

UMWELTPHYSIK

Physik von Stalagmiten

Elementare Prinzipien bestimmen Wachstumsgeschwindigkeit und Form von Tropfsteinen.

Wolfgang Dreybrodt

Tropfsteine bilden in Kalkhöhlen fantastische Landschaften, die über Jahrtausende gewachsen sind. Insbesondere die nach oben wachsenden Stalagmiten speichern Daten über das Klima und bilden somit Klimaarchive, deren Potenzial im letzten Jahrzehnt erkannt wurde. Diese Archive lassen sich aber nur lesen, wenn man die Physik der Stalagmiten versteht.

Überall auf der Welt sind Besucher von Kalkhöhlen begeistert angesichts der faszinierenden Vielfalt an Tropfsteinen. Zu dem „Zoo“ möglicher Formen gehören neben den bekannten Stalaktiten und Stalagmiten, die von der Decke herab bzw. vom Boden hinauf wachsen, hohle Sinterröhrchen („Makkaroni“), Sinterfahnen und -vorhänge, Säulen oder die seltenen und unregelmäßig geformten Excentriques. All diese Tropfsteine bestehen aus Kalziumkarbonat (CaCO_3) bzw. Kalzit in der Sprache der Mineralogie. Sie entstehen, wenn Regenwasser durch den Boden sickert und dort aus der Vegetation entstandenes Kohlendioxid aufnimmt. Bei üppiger Vegetation ist der CO_2 -Partialdruck der Luft im Boden bis zu hundertmal höher als in der Atmosphäre. Wenn dieses Kohlensäure enthaltende Wasser durch feine Spalten und Risse in Kalkgestein fließt, löst es daraus CaCO_3 . Gelangt das Wasser nun in eine Höhle, so verliert es den verbleibenden Überschuss an CO_2 an die Höhlenatmosphäre. Kalkübersättigt scheidet das Wasser Kalzit ab.

Stalagmiten entstehen unter punktförmigen Tropfstellen. Der auf den Boden fallende Tropfen bildet einen kreisförmigen Wasserfilm von etwa einem Zehntel Millimeter Dicke. Dieser Film scheidet eine nach außen dünner werdende, linsenförmige dünne Kalzitschicht ab – ein Vorgang, der sich mit jedem neuen Tropfen wiederholt. Im Idealfall, d. h. bei zeitlich konstanten Bedingungen, entsteht dabei ein Kerzenstalagmit, der einem Zylinder mit aufgesetzter Halbkugel ähnelt. Diese Stalagmiten weisen Durchmesser von wenigen Zentimetern bis zu mehreren Metern auf, und sie können mehrere Meter hoch werden und so lange wachsen, bis sie an die Decke stoßen. Unter zeitlich veränderlichen Bedingungen, wenn Temperatur oder Tropffrequenz variieren, ändert sich der Durchmesser des Stalagmiten, und Kegel, Keulen oder kaskadierende Formen entstehen.

Um die Frage zu beantworten, wie schnell Stalagmiten wachsen und welche Form sie ausbilden, muss



R. Boch

man zunächst die Chemie der Kalkabscheidung betrachten. Im Wasserfilm befindet sich CO_2 als gelöstes Molekül, das mit Wasser zu Kohlensäure (H_2CO_3) reagiert. Diese Reaktion ist langsam mit einer Zeitkonstante von etwa zehn Sekunden. Das Gleiche gilt für die Rückreaktion, also den Zerfall von H_2CO_3 in CO_2 und H_2O . H_2CO_3 dissoziiert jedoch sehr schnell in H^+ , HCO_3^- und CO_3^{2-} , sodass diese vier Spezies im chemischen Gleichgewicht miteinander stehen. Hinzu kommen die Kalzium-Ionen Ca^{2+} , die nur an der Oberfläche reagieren, an der Kalzit abgeschieden wird. Zusammenfassend beschreibt man die Abscheidung bzw. Lösung von Kalzit durch die Bruttoreaktion (siehe

Ein Wald von Stalaktiten und Stalagmiten in der Katerlochhöhle in Österreich.

KOMPAKT

- Je nach Temperatur und Tropffrequenz und deren zeitlicher Variation entstehen in Kalkhöhlen unterschiedlich geformte Stalagmiten. Die Form der „idealen“ Kerzenstalagmiten lässt sich aus elementaren Prinzipien herleiten.
- Stalagmiten wachsen über viele Jahrtausende und zeigen aufgrund der jahreszeitlichen Klimaschwankungen Jahresschichten.
- Sie lassen sich mithilfe der Uran-Thorium-Methode sehr genau datieren. Da Stalagmiten in den Sauerstoffisotopen des Kalzits Klimasignale speichern, sind sie wertvolle Archive des vergangenen Klimas (Paläoklima).

Prof. Dr. Wolfgang Dreybrodt, Fachbereich 1, Physik – Elektrotechnik, Universität Bremen, Otto-Hahn-Allee, 28359 Bremen

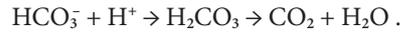
Infokasten „Die Chemie der Kalkabscheidung“:



Wichtig ist, dass für jedes gelöste Ca-Ion ein Molekül CO₂ verbraucht wird, weil es Protonen liefert und dann als HCO₃⁻ in der Lösung bleibt. Umgekehrt muss bei der Abscheidung von CaCO₃ ein CO₂-Molekül entstehen. Weil Kalklösung und -abscheidung in der Natur überall vorkommen, spielen sie eine wichtige Rolle in der globalen CO₂-Bilanz.

Soweit zur Chemie. Nun stellt sich die Frage, mit welcher Rate ein Stalagmit wächst, d. h. wieviel Mol an CaCO₃ pro Sekunde und Quadratmeter abgeschieden werden. Die Rate *F* hängt von den Konzentrationen (Ca²⁺)_s, (H₂CO₃)_s, (HCO₃⁻)_s, (H⁺)_s an der Oberfläche ab. Das entsprechende Ratengesetz und die darin enthaltenen Konstanten wurden experimentell ermittelt (Infokasten unten) [1]. Wenn nun Ca²⁺ in den Kristall eingebaut wird, sinkt dessen Konzentration an der Oberfläche. Aufgrund des sich einstellenden Konzentrationsgradienten entsteht ein zur Oberfläche gerichteter Fluss von Ca-Ionen. Deshalb unterscheiden sich die Konzentrationen von Kalzium und den anderen beteiligten Ionen im Inneren der Lösung und an der Oberfläche. Außerdem muss sich für jedes abgeschiedene Ca-Ion ein HCO₃⁻ in CO₂ umwandeln. Dies ist eine langsame Reaktion. Wir haben also drei Prozesse,

die die Abscheidungsraten bestimmen: a) die Kinetik der Kalzitabscheidung an der Oberfläche, b) die molekulare Diffusion von Ca²⁺ und HCO₃⁻ aus der Lösung zur Kristalloberfläche und von CO₂ zur Phasengrenze Flüssigkeit-Atmosphäre, und c) die langsame Reaktion



Außerdem muss der Fluss *F*_{CO₂} von CO₂ in die umgebende Atmosphäre gleich dem Abscheidungsfluss *F* von Ca²⁺ an der Kristalloberfläche sein.

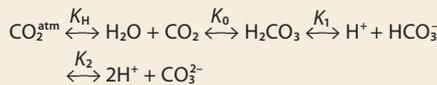
Um die Abscheidungsrate zu bestimmen, muss man die Konzentrationen an der Kristalloberfläche kennen. Diese ergeben sich aus einem System von gekoppelten Diffusions-Reaktions-Gleichungen mit der Randbedingung *F* = *F*_{CO₂}, die sich nur numerisch lösen lassen [2]. Das Ergebnis ist aber näherungsweise einfach zu beschreiben durch

$$F = \alpha \cdot (C - C_{\text{eq}}) \quad [\text{mol/m}^2\text{s}]. \quad (1)$$

Dabei ist *C* die gemittelte Ca-Konzentration in der Lösung und *C*_{eq} die Sättigungskonzentration, bei der sich Abscheidung und Lösung die Waage halten. Die kinetische Konstante *α* hängt von der Temperatur ab, für Wasserfilme mit Dicken zwischen 0,07 bis 0,3 mm, wie sie bei Stalagmiten die Regel sind, aber nicht von der Filmdicke. Bei 1 °C liegt der errechnete Wert bei 5 · 10⁻⁸ m/s und steigt auf das Zehnfache bei 25 °C. Die

DIE CHEMIE DER KALKABSCHIEDUNG

Bei der Kalklösung bzw. -abscheidung laufen mehrere Reaktionen ab (Abb.): Zunächst wird das aus der Atmosphäre eintretende CO₂^{atm} als Molekül im Wasser gelöst. Die Reaktionskette ist

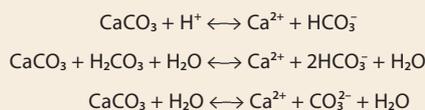


CO₂ steht im Gleichgewicht mit dem Partialdruck *P*_{CO₂} in der Atmosphäre durch das Gesetz von Henry: (CO₂) = *K*_H · *P*_{CO₂}. Hier und im Folgenden bedeutet die Klammer die Konzentration. Die Konzentrationen der anderen Spezies regelt das entsprechende Massenwirkungsgesetz (MWG) mit den MWG-Konstanten *K*.¹⁾

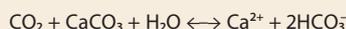
$$\begin{aligned} (\text{CO}_2) &= K_0 \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3), \\ (\text{H}^+) \cdot (\text{HCO}_3^-) &= K_1 \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3), \\ (\text{H}^+) \cdot (\text{CO}_3^{2-}) &= K_2 \cdot (\text{HCO}_3^-). \end{aligned}$$

Außerdem gilt für die Dissoziation von Wasser: (H⁺) · (OH⁻) = *K*_w.

Die Lösung und Abscheidung von Kalzit findet in drei gleichzeitig ablaufenden Reaktionen statt



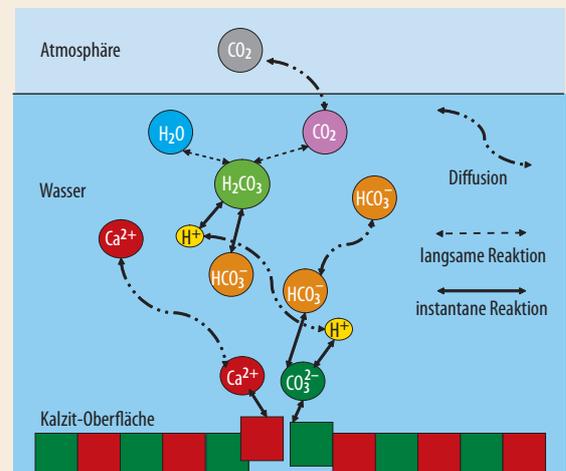
Man kann sie zusammenfassen als



Die Abscheidungsrate *F* in mol/m²s ergibt sich aus den Einzelreaktionen als

$$F = k_1 \cdot (\text{H}^+)_s + k_2 \cdot (\text{H}_2\text{CO}_3)_s + k_3 - k_4 \cdot (\text{Ca}^{2+})_s \cdot (\text{HCO}_3^-)_s$$

Die Klammern (), stehen für die Konzentrationen an der Oberfläche. Die Ratenkonstanten der Hinreaktion (Lösung) *k*₁, *k*₂ und *k*₃ hängen von der Temperatur ab. Die Konstante *k*₄ fasst die drei Prozesse der Rückreaktion (Abscheidung) zusammen und hängt deshalb auch noch von der CO₂-Konzentration in der Lösung ab. Der negative Term der Rückreaktion überwiegt, wenn das System übersättigt ist und Kalk abgeschieden wird. Wenn (Ca²⁺) (CO₃²⁻) = *K*_c gilt, mit dem Löslichkeitsprodukt für Kalzit *K*_c, ist das System im Gleichgewicht mit Kalzit, und die Rate *F* wird null. Die Gleichgewichtskonzentration *C*_{eq} ergibt sich aus den MWG-Gleichungen. Man erhält *C*_{eq} = *χ*(*P*_{CO₂})^{1/3}. Dabei ist *χ* eine Konstante, die nur von den MWG-Konstanten abhängt. Die Menge an Kalk, die gelöst wird, wächst also nichtlinear mit dem CO₂-Gehalt in der Lösung.



Kalklösung und -abscheidung in einem dünnen Wasserfilm.

1) Die Konzentration reiner Stoffe wie H₂O ist definitionsgemäß 1.

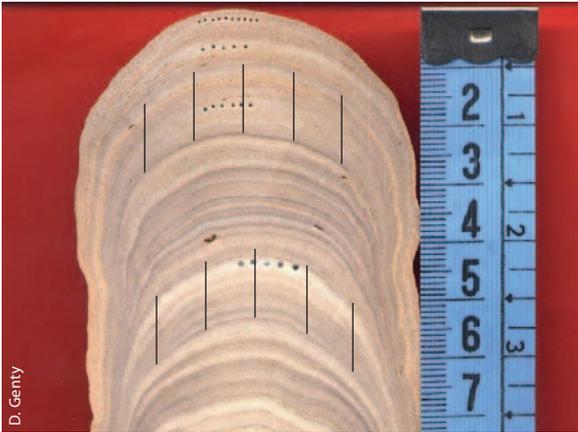


Abb. 1 Im Längsschnitt durch einen Stalagmiten sind deutlich halbkreisförmige Wachstumsschichten zu erkennen, die einmal die Oberfläche des Stalagmiten waren. Da der Stalagmit sehr gleichmäßig unter konstanten Bedingungen gewachsen ist, sind die vertikalen Abstände zwischen zwei verschiedenen Schichten gleich lang (schwarze Linien).

theoretischen Werte stimmen gut mit gemessenen Daten überein [2]. Bei $(C - C_{eq}) = 2 \text{ mol/m}^3$, einem für Tropfwasser typischen Wert, erhält man damit Wachstumsraten von 0,2 bis 2 mm/Jahr. Solche Werte sind auch in Höhlen an aktiv wachsenden Stalagmiten beobachtet worden [3].

Das Formprinzip von Stalagmiten

Wenn das Klima übers Jahr deutlich schwankt, ändert sich die chemische Zusammensetzung des Tropfwassers, und Jahresschichten entstehen, die aus einem helleren und einem dunkleren Teil bestehen (Abb. 1 und 5). Zwei beliebige Jahresschichten haben offenbar über den gesamten Querschnitt den gleichen Abstand voneinander. Daher muss die Oberfläche – bei konstanten Bedingungen – überall gleich schnell in senkrechter Richtung wachsen, als würde die Kuppel des Stalagmiten vertikal parallelverschoben. Dieses zuerst von Herbert W. Franke empirisch postulierte Formprinzip [4] folgt streng mathematisch aus vier einfachen Voraussetzungen:

- Die kalkübersättigte Lösung tropft von einer ortsfesten Stelle. Das auftropfende Wasser fließt radial nach außen ab.
- Das Kristallwachstum ist immer senkrecht zur aktuellen Oberfläche.
- Das nach außen abfließende Wasser scheidet Kalk ab. Daher nimmt die Abscheidungsrate nach außen kontinuierlich ab.
- Alle Bedingungen bleiben zeitlich konstant [5].

Aus diesem Formprinzip und der Massenerhaltung folgt ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Gleichgewichtsradius R_{eq} und dem Wasserzufluss (Infokasten „Modellierung des Wachstums“):

$$R_{eq} = \sqrt{Q/\pi\alpha} = \sqrt{V_T/\pi\alpha T} \quad (2)$$

Dabei sind Q die pro Sekunde zufließende Wassermenge, V_T das Tropfenvolumen und T die Zeit zwi-

schen zwei Tropfen ($Q = V_T/T$). Bei $V_T = 0,1 \text{ cm}^3$ und $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ (das entspricht einer Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$) hängt nun der Radius nur noch von T ab: Für $T = 30 \text{ s}$ beträgt er 9 cm, während ein Stalagmit mit einem Radius von 2 m eine Wasserzufuhr von vier Tropfen pro Sekunde benötigt. Der größte bekannte Stalagmit der Welt befindet sich in der Cueva San Martin Inferno auf Kuba: Er ist 70 m hoch und 20 m im Durchmesser. Dafür ist ein Wasserzufluss von $40 \text{ cm}^3/\text{s}$ oder von 400 Tropfen pro Sekunde nötig.

Aus dem Formprinzip lässt sich darüber hinaus eine Rekursionsformel für die Wachstumsraten herleiten, die einerseits Grundlage eines numerischen Modells ist und andererseits zeigt, dass die Gleichgewichtsformen aller Ideal-Stalagmiten geometrisch ähnlich sind. Wir haben eine Reihe von Stalagmiten mit Durchmessern zwischen 4 und 15 Zentimetern aus Längsschnitten, die im Deutschen Archiv für Sinterchronologie in der Schillathöhle ausgestellt sind, digitalisiert und mit dem jeweiligen R_{eq} skaliert [6] (Abb. 2). Gleiches gilt für Fotos von Stalagmiten mit 2, 4 sowie 20 Metern Durchmesser. Die Abweichung des Modells von den gemessenen Werten zeigt, dass einige Annahmen zu idealisiert sind. Die schwarze Modellkurve berücksichtigt, dass das Wasser beim Auftreffen eine zur Wasserzufuhr Q proportionale Kreisfläche mit dem Radius R_Q bedeckt, aus der es radial abfließt. Mit der weiteren Annahme, dass die Dicke des Wasserfilms unabhängig von Q ist, folgt $R_Q \propto R_{eq}$. Mit $R_Q = R_{eq}/3$ ergibt sich die schwarze Modellkurve.

Stalagmiten als Klima-Archive

Nur wenige Stalagmiten wachsen als Idealform unter zeitlich konstanten Bedingungen. Ändern sich Temperatur und Niederschlagsmenge, so beeinflusst dies die Tropfrate, die Konstante α und damit die Wachstumsgeschwindigkeit und den Radius des Stalagmiten. Wandert die Tropfstelle, so verschiebt sich die Wachs-

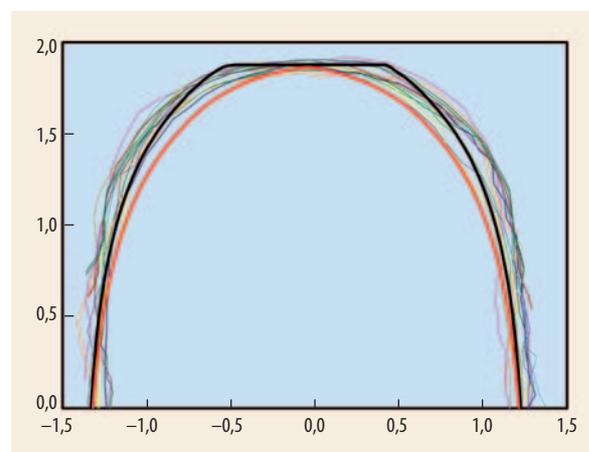


Abb. 2 Auf dimensionslose Koordinaten skaliert sind alle Stalagmiten in guter Näherung deckungsgleich, weichen aber leicht vom idealisierten Modell (rot) ab. Die Übereinstimmung wird besser, wenn man berücksichtigt, dass der Tropfen beim Auftreffen eine Kreisfläche bedeckt (schwarz).

2) Diese Parameter können alle von der Zeit abhängen – α über die Temperatur, T über die Regenmenge, also das Klima. Der CO_2 -Druck in der Höhle, der leicht variieren kann, beeinflusst C_{eq} , und der CO_2 -Druck im Boden, der ebenfalls klimaabhängig ist, C_a .

tumsachse, und Stalagmiten entstehen innerhalb von Stalagmiten mit sich zeitlich verändernden Durchmessern (Abb. 3). In vielen Höhlen sieht man kegel- bzw. keulenförmige Stalagmiten. Diese entstehen, wenn $R_{\text{eq}}(t)$ mit der Zeit ab- bzw. zunimmt. Trotz des einfachen Wachstumsprinzips ist daher verständlich, warum so vielfältige Formen entstehen.

Da Stalagmiten in Höhlen wachsen, isoliert vom direkten Einfluss der Außenwelt, bleibt das einmal abgeschiedene Kalzit in seiner Form und den chemischen Eigenschaften über hundertausende Jahre erhalten. Stalagmiten bilden daher Klima-Archive, die allerdings nicht einfach zu entschlüsseln sind.

Angenommen, die Niederschlagsmengen würden sich zyklisch etwa alle 6000 Jahre ändern und gleiches würde für die Zeit T zwischen zwei Tropfen gelten. Dann würde sich der Radius des Stalagmiten gemäß

Gl. (5) ebenfalls zyklisch ändern (Abb. 4a). Nun sind die Verhältnisse in Wirklichkeit wesentlich komplizierter: In den Parameter α geht nur die Temperatur ein, die Tropfzeit T hängt jedoch nicht nur auf sehr komplizierte Art und Weise von den Niederschlagsmengen ab, sondern auch von der Struktur des Bodens über der Höhle. So kann das Kluftsystem, welches das Wasser in die Höhle leitet, zeitlich durch Sedimente blockiert oder wieder geöffnet werden. Die Tropfrate hängt also nicht nur direkt vom Klima ab. Schließlich spielt die Übersättigung $C_a - C_{\text{eq}}$ nur für die Wachstumsgeschwindigkeit eine Rolle, aber nicht für den Gleichgewichtsradius. Sie hängt im Wesentlichen von der Vegetation oberhalb der Höhle ab. Auf vegetationslosen Flächen ist $C_a = C_{\text{eq}}$ mit der Konsequenz, dass keine Tropfsteine wachsen können. Dies ist für viele hochalpine Höhlen auch der Fall. Bei üppiger Vegetation

MODELLIERUNG DES WACHSTUMS

Wesentlich für die folgende Herleitung ist, dass das vertikale Wachstum überall auf der Oberfläche eines Stalagmiten durch $W(l(0)) = W_0 = 1,17 \cdot 10^5 \alpha (C_a - C_{\text{eq}})$ gegeben ist (rote Linien zwischen den beiden oberen Lagen in Abb. i). Dabei ist C_a die Kalziumkonzentration des Tropfwassers und α eine kinetische Konstante. Der Zahlenfaktor rechnet die Abscheidungsrate in das Wachstum von cm/Jahr um. Die normal zur Oberfläche stehenden Wachstumsraten $W(l(x))$ nehmen hingegen mit dem Fließweg $l(x)$ nach außen ab (grüne Linien).

Nun zerlegt man das in der Zeit dt abgeschiedene Volumen an Kalzit in Ringe mit dem inneren bzw. äußeren Radius x und $x + dx$. Der Querschnitt dieser Ringe ist ein Parallelogramm (orange), das flächengleich ist zu einem Rechteck mit den Seiten $W_0 dt$ und dx . Die gesamte in der Zeit dt abgeschiedene Schicht hat daher das gleiche Volumen wie eine kreisförmige Platte mit dem Gleichgewichtsradius R_{eq} und der Höhe $W_0 dt$, und die abgeschiedene Kalkmenge ist $\alpha (C_a - C_{\text{eq}}) \cdot \pi R_{\text{eq}}^2 dt$. Wegen der Erhaltung der Masse entspricht dies dem Verlust an Kalk in dem Wasserfilm. Daher gilt auch

$$V(dC/dt) = -A\alpha(C - C_{\text{eq}}), \quad (i)$$

mit der Kalkkonzentration C in der Lösung mit

Volumen V , aus der Kalk auf der Fläche A abgeschieden wird. Für einen Film der Dicke δ gilt $\delta = V/A$. Damit folgt

$$C(t) = (C_a - C_{\text{eq}}) \exp(-t/\tau) + C_{\text{eq}}, \quad \tau = \delta/\alpha \quad (ii)$$

Die Zeiten τ liegen bei 300 bis 1000 s. Wenn die Zeit zwischen zwei Tropfen T klein ist gegen τ , dann ändert sich $C(t)$ zwischen zwei Tropfen kaum, und am Auftropfpunkt bleibt die Abscheidungsrate W_0 praktisch konstant. Die folgenden Betrachtungen gelten unter dieser Annahme.

Auf seinem Weg nach außen scheidet das Wasser so lange Kalk ab, bis die Sättigungskonzentration C_{eq} erreicht ist. Da es mit der Konzentration C_a auf den Stalagmiten tropft, ist die in der Zeit dt abgeschiedene Menge also $Q(C_a - C_{\text{eq}}) dt$, wobei Q die pro Sekunde zufließende Wassermenge ist. Dies muss gleich sein der abgeschiedenen Menge $\alpha(C_a - C_{\text{eq}}) \cdot \pi R_{\text{eq}}^2 dt$. Daraus folgt Gl. (2).

Abb. ii zeigt einen Stalagmiten, auf dem ein Wasserfilm mit der Dicke δ radial abfließt. Wir betrachten nun die Oberfläche zwischen den Stellen l_i und l_{i+1} . Die Menge an Kalk, die pro Sekunde in diesen Ring von oben einfließt, ist $C_i \cdot Q$, wobei C_i die Konzentration an der Stelle l_i ist. Die ausfließende Menge ist entsprechend $C_{i+1} \cdot Q$. Die auf der Fläche des Ringes pro Se-

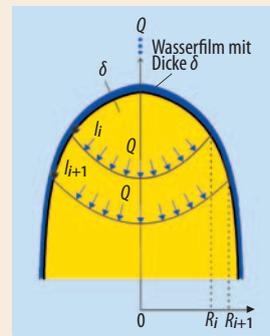


Abb. ii Durch die Wasserzufuhr Q entsteht ein nach außen radial abfließender Wasserfilm.

kunde abgeschiedene Kalkmenge ist $2\pi R_i \Delta l_i \alpha (C_i - C_{\text{eq}})$ mit $\Delta l_i = l_{i+1} - l_i$. Aus der Massenerhaltung folgt

$$2\pi R_i \Delta l_i \alpha (C_i - C_{\text{eq}}) = Q(C_i - C_{i+1}). \quad (iii)$$

Mit $W_i = 1,17 \cdot 10^5 \alpha (C_i - C_{\text{eq}})$ folgt daraus eine rekursive Gleichung für die Wachstumsraten

$$W_{i+1} = W_i (1 - 2\pi \alpha R_i \Delta l_i / Q). \quad (iv)$$

Diese Rekursionsformel ist nun Grundlage eines numerischen Modells, das mit einer Kegelfläche mit Neigungswinkel von 0,1 Grad und der Spitze am Auftropfpunkt startet, damit das Wasser abläuft. Für jeden Zeitschritt legen die Parameter $\alpha, T, C_{\text{eq}}, C_a^{(2)}$ die Wachstumsrate W_0 an der Spitze des Stalagmiten fest. Nun nähert man die aktuelle Oberfläche durch ein Polygon an (Punkte P_i mit Koordinaten x_i) und berechnet die Längen Δl_i und die Neigungswinkel der Tangente im Punkt i . Das Wachstum W_i findet senkrecht zu dieser Tangente statt. In jedem Punkt P_i werden nun die Koordinaten P'_i nach dem Zeitschritt dt berechnet. Die neue Oberfläche $P'_0 \dots P'_i \dots P'_m$ dient dann als Ausgangsfläche für den nächsten Zeitschritt (Abb. i, links). Abb. i zeigt das Ergebnis für zeitlich konstante Wachstumsbedingungen: $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}, T = 30 \text{ s}$.

Gl. (iv) lässt sich mithilfe von Gl. (2) schreiben als

$$W_{i+1} = W_i (1 - 2R_i \Delta l_i / R_{\text{eq}}^2) = W_i (1 - 2\tilde{R}_i \tilde{\Delta l}_i) \quad (v)$$

mit den dimensionslosen Koordinaten $\tilde{R}_i = R_i / R_{\text{eq}}$ und $\tilde{\Delta l}_i = \Delta l_i / R_{\text{eq}}$, d. h. die Ideal-Stalagmiten sind sich geometrisch ähnlich.

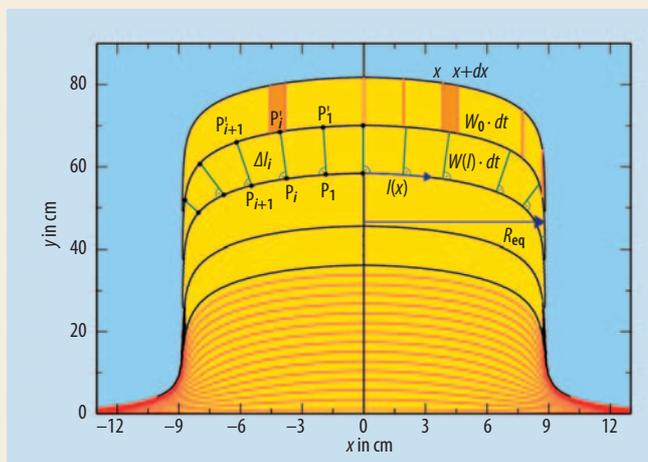


Abb. i Diese Modellierung eines Idealstalagmiten zeigt, dass sich die Form der Oberfläche in der Anfangsphase (rote Linien, Abstand 200 Jahre) ändert, bis sie schließlich eine zeitlich konstante Gleichgewichtsform mit dem Radius R_{eq} annimmt (schwarz, Abstand 1000 Jahre). Der verglichen mit Abb. i flachere Kopf kommt aufgrund der verschiedenen Maßstäbe in x - und y -Richtung zustande.

wird viel CO_2 produziert und $C_a > C_{eq}$. Solche Höhlen enthalten reichen Tropfsteinschmuck, wie viele tropische Höhlen.

Verwendet man nun die Temperaturdaten, die für gemäßigte Breiten mit Temperaturen zwischen 2°C und 11°C aus dem antarktischen Vostok-Eiskern erhalten wurden und nimmt eine lineare Zuordnung von Tropfraten und CO_2 -Konzentration zur Temperatur an, so ergibt das Modell einen kompliziert geformten Stalagmiten (Abb. 4b). Während der Kaltperioden steht wenig Wasser zur Verfügung, und die Wachstumsraten sind klein. Dies drückt sich an den Engstellen des Stalagmiten aus, bei denen wegen des geringen Wachstums die Schichtlinien sehr eng beieinander liegen. Während der Zwischeneiszeiten war das Wachstum höher und die Tropfzeit kurz. Entsprechend sind die Durchmesser größer, und die Zwischenlagen (alle 1000 Jahre) liegen wegen des schnelleren Wachstums weiter auseinander.

Da Stalagmiten also Information über das frühere Klima enthalten, eignen sie sich ähnlich wie Baumringe oder Eiskerne als sog. Klima-Proxies, anhand derer sich das Paläoklima rekonstruieren lässt. Dazu muss man die Stalagmiten allerdings zunächst genau datieren, wozu man die bei vielen Stalagmiten unter dem Mikroskop oder bei Beleuchtung mit UV-Licht sichtbaren Jahresschichten von Dicken zwischen einigen $10\ \mu\text{m}$ bis zu $1\ \text{mm}$ ausnutzt (Abb. 5). In China wurden Stalagmiten gefunden, die bis zu 2000 solcher Laminae aufweisen [8]. Da der im Karst anstehende Kalkstein etwa $2\ \mu\text{g/g}$ Uran enthält, lässt sich das Alter der untersten und der obersten Schicht mithilfe der Uran-Thorium-Methode mit Fehlern von einigen Prozent bestimmen. Dies beruht darauf, dass das Isotop ^{238}U über einige kurzlebige Isotope in ^{234}U und dieses in ^{230}Th zerfällt. Dank der verfeinerten Methoden der Massenspektroskopie (TIMS) reicht etwa $0,5\ \text{g}$ Probenmaterial aus, um das Verhältnis der Isotope $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ zu messen. Aus diesen lässt sich das Alter bis etwa 400 000 Jahre mit einem Fehler von einigen Prozent berechnen.

Stimmt die Zahl der Laminae mit der Altersdifferenz überein, so entspricht jede Schicht einem Jahr. Aus deren Dicke ergibt sich eine Zeitreihe der Wachstumsraten, die Informationen über das frühere Klima enthält [8]. Um solche Daten besser zu entschlüsseln, nimmt man noch weitere Proxies zu Hilfe. Am bedeutendsten ist das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal, also das Konzentrationsverhältnis der ^{18}O - und ^{16}O -Isotope. Wegen ihrer verschiedenen Massen sind ihre chemischen Massenwirkungskonstanten bei allen Reaktionen von Molekülen, die Sauerstoff enthalten, geringfügig verschieden. Wird also aus der Kalklösung des Tropfwassers CaCO_3 abgeschrieben, so unterscheidet sich das



Verhältnis von ^{18}O zu ^{16}O in CaCO_3 etwas von dem im Wasser, weil die Gleichgewichte geringfügig verschieden sind. Dieser Unterschied hängt von der Temperatur ab und ist mithilfe der Massenspektroskopie leicht zu messen. Allerdings reicht dies nicht aus, um die Temperatur in der Höhle zu rekonstruieren: Weil die Sauerstoffatome im Wasser im isotopischen Austausch mit denen in den Karbonat-Ionen stehen und weil das Wasser selbst ein klimaabhängiges Isotopensignal trägt, wird das der Höhlentemperatur überlagert. Denn beim Verdunsten von Wasser aus dem Ozean können die leichten Moleküle schneller das Wasser verlassen als die schweren, sodass der Wasserdampf gegenüber dem Wasser mit leichten Molekülen angereichert ist – ebenfalls ein temperaturabhängiger Effekt. Das globale Verhältnis von Eis- zu Wasserbedeckung verändert ebenfalls die isotopische Zusammensetzung des Regenwassers und damit auch des Tropfwassers in der Höhle. Aus diesen Gründen ist die Interpretation von Zeitreihen sehr kompliziert und oft auch nicht eindeutig. Deshalb versucht man, Lamina-Proxies und $\delta^{18}\text{O}$ aus demselben Stalagmiten zu korrelieren. Da Kalkgebiete, in denen es Höhlen

Abb. 3 Dieser Längsschnitt eines Stalagmiten aus dem Oman zeigt typische Formen bei zeitlich veränderlichen Wachstumsbedingungen [7].

gibt, etwa 10 bis 15 % der Landoberfläche bedecken, lassen sich weltweit Proxies miteinander vergleichen. Stalagmiten wachsen über lange Zeiten. Deshalb erhält man Klima-Proxies bis zu 400 000 Jahre in die Vergangenheit. Auf diesem Gebiet wird weltweit intensiv geforscht.

Die Arbeitsgruppe von Augusto Mangini in Heidelberg hat in Zusammenarbeit mit Christoph Spötl

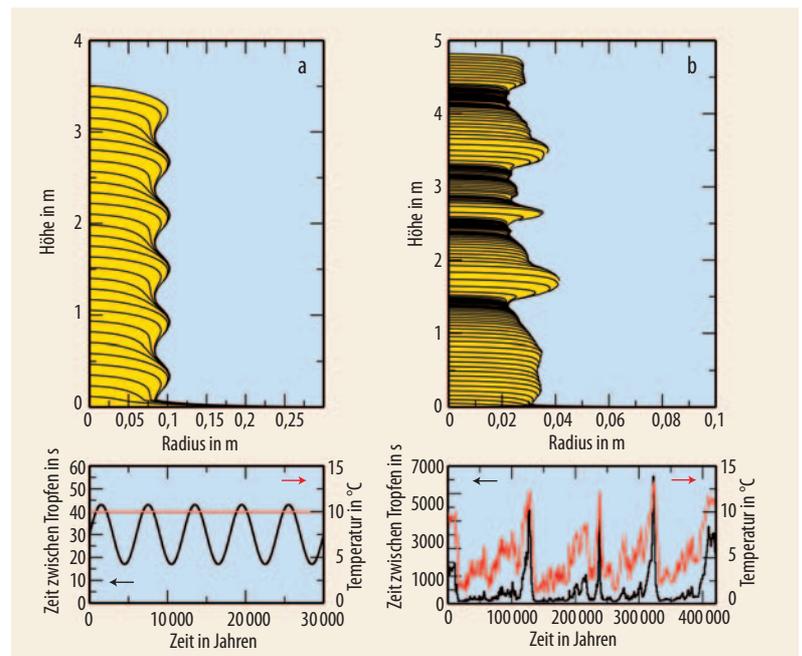


Abb. 4 Bei konstanter Temperatur und sinusförmig variierender Tropfzeit ändert sich auch der Radius des Stalagmiten zyklisch (a, $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-7}\ \text{m/s}$). Mit

der Temperaturvariation aus einem Eiskern (rot) und der entsprechenden Tropfzeit (schwarz) ändern sich Radius und Wachstumsgeschwindigkeit (b).



Abb. 5 Querschnitt eines im Godarville-Tunnel in Belgien von 1960 bis 1992 gewachsenen Stalagmiten. Man erkennt genau 32 Wachstumsschichten von etwa 1 mm Weite.

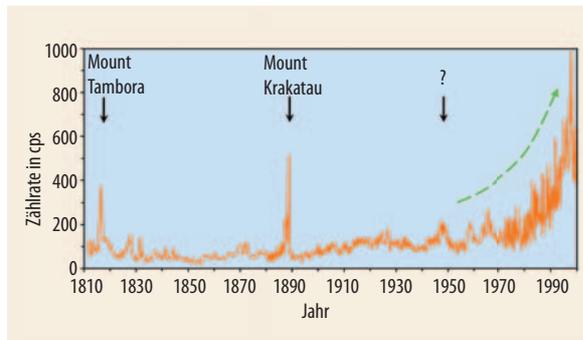


Abb. 6 Sulfatkonzentration längs der Wachstumsachse eines Stalagmiten. Die Zeiten wurden durch radiometrische Datierung und durch Zählen von Laminae erhalten. Die beiden Spitzen fallen zeitlich mit Vulkanausbrüchen zusammen. Der Anstieg ab 1960 ist von Menschen verursacht.

in Innsbruck Stalagmiten aus hochalpinen Höhlen entnommen und hochaufgelöste Zeitreihen von $\delta^{18}\text{O}$ bis zu 2000 Jahren zurück gewonnen [9]. Aus diesen erhält man die Temperaturen in der Höhle, die der Jahresdurchschnittstemperatur der Umgebung entspricht. Insgesamt, so die Autoren, lassen sich ihre Ergebnisse mit entsprechenden anderen Klima-Archiven vergleichen. Die Variation der Temperaturen ist allerdings mit $2,7\text{ }^\circ\text{C}$ höher als z. B. die aus Eiskernen gefundene von $1,5\text{ }^\circ\text{C}$. Während des mittelalterlichen Klimaoptimums zwischen den Jahren 800 und 1300 gibt es mehrere 20 bis 50 Jahre lange Phasen mit Temperaturen, ähnlich den heutigen Durchschnittstemperaturen. Die Temperaturdifferenz zwischen der kleinen Eiszeit (1400 – 1850) und dem mittelalterlichen Klimaoptimum beträgt etwa $1,7\text{ }^\circ\text{C}$.

Mithilfe von Spektralanalysen der Zeitreihen von $\delta^{18}\text{O}$ aus Stalagmiten findet man Zyklen, die auf den solaren Antrieb des Klimasystems hindeuten [7]. Es gibt eine Reihe ähnlicher Schlussfolgerungen aus anderen Stalagmiten weltweit. In der Klimadebatte werden sie in Zukunft gewiss eine größere Rolle spielen, zumal die Methoden in den Untersuchungen von Klimasignalen in Stalagmiten ausgeweitet und verbessert werden.

Ausblick

Die Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Proxies ist nicht immer eindeutig. Daher konzentriert sich ein Teil der gegenwärtigen Forschung darauf, die Chemie der Tropfwasser und den CO_2 -Partialdruck in der Höhle zu beobachten, um diese zum Wetter über die Höhle in Beziehung zu stellen. Man hofft auf diese Weise, $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in Stalagmiten besser zu kalibrieren. Ebenfalls werden die sehr viel mehr verschlüsselten Signale des ^{13}C -Isotops als Proxies verwendet. Hochempfindliche Analysemethoden, z. B. Mikro-Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung, erlauben es, Spurenelemente mit $2\text{ }\mu\text{m}$ Ortsauflösung und mit Empfindlichkeiten von $0,1 - 1,0\text{ ppm}$ nachzuweisen. Daraus lassen sich Proxies von Elementen wie Sr, Ba, Y, P und

S erhalten, die von Oberflächenwasser in die Höhlen transportiert werden, wo sie sich in Stalagmiten ablagern. Diese Proxies liefern ergänzende Informationen (siehe [10] für den Stand der Forschung bis 2005). Ein interessantes Beispiel bildet Schwefel aus Vulkanausbrüchen und aus anthropogenen Prozessen, das als Sulfat oxidiert wird und durch das Grundwasser in das Kalzit von Stalagmiten gelangt (Abb. 6) [11]. Wir sehen, Stalagmiten tragen noch viele geheime Informationen, denen eine wachsende internationale Gemeinschaft von Physikern, Geologen, Chemikern und Mathematikern auf der Spur ist.

Literatur

- [1] N. L. Plummer et al., Amer. J. of Science **278**, 179 (1978)
- [2] D. Buhmann und W. Dreybrodt, Chemical Geology **48**, 189 (1985)
- [3] A. Baker et al., Geochimica et Cosmochimica Acta **62**, 393 (1998)
- [4] H. W. Franke, Studies in Speleology **1**, 89 (1965)
- [5] D. Romanov et al., Geochimica et Cosmochimica Acta **72**, 423 (2008)
- [6] W. Dreybrodt und D. Romanov, acta carsologica **37**, 101 (2008)
- [7] U. Neff, Inaugural-Dissertation, Heidelberg (2001)
- [8] M. Tan et al., Quaternary Science Reviews **25**, 2103 (2006)
- [9] A. Mangini et al., Earth and Planetary Science Letters **235**, 741 (2005)
- [10] I. J. Fairchild et al., Earth-Science Reviews **75**, 105 (2006)
- [11] S. Frisia et al., PAGES News **16** (3), 25 (2008)

DER AUTOR

Wolfgang Dreybrodt (FV Magnetismus) ist Professor i. R. an der Universität Bremen. Nach seiner Promotion 1966 in Frankfurt/Main arbeitete er in Frankfurt, am MIT sowie am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart über Störstellen in Alkalihalogeniden sowie Zyklotron-Resonanz und optische Spektroskopie in Halbleitern. Seit 1974 ist er Professor für Experimentelle Physik an die Universität Bremen, wo er sich zunächst mit Raman-Spektroskopie an Hämproteinen und Porphyrinen und später mit der Physik und Chemie der Karst-Entstehung in Kalkstein und Gipsstein beschäftigte. 2003 erhielt er den Dr.-Benno-Wolf-Preis des Verbandes deutscher Höhlen- und Karstforscher.

