangsamt sich die Reaktion (Kinetik erster Ordnung). Jedoch, wenn sich das System dem Gleichgewicht nähert, gewinnt die Rückreaktion an Bedeutung, was die weitere Auflösung stark verlangsamt.

Weiter wird die Reaktion gehemmt, wenn sich die Lösung in der Grenzschicht der Kalk-Oberfläche sättigt. Dann gewinnt die Mischungsintensität (Diffusion) an Bedeutung. Dies bedeutet, dass es in einem geologischen Umfeld viele Einflussfaktoren hat: Rauheit der Kalkoberflächen, Kristallgrößen, Verunreinigungen, Öffnungsdimensionen einer Fuge, etc.

**Heutige Antwort auf die Frage „Warum gibt es Höhlen?“**

Trotz aller Komplikationen zeigen die detaillierten Rechnungen und Experimente von Dreybrodt *et al* (siehe „Speleogenesis“, Ausgabe 2000, Seiten 136ff und 184ff), dass sich Kalk bis zu ca. 85% der Sättigung schnell löst, dann viel langsamer. Dies heisst, dass das Wasser lange Zeit eine - wenn auch kleine - Untersättigung aufweist, und also tief im Berg noch Höhlengänge erweitern kann.