

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät

der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Elke Anne Wiedner
aus Trier

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2004

Laborexperimente zur kinetischen Fraktionierung
stabiler Isotope bei der Sinterbildung

Gutachter: Prof. Dr. Augusto Mangini

Prof. Dr. Kurt Roth

Laborexperimente zur kinetischen Fraktionierung stabiler Isotope bei der Sinterbildung

In dieser Arbeit wurden Laborexperimente zur Fraktionierung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope bei der Kalkfällung durchgeführt und die Einflüsse von Verdunstung und Kinetik auf die Isotopenfraktionierung untersucht. Die Experimente sollen das grundlegende Verständnis dieser Nicht-Gleichgewichtsprozesse verbessern. Die daraus gewonnenen Ergebnisse sind für die paläoklimatische Interpretation der stabilen Isotope von Sintern notwendig.

Bei den Experimenten wurde im Labor Kalk aus stehenden und fließenden Lösungen ausgefällt. Verdunstung führte zu einer starken Erhöhung von $\delta^{18}\text{O}$ und einer schwächeren Erhöhung von $\delta^{13}\text{C}$. Bei der Kalkfällung aus stark übersättigten Lösungen wurde Kalzit und Vaterit ausgefällt. ^{18}O und ^{13}C waren hier ungefähr gleich stark angereichert (bis zu 0,9 ‰). Langsame CO_2 -Ausgasung aus einer stehenden Kalklösung bewirkte, dass der daraus ausgefallte Kalzit bezüglich $\delta^{18}\text{O}$ im Gleichgewicht mit der Lösung stand, ^{13}C dagegen angereichert wurde. Der Effekt auf den Kohlenstoff war antiproportional zur Säulenhöhe der Lösung. Bei schneller CO_2 -Ausgasung kam es zu simultaner Anreicherung von ^{18}O und ^{13}C im ausgefallten Kalk. Die beiden δ -Werte waren korreliert ($\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C} = 0,7$). Damit konnte der sogenannte „Hendy-Effekt“ erstmalig experimentell nachgewiesen und quantifiziert werden. Die experimentellen Daten stehen im Einklang mit Untersuchungen an natürlichen Sintern.

Kinetic fractionation of stable isotopes during speleothem formation in laboratory experiments

In this work laboratory fractionation experiments of oxygen and carbon isotopes during carbonate deposition were carried out and the influence of evaporation and kinetics on the isotope fractionation were tested. The experiments aim to improve the basic understanding of these non-equilibrium processes. The results are important for the palaeoclimatic interpretation of speleothem stable isotopes.

To test this, lime was precipitated from standing and flowing solutions. Evaporation led to a strong increase of $\delta^{18}\text{O}$ and a weaker increase of $\delta^{13}\text{C}$. During the lime precipitation from strongly super-saturated solutions, calcite and vaterite were deposited. ^{18}O and ^{13}C were enriched to a similar extent (up to 0.9 ‰). Slow CO_2 degassing from a standing lime solution resulted in the deposition of calcite. $\delta^{18}\text{O}$ of the precipitated calcite was in equilibrium with the solution, whereas ^{13}C was enriched. The effect on the carbon was inversely proportional to the column height of the solution. When degassing of CO_2 was fast, simultaneous enrichment of ^{18}O and ^{13}C occurred in the precipitated lime. Both δ -values were correlated ($\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C} = 0.7$). With this, the so-called “Hendy-Effect” was experimentally proved and quantified for the first time. The experimental data are consistent with results from natural speleothems.

Inhalt

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	6
2.1	Die Entstehung natürlicher Sinter	6
2.2	Lösung und Ausfällung von Kalk.....	6
2.3	Stabile Isotope	9
2.4	Kristallformen des Kalks.....	15
3	Experimente	17
3.1	Versuchsaufbau	18
3.1.1	Rinnenexperiment.....	18
3.1.2	Becherexperiment.....	20
3.2	Versuchsdurchführung	21
3.2.1	Vorbereiten und Starten eines Experiments	21
3.2.2	Durchführung	21
3.2.3	Beenden des Experiments und Probenaufbereitung	21
3.2.4	Messung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.....	22
3.3	Experimentübersicht.....	23
3.4	Experiment 22	24
3.4.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	25
3.4.2	$\delta^{13}\text{C}$ -Messung	27
3.4.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	28
3.5	Becherexperiment 24.....	29
3.5.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	29
3.5.2	$\delta^{13}\text{C}$ -Messung	30
3.5.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	31
3.6	Rinnenexperiment 25.....	32
3.6.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	32
3.6.2	$\delta^{13}\text{C}$ -Messung	34
3.6.3	$\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich	35
3.6.4	Mikroskopische Strukturen	36
3.6.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	36
3.7	Rinnenexperiment 29.....	37
3.7.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	37
3.7.2	$\delta^{13}\text{C}$ -Messung	38
3.7.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	38

Inhalt

3.8	Becherexperiment 33.....	39
3.8.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	39
3.8.2	$\delta^{13}\text{C}$ -Messung.....	40
3.8.3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	42
3.9	Rinnenexperiment 37.....	43
3.9.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	43
3.9.2	$\delta^{13}\text{C}$ -Messung.....	45
3.9.3	$\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich.....	47
3.9.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	48
3.10	Rinnenexperiment 39.....	49
3.10.1	$\delta^{18}\text{O}$ -Messung.....	49
3.10.2	Massenverteilung.....	50
3.11	Becherexperiment 41.....	53
3.11.1	Teilexperimente 41.1 A und 41.2 A.....	53
3.11.2	Teilexperimente 41.1 B bis D und 41.2 B bis D.....	57
3.11.3	Mikroskopische Struktur der Proben.....	58
3.11.4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung.....	60
3.12	Probleme und Lösungsansätze.....	62
3.12.1	Schwierigkeiten des Experiments.....	62
3.12.2	Lösungsansätze.....	63
3.12.3	Fehlerabschätzung.....	64
4	Vergleich der Ergebnisse mit natürlichen Sintern.....	66
5	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	71
6	Ausblick.....	73
7	Anhang.....	74
7.1	Berechnungen der Lösungszusammensetzungen mit PHREEQC.....	74
7.2	Versuchsdurchführung des Rinnenexperiments.....	78
7.2.1	Geräte und Materialien.....	78
7.2.2	Vorbereitung und Aufbau.....	80
7.2.3	Versuchsdurchführung.....	85
7.2.4	Beenden des Versuchs.....	85
7.2.5	Nachbereitung.....	86
7.3	Versuchsdurchführung des Becherexperiments.....	87
7.3.1	Geräte und Materialien.....	87
7.3.2	Vorbereitung.....	87
7.3.3	Versuchsdurchführung.....	88

7.3.4	Beenden des Versuchs	88
7.3.5	Nachbereitung.....	89
7.4	Überblick über die Ergebnisse der Experimente	90
8	Literaturverzeichnis	92

1 Einleitung

Das Klima der Erde unterliegt einem ständigen Wandel. Diese Klimaänderungen spiegeln sich z. B. in den Variationen der stabilen Isotope von Sintern wie zum Beispiel Stalagmiten wider. Da Sinter präzise datierbar sind, können sie Informationen über den Verlauf des Klimas der Vergangenheit liefern. In dieser Arbeit wird untersucht, welche Parameter die Zusammensetzung der stabilen Isotope im Kalk von Sintern beeinflussen und wie groß diese Effekte sind. Dazu soll das Verständnis der Isotopenfraktionierung des Sauerstoffs und Kohlenstoffs bei der Kalkfällung durch Laborexperimente verbessert werden.

Außerdem soll der für die Interpretation der stabilen Isotope wichtige „Hendy-Effekt“ (Hendy 1971) experimentell nachgewiesen werden. Er besagt, dass der schnelle Verlust von CO_2 aus einer Kalklösung im ausgefällten Kalzit zu einer simultanen Anreicherung von ^{13}C und ^{18}O führt.

Experimente im Labor haben gegenüber Untersuchungen an rezenten natürlichen Sintern viele Vorteile. Die Tropfsteine in Höhlen sind häufig schwer zugänglich, was zu einem hohen Zeitverlust führt und zu erheblichen Schwierigkeiten beim Transport empfindlicher Geräte. Die vollständige und kontinuierliche Überwachung des Systems ist aufwendig, da das System komplex ist und man nicht jederzeit vor Ort sein kann. Laborexperimente hingegen sind klar überschaubar und können mit einfachen Mitteln ununterbrochen überwacht werden. Wichtig ist auch, dass hier im Gegensatz zur Natur die Parameter gezielt gewählt werden können und jeder Testparameter systematisch variiert werden kann. Außerdem bleiben während eines Experiments anders als beim Höhlensystem alle Parameter konstant.

1969 wurden bereits Laborexperimente durchgeführt, bei denen Kalk mit CO_2 in Wasser gelöst und anschließend auf einer Rinne wieder ausgefällt wurde (Fantidis 1969; Fantidis und Ehhalt 1970). Beim Fließen der Lösung über die Rinne gaste CO_2 aus und Kalk schied sich ab. Der Kalk wurde bei niedrigen Flussraten in Abhängigkeit von der bereits ausgeschiedenen Kalkmenge tendenziell bezüglich Sauerstoff und Kohlenstoff isotopisch schwerer. $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ waren miteinander korreliert ($\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C} = 0,6$). O'Neil (1969) und Kim und O'Neil (1997) fällten Kalk aus übersättigten Kalklösungen unterschiedlicher Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur aus. Sie stellten eine Temperatur-Isotopie-Beziehung für die Gleichgewichtsfraktionierung bei der Kalzitfällung auf:

$$1000 \ln \alpha (\text{Kalzit-H}_2\text{O}) = 18,03 \cdot 10^3 \cdot \text{T}^{-1} - 32,42$$

Außerdem fanden sie – ähnlich wie Tarutani et al. (1969), dass Vaterit-Kalzit-Gemische gegenüber reinem Kalzit um 0,6 ‰ bezüglich $\delta^{18}\text{O}$ angereichert waren.

Gleichzeitig mit Ehhalt und O'Neil erforschten Emrich (1970) et al. und Vogel et al. (1970) sowie Mook et al. (1974; 1994) die Gleichgewichtsfraktionierungen der Kohlenstoffisotope im Kalk-Kohlensäure-System (Abbildung 2.5).

Huang und Fairchild (2000) fällten Kalk unter höhlenähnlichen Bedingungen im Laborexperiment aus, um die Fraktionierung von Strontium und Magnesium zu untersuchen. Dazu ließen sie eine NaHCO_3 -Lösung und eine CaCl_2 -Lösung bei einer kontinuierlichen Flussrate zusammenfließen und auf einen Probenträger tropfen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Experimente von Fantidis und Ehhalt, von Kim und O'Neil und von Huang und Fairchild abgewandelt und weiterentwickelt. Es wurden die Effekte von Verdunstung, Reaktionskinetik, Konzentrations- und Volumenänderung der Kalklösung und der Kristallstrukturen (Kalzit und Vaterit) auf die Isotopenfraktionierung bei der Kalkfällung untersucht. Die Ergebnisse der Experimente werden mit Isotopenmessungen an natürlichen Stalagmiten und der theoretischen Vorhersage von Hendy (1971) verglichen.

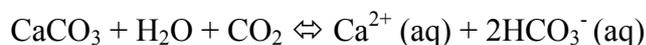
2 Grundlagen

2.1 Die Entstehung natürlicher Sinter

Höhlsinter wie Stalaktiten und Stalagmiten bilden sich in Karstgebieten, d.h., in Regionen in denen Regenwasser vorwiegend unterirdisch durch zerklüftetes Kalkgestein abläuft. Beim Einsickern in den Boden nimmt das Regenwasser Kohlendioxid auf, das dort durch Verrottung von Pflanzen und Wurzelatmung angereichert ist. Der Partialdruck des CO₂ im Boden beträgt bis zu 100 000 ppm und liegt damit um knapp drei Größenordnungen über dem atmosphärischen Partialdruck (340 ppm). Die kohlen-sauren Wässer fließen anschließend durch das darunter liegende klüftige Kalkgestein und korrodieren dieses. Gelangt diese Kalklösung nun ins Innere einer Höhle, in der der CO₂-Partialdruck bei ausreichender Ventilation ungefähr dem atmosphärischen CO₂-Druck entspricht, so gast CO₂ bei der Neueinstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts aus und es wird Kalk (CaCO₃) ausgefällt. An der Höhlendecke hängende Tropfen führen zur Bildung von Stalaktiten und Sinterfahnen; auf dem Boden auftreffende Tropfen bilden Stalagmiten und Unterwassersinter. Die Tropfraten können für verschiedene Höhlen und selbst für benachbarte Stalagmiten sehr unterschiedlich sein und mit der Zeit stark variieren. (Hendy 1971; Dreybrodt 1988)

2.2 Lösung und Ausfällung von Kalk

Zum Verständnis des Systems, in dem Stalagmiten gebildet werden, ist die genaue Kenntnis der Reaktionsabläufe und der Lösungskonzentrationen aller beteiligten Stoffe erforderlich. Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt die Kalklösung und Fällung:



Die Löslichkeit von Kalk in kohlen-saurem Wasser ist von dem CO₂-Partialdruck über der Lösung und der Temperatur abhängig. Sie kann unter Verwendung der Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen berechnet werden (Abbildung 2.1).

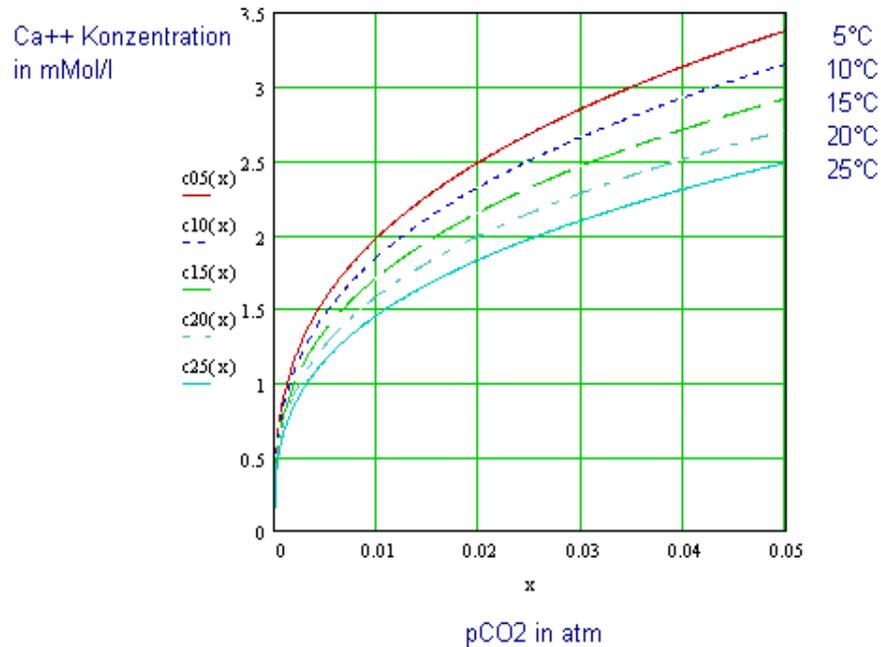


Abbildung 2.1: Berechnete Löslichkeit von Kalk in Wasser in Abhängigkeit vom CO₂-Druck über der Löslichkeit für verschiedene Temperaturen. Konstanten aus Sigg und Stumm (1991).

Die Konzentrationen der einzelnen an der Reaktion beteiligten Ionen liest man aus der logarithmischen Darstellung der Reaktionsgleichungen der einzelnen Teilschritte ab. Für einen atmosphärischen CO₂-Druck von 320 ppm ergibt sich die in Abbildung 2.2 gezeigte Graphik:

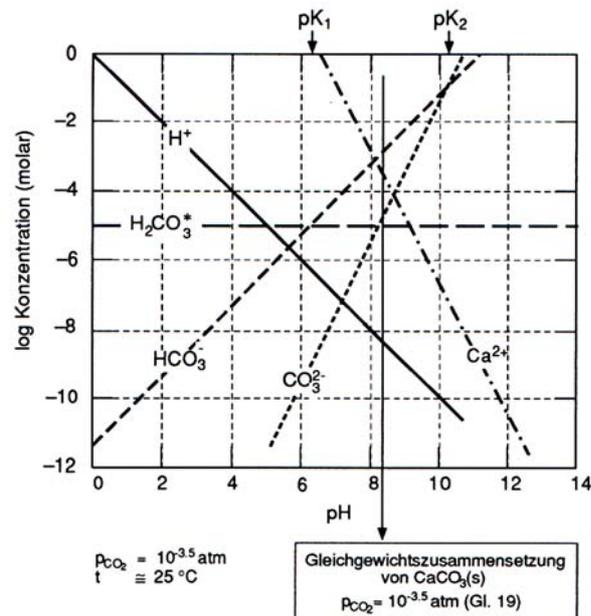


Abbildung 2.2: Lösungszusammensetzung für das Drei-Phasensystem Luft-Wasser-Kalk im Gleichgewicht für einen CO₂-Partialdruck in der Gasphase von 320 ppm (Sigg und Stumm 1991).

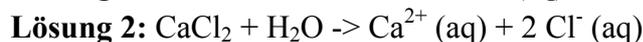
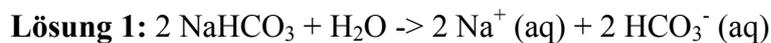
Die dem natürlichen Prozess bei der Stalagmitenbildung entsprechende Methode zur Herstellung der Tropflösung wäre das Einleiten von CO₂ in Wasser und das anschließende

2 Grundlagen

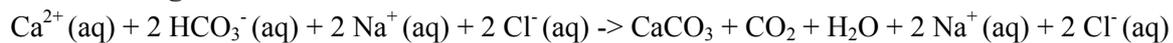
Lösen von festem CaCO_3 . Diese Methode erweist sich als problematisch, da es schwierig ist, die exakte Menge des gelösten CO_2 zu bestimmen. Zudem ist CaCO_3 schwer und nur langsam löslich. Es kann kaum ausgeschlossen werden, dass sich im Vorratsbehälter noch geringe Mengen ungelösten Kalks befinden. Zudem müssten der Vorratsbehälter und die Pumpenschläuche, sowie alle Übergänge zu den Kapillaren absolut gasdicht sein. Diese Probleme ergeben sich nicht, wenn man eine NaHCO_3 -Lösung und eine CaCl_2 -Lösung herstellt, beide Lösungen mit Laborluft equilibriert und erst während des Experiments unmittelbar vor dem Heraustropfen mischt. Durch Wägung der trockenen Salze lassen sich die Konzentrationen der gelösten Salze bestimmen. Vor dem Mischen der Lösungen kann es nicht zur Kalkfällung kommen, da nur die Mischlösung gelösten Kalk enthält.

Reaktionen

Es finden folgende Reaktionen statt:



Mischlösung:



Man entnimmt den Reaktionsgleichungen, dass die Mischlösung gleich der Lösung von Kalk in kohlensaurem Wasser ist, dem man Kochsalz (NaCl) zugefügt hat. Nachdem die Lösung in Kontakt mit einem Gasvolumen mit niedrigerem CO_2 -Druck als in der Lösung tritt, gast CO_2 aus und infolgedessen fällt schwerlöslicher Kalk aus. Das leicht lösliche NaCl bleibt unverändert in Lösung und fließt mit der überschüssigen Flüssigkeit ab. Es beeinflusst auf Grund seiner chemischen Eigenschaft und seiner geringen Konzentration das Experiment nicht (Mortimer 1973).

Sättigung

Für die Teilreaktion $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ist das Löslichkeitsprodukt

$K = 10^{-8,39}$ bei 20°C (Sigg und Stumm 1991). Das heißt für

$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K < 1$ ist eine Kalklösung untersättigt (Kalk wird gelöst),

$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K = 1$ ist eine Kalklösung gesättigt (Gleichgewichtszustand),

$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K > 1$ ist eine Kalklösung übersättigt (Kalk wird ausgefällt).

Man definiert den Sättigungsindex SI als

$$\text{SI} = \log ([\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / K).$$

Dann gilt entsprechend:

$\text{SI} < 0$: Die Kalklösung ist untersättigt.

$\text{SI} = 0$: Die Kalklösung ist gesättigt.

$\text{SI} > 0$: Die Kalklösung ist übersättigt.

Das Löslichkeitsprodukt bzw. der Sättigungsindex sagt nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Auch bei einem Sättigungsindex deutlich über Null kann es auf Grund der Langsamkeit der Reaktion sein, dass es innerhalb des Beobachtungszeitraums zu keiner messbaren Kalkfällung kommt.

2.3 Stabile Isotope

Isotopenfraktionierung

(Mook 1994; Roedel 1994; Neff 2001)

In einem Isotopengemisch ist das Isotopenverhältnis definiert als:

$$R = \frac{\text{Konzentration des seltenen Isotops}}{\text{Konzentration des häufigen Isotops}}$$

Unterschiede in den chemisch-physikalischen Eigenschaften von Isotopen eines Isotopengemischs werden durch die Massendifferenz der Atomkerne verursacht. Die Folge ist eine sogenannte Fraktionierung der Isotope bei der Reaktion eines Stoffes oder bei seinem Übergang von einer Phase in eine andere, d.h. bei diesem Übergang ändert sich das Isotopenverhältnis.

Die Isotopenfraktionierung wird quantitativ beschrieben durch:

$$\frac{R_B}{R_A}$$

R_B / R_A ist das Isotopenverhältnis R eines Elements in einer Verbindung oder einer Phase B relativ zu dem in A. R_B / R_A beschreibt damit die Anreicherung ($R_B / R_A > 1$) oder Abreicherung ($R_B / R_A < 1$) des seltenen Isotops im Gemisch B in Bezug auf Gemisch A.

Man unterscheidet zwischen zwei Arten der Fraktionierung:

1. Gleichgewichts-Fraktionierung

Diese Form von Fraktionierung trifft man bei (thermodynamischen) Gleichgewichtsreaktionen an. Bei der Gleichgewichtsfraktionierung stellt sich zwischen einer Phase A und einer Phase B (bzw. zwischen einer chemischen Verbindung A und einer Verbindung B) eine feste Relation R_B / R_A der Isotopenverhältnisse ein. Man definiert den Gleichgewichtstrennfaktor:

2 Grundlagen

$$\alpha = \frac{R_B}{R_A}$$

Da Isotopeneffekte im Allgemeinen klein sind, betrachtet man häufig auch die Abweichung der Fraktionierung α von 1:

$$\varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 \quad [\text{‰}]$$

ε ist die sogenannte Gleichgewichtstrennung.

2. Kinetische Fraktionierung

Dieser Effekt tritt bei irreversiblen physikalischen oder chemischen Prozessen auf. Typische Beispiele sind die Verdampfung von Wasser bei sofortigem Entfernen des Wasserdampfes; Absorption und Diffusion von Gasen, irreversible chemische Reaktionen wie der bakterielle Abbau von Pflanzen und die schnelle Kalzitausscheidung. Die kinetische Fraktionierung ist in erster Linie durch die Bindungsenergie des Ausgangsgemisches bestimmt, in dem sich die isotopisch leichteren Moleküle schneller bewegen, bzw. schneller reagieren.

Ein wichtiges Beispiel für die theoretische Beschreibung von nicht-Gleichgewichtsfractionierungen ist die Rayleigh-Fraktionierung.

Rayleigh-Fraktionierung

Einem Reservoir (ohne Zufluss) einer chemischen Verbindung mit anfänglich N_0 Molekülen und Isotopenverhältnis R_0 werden kontinuierlich dN Moleküle durch den Übergang in eine andere Phase oder Verbindung entzogen. Dabei sollen die dN Moleküle zum Zeitpunkt ihrer Entfernung im isotopischen Gleichgewicht mit dem Reservoir stehen. (Man beachte, dass lediglich die zu diesem Zeitpunkt entzogenen dN Moleküle im Gleichgewicht mit dem momentanen Reservoir stehen, und nicht die Gesamtheit aller entfernten Moleküle.) Dann kann man das Isotopenverhältnis R des Reservoirs in Abhängigkeit von der verbliebenen Zahl N der Moleküle bestimmen. Die dN entzogenen Moleküle besitzen das Isotopenverhältnis $\alpha \cdot R$, wobei α der zur Fraktionierung gehörige Gleichgewichtsfaktor ist.

Bei dem Entzug von dN Molekülen aus dem Reservoir ändern sich dort Anzahl und Isotopie der verbliebenen Moleküle:

$$N \rightarrow N - dN, \quad R \rightarrow R - dR$$

Andererseits gilt wegen der Stofferhaltung:

$$N \cdot R \rightarrow N \cdot R - dN \cdot \alpha \cdot R$$

$N \cdot R$	→	$dN \cdot \alpha \cdot R$
	→	$(N - dN) \cdot (R - dR) =$ $NR - dN \cdot \alpha \cdot R$

Zusammen ergibt sich daraus die Differentialgleichung:

$$(N - dN) \cdot (R - dR) = N \cdot R - dN \cdot \alpha \cdot R, \quad \text{bzw.}$$

$$\frac{dR}{dN} = \frac{R}{N} \cdot (\alpha - 1),$$

wenn man das Produkt $dN \cdot dR$ von Differentialen vernachlässigt.

Ihre Lösung unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen lautet:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha - 1}.$$

Mit $\varepsilon = \alpha - 1$ und $\varepsilon^* = \frac{R}{R_0} - 1$ hat die Gleichung die Gestalt:

$$\varepsilon^* = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\varepsilon} - 1$$

Wird also ein Reservoir mit anfänglichem Wert δ_0 durch Rayleigh-Fraktionierung von N_0 auf N Moleküle verkleinert, stellt sich der δ -Wert auf $\delta = \delta_0 + \varepsilon^*$ ein.

Isotopen-Standards

Die Verhältnisse der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in Karbonaten werden in der δ -Notation dargestellt, die die Abweichung gegenüber dem VPDB-Standard (*Vienna PeeDee Belemnite*) in Promille ausdrückt.

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{VPDB}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad [\text{‰}]$$

2 Grundlagen

Der VPDB Standard hat gegenüber dem NBS 19-Standard (National Bureau of Standards) den Wert +1,95 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$), bzw. -2,2 ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) (MOOK, 1994).

Die Sauerstoffisotopie von Wasser wird meist als Abweichung gegen das *Vienna Standard Mean Ocean Water* (VSMOW) angegeben mit:

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}(\text{VSMOW}) = (2005,20 \pm 0,45) \cdot 10^{-6} \text{ oder } \approx 0,2\% \text{ } ^{18}\text{O}$$

Für die Umrechnung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von VPDB nach VSMOW gilt:

$$\begin{aligned}\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} &= 1,03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} + 30,86 \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} &= 0,97006 \delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} - 29,94\end{aligned}$$

Beziehung zwischen α und δ

Um die Gleichgewichtskonstante α für die Kalzitfällung aus den δ -Werten des Wassers und des Kalzits zu berechnen, muss man den bezüglich VPDB gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Kalzits mit obiger Formel für den VSMOW-Standard umrechnen. Dann folgt aus den Definitionen:

$$\alpha_{\text{Kalzit-Wasser}} = \left[\frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}^{\text{Kalzit}} / 1000) + 1}{(\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}^{\text{Wasser}} / 1000) + 1} \right]$$

oder

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}^{\text{Kalzit}} = \left[\alpha \cdot \left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}^{\text{Wasser}}}{1000} + 1 \right) - 1 \right] \cdot 1000 \quad [\text{‰}]$$

oder

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}^{\text{Wasser}} = \left[\alpha^{-1} \cdot \left(\frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}^{\text{Kalzit}}}{1000} + 1 \right) - 1 \right] \cdot 1000 \quad [\text{‰}]$$

Isotopenfraktionierung bei der Kalzitfällung

Kim und O'Neil (1997) ermittelten experimentell für $\alpha_{\text{Kalzit-Wasser}}$ die Beziehung

$$1000 \ln \alpha = 18,03 (10^3 \text{ T}_\text{K}^{-1}) - 32,42$$

$$\text{also } \alpha = \exp (18,03 T_K^{-1} - 0,03242)$$

$$\text{mit } T_K = T_{\circ C} + 273,16.$$

Für Abschätzungen kann auch eine einfache lineare Beziehung verwendet werden, die man erhält, wenn man die mit obigen Formeln berechnete Differenz:

$$\delta^{18}O_{VPDB}^{Kalzit} - \delta^{18}O_{VSMOW}^{Wasser}$$

gegen die Temperatur in °C für 0 bis 30 °C aufträgt und linear fittet.

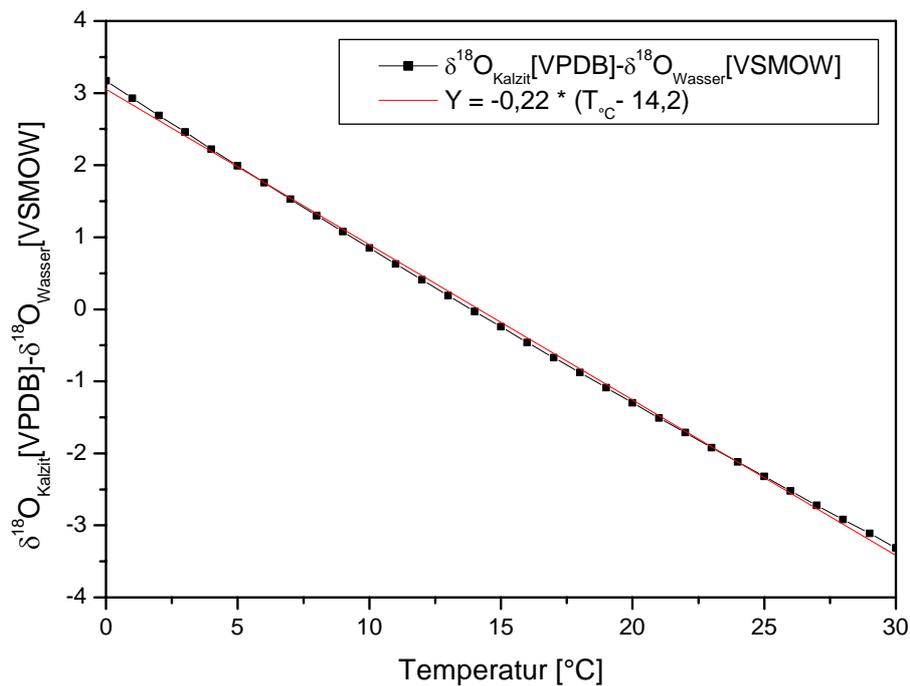


Abbildung 2.3: Aufgetragen ist die Differenz $\delta^{18}O_{VPDB}^{Kalzit} - \delta^{18}O_{VSMOW}^{Wasser}$ berechnet mit der Formel von Kim und O'Neil (1997) gegen die Temperatur in °C und der zugehörige lineare Fit.

Es folgt in guter Näherung

$$\delta^{18}O_{VPDB}^{Kalzit} = \delta^{18}O_{VSMOW}^{Wasser} - 0,22 \cdot (T_{\circ C} - 14,2) \text{ [‰]}.$$

Für manche Überlegungen ist es wichtig, die Teilschritte der Isotopenfraktionierung bei der Kalkfällung zu betrachten. In den folgenden Graphiken sind die Gleichgewichtstrennungen für das Kohlendioxid-Wasser-Kalk-System bezüglich Sauerstoff und Kohlenstoff dargestellt.

2 Grundlagen

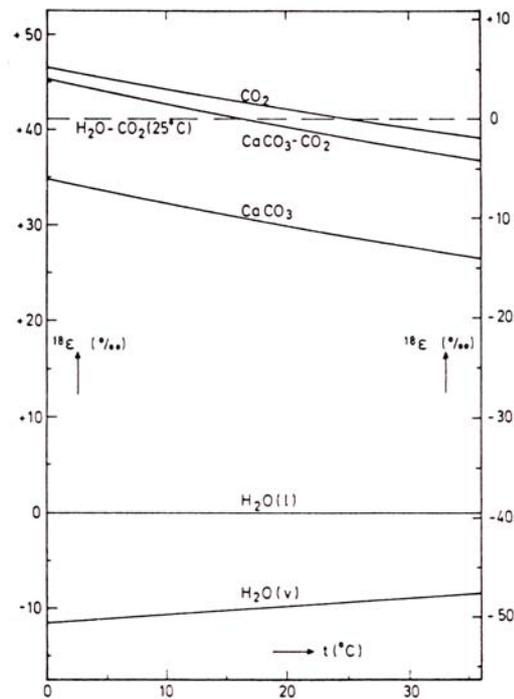


Abbildung 2.4: Temperaturabhängige Gleichgewichtstrennungen für Sauerstoffisotope zwischen flüssigem $\text{H}_2\text{O}(l)$, Wasserdampf (v) , gasförmigem $\text{CO}_2(g)$, festem $\text{CaCO}_3(s)$ und CO_2 , das durch Lösen von CaCO_3 bei 25°C mit 100% Phosphorsäure gebildet wurde, bezüglich H_2O (linke Achse) und bezüglich CO_2 , das im isotopischen Gleichgewicht mit Wasser bei 25°C steht (rechte Achse). (Mook 1994)

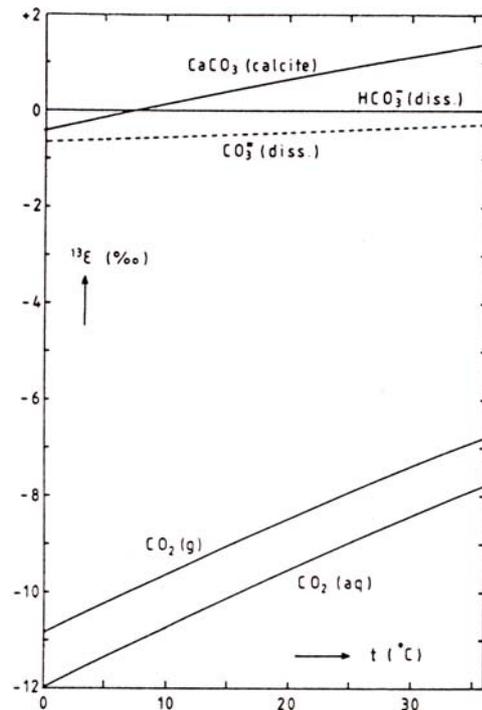


Abbildung 2.5: Temperaturabhängige Gleichgewichtstrennungen für Kohlenstoffisotope zwischen gasförmigem $\text{CO}_2(g)$, gelöstem CO_3^{2-} und festem $\text{CaCO}_3(s)$ bezüglich gelöstem HCO_3^- . (Mook 1994)

2.4 Kristallformen des Kalks

(Quelle: http://www.birkhauser.ch/books/ingw/6216-2_Stark_Kapitel3.pdf)

Kalk (Kalziumkarbonat, CaCO_3) kann in unterschiedlichen Kristallformen vorliegen.

Kalzit

Kalzit (Calcit) ist die häufigste und stabilste Kristallform des Kalziumkarbonatgesteins. Sie ist trigonal und bildet farblose und klar durchscheinende Kristalle (Abbildung 2.6, Abbildung 2.7). Die Elementarzelle ist ein Rhomboeder.



Abbildung 2.6: Kalzitkristalle

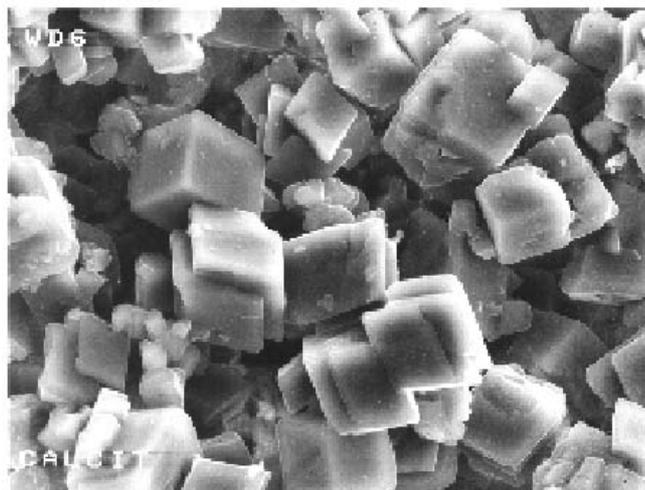


Abbildung 2.7: REM-Aufnahme von Kalzit

2 Grundlagen

Aragonit

Aragonit ist in der Natur die seltenere gesteinsbildende Form des Kalks (Abbildung 2.8). Die Kristallform ist rhombisch. Die Kristalle sind farblos oder weiß.

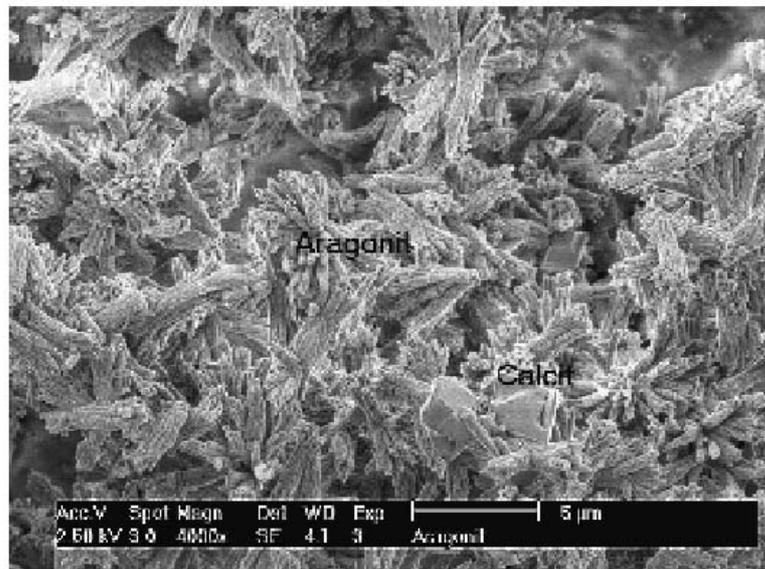


Abbildung 2.8: ESEM-Aufnahme von Aragonit

Vaterit

Vaterit ist die hexagonal kristallisierende, instabile Kristallform des Kalziumkarbonats (Abbildung 2.9).

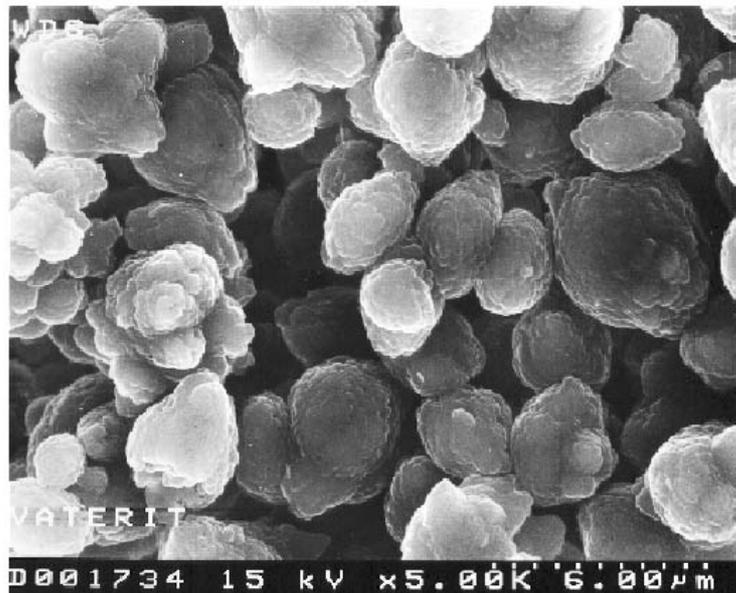


Abbildung 2.9: REM-Aufnahme von Vaterit

3 Experimente

In diesem Kapitel werden die Versuchsaufbauten, die Durchführungen der Experimente, ihre Ergebnisse und ihre Interpretationen präsentiert. Es wurden 2 Typen von Experimenten durchgeführt: Rinnenexperimente und Becherexperimente.

Das Rinnenexperiment soll so einfach wie möglich ein natürliches Höhlensystem mit Sinterbildung darstellen. Bei diesem Experiment läuft eine Kalklösung einige Wochen lang mit kontinuierlichem Fluss über eine Rinne. Dieses Experiment simuliert die Bildung einer Sinterfahne oder das Herabrinnen eines Tropfwassers an einem Stalagmit. Die Untersuchung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Experiments erfolgt in Abhängigkeit von der durch die Lösung zurückgelegten Wegstrecke. Die Isotopenwerte des Kalks am Anfang der Rinne können mit den Werten auf der Wachstumsachse eines natürlichen Stalagmiten verglichen werden. Die Werte entlang der Rinne entsprechen den Isotopenwerten in einer Wachstumslage eines Sinters. Die Isotopenanalyse in einer Wachstumsschicht von Stalagmiten ist der sogenannte „Hendy-Test“ (Hendy 1971). Er gibt Auskunft darüber, ob ein Stalagmit bzw. die jeweilige Schicht im isotopischen Gleichgewicht mit der Tropflösung oder unter kinetischer Kalkfällung gebildet wurde. Außerdem trägt dieses Experiment zum Verständnis des zeitlichen Verlaufs der Kalkfällung innerhalb der ersten Sekunden bis Minuten bei, da die Wegstrecke über die Fließgeschwindigkeit den Ausfällungszeitpunkt definiert. Abstrakter betrachtet liefert das Experiment den Zusammenhang zwischen Isotopieänderung und Ausgasungsgrad von CO_2 .

Das Becherexperiment, bei dem Kalklösungen für einige Tage in offenen Bechern stehen, gibt Aufschluss über die Kalkfällung aus einem Lösungsreservoir ohne Zu- und Abfluss. Diese Situation finden wir in der Natur bei stehenden Wasserfilmen auf einem Stalagmiten, über dem die Tropftätigkeit kurzzeitig ausgesetzt hat, oder bei Unterwassersintern in Mulden am Höhlenboden (Flowstone). Mit dem Becherexperiment kann man auch den zeitlichen Verlauf der Lösungszusammensetzung bezüglich der stabilen Isotope in Intervallen von einigen Tagen beobachtet, indem der ausgefällte Kalk regelmäßig entnommen und analysiert wird. Auch hier kann die Isotopieänderung in Abhängigkeit vom Ausgasungsgrad untersucht werden.

Versuchsaufbau und Durchführung wurden nach jedem Experiment mit Hilfe der Analyseergebnisse auf mögliche Fehlerquellen untersucht und kontinuierlich überarbeitet. Zudem erforderte jede neue Fragestellung kleine Änderungen am Aufbau. Im folgenden soll für jeden Versuchstyp exemplarisch ein Versuchsaufbau vorgestellt werden.

3.1 Versuchsaufbau

Fotos der Versuchsaufbauten finden sich im Anhang (Kapitel 7.2). Technische Details werden in der Arbeit von Gewies (2003) erörtert.

3.1.1 Rinnenexperiment

Der gesamte Versuchsaufbau – bis auf die Gasflasche - befindet sich in einem Kühltank (Abbildung 3.1). Der herkömmliche Temperaturregler des Kühltanks wurde durch einen speziellen Kompaktregler ersetzt, um die Versuchstemperatur auf $\pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C}$ einstellen zu können. Zusätzlich werden am Experiment räumlich verteilt 4 Temperatursensoren angebracht, die an einen Datenschreiber angeschlossen sind. So können die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung permanent auf $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ genau überwacht und Temperaturfehler bei der Isotopenfraktionierung rechnerisch korrigiert werden. Mehrere Ventilatoren im Innern des Kühltanks minimieren die Temperaturgradienten.

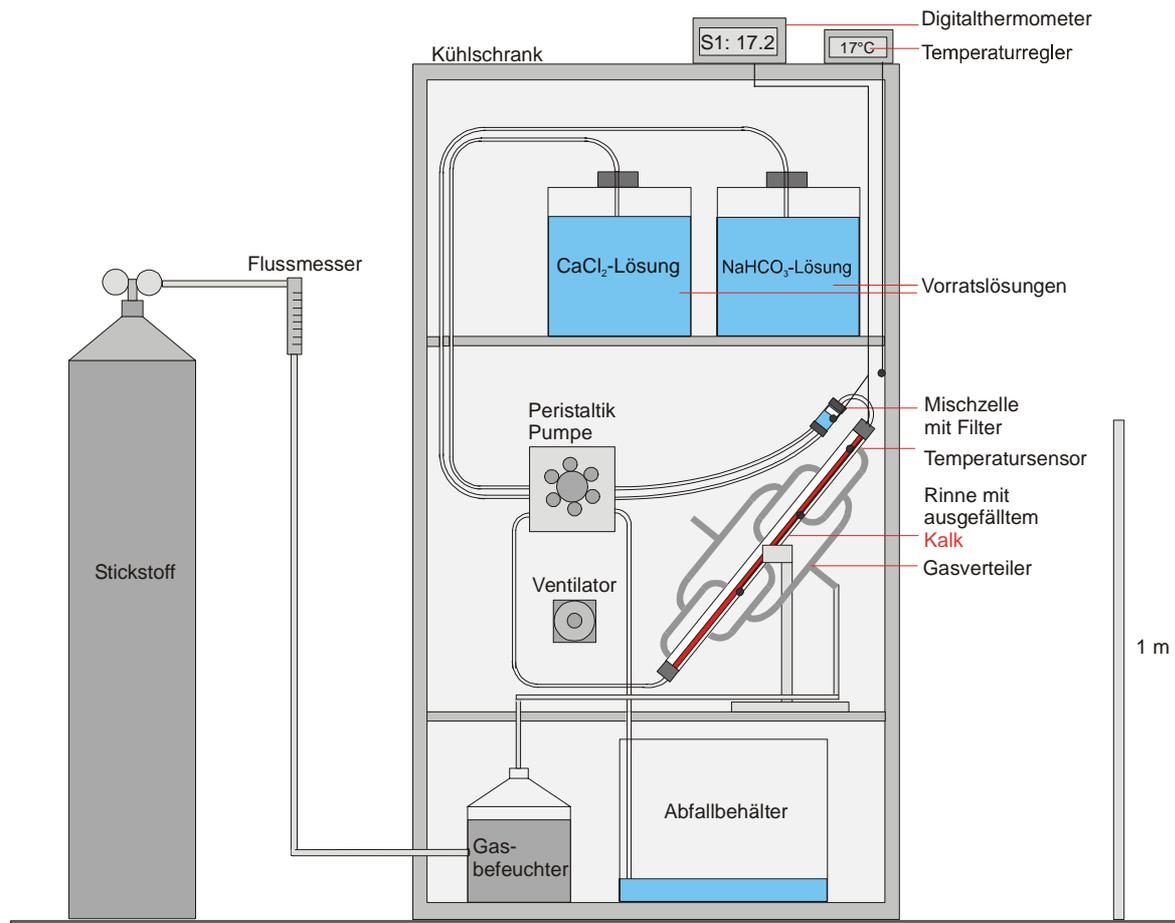


Abbildung 3.1: Schematischer Versuchsaufbau zur Kalkfällung entlang einer Rinne

Die Vorratslösungen – eine 0,006 molare NaHCO_3 -Lösung und eine 0,0026 molare CaCl_2 -Lösung - werden in Glasflaschen aufbewahrt. Mit Hilfe einer Peristaltikpumpe werden die Lösungen über zwei Edelstahlkapillaren und Tygon-Pumpenschläuche aus den Vorratsflaschen im Verhältnis 1 : 1 in eine gläserne Mischzelle gepumpt und gefiltert. Von dort wird die Mischlösung über eine Rinne laufen gelassen, auf der ein Glasfaserfilterstreifen liegt. Auf diesem scheidet sich während des Experiments Kalk ab. Die abfließende Lösung wird durch die Peristaltikpumpe abgeführt, um einen gleichmäßigen Abfluss zu garantieren. Die Rinne befindet sich in einer Röhre, in die von der Seite über einen Gasverteiler verschiedene Gase mit kontrolliertem Fluss (140 ml/min) geleitet werden können. Das Gas in der Röhre wird so alle 2 Minuten ausgetauscht. Um eine räumlich homogene Gaszusammensetzung entlang der Rinne zu erreichen, wird das Gas senkrecht zur Fließrichtung der Lösung über die Rinne geleitet. Soll das Experiment bei 100 % relativer Feuchte durchgeführt werden, lässt man das Gas, z.B. Stickstoff, zuvor durch einen mit Sand und Wasser gefüllten Exsikkator strömen.

Nach Ende des Experiments wird der Glasfaserfilter entnommen, zerschnitten und zusammen mit der darauf befindlichen Probe zur Untersuchung der Isotopen gegeben. Man erhält auf diese Weise die Isotopenwerte in Abhängigkeit von der durch die Lösung zurückgelegten Weglänge, wobei der Startpunkt der Austritt der Lösung aus der Kapillare ist.

3.1.2 Becherexperiment

Stickstoff wird mit konstantem Fluss durch einen Gasbefeuchter geleitet und strömt danach aus einem Gasverteiler mit 100 % relativer Feuchte in einen Exsikkator. Im Exsikkator stehen vier Bechergläser mit Kalklösungen unterschiedlicher Zusammensetzung oder Säulenhöhe, in denen Kalk auf einem Glasfaserfilter am Becherboden ausgefällt wird (Abbildung 3.2).

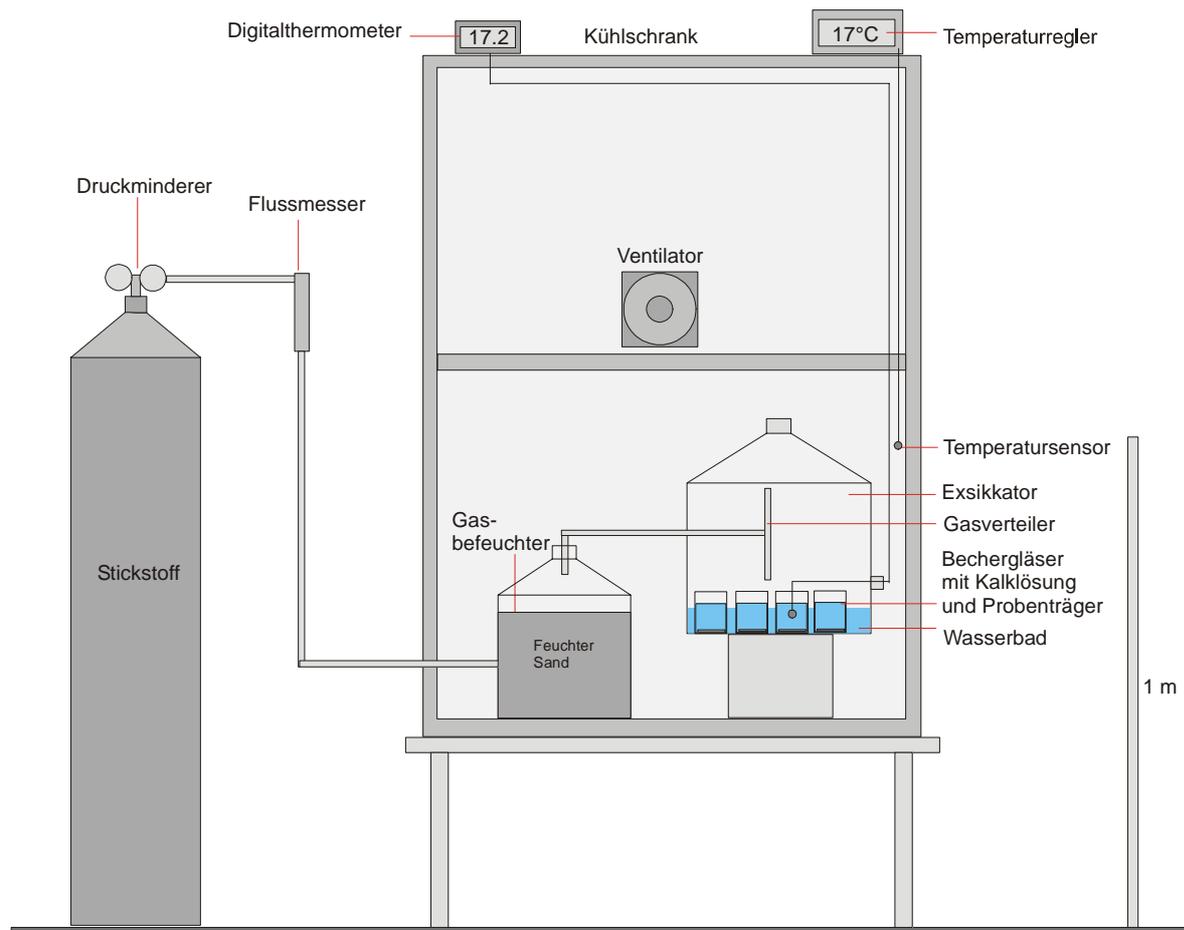


Abbildung 3.2: Versuchsaufbau des Becherexperiment

Die Becher befinden sich in einem Wasserbad, welches die Temperatur konstant halten soll. Der Exsikkator und der Gasbefeuchter stehen in einem Kühlschrank mit speziellem Temperaturregler. Die Temperatur wird über zwei Sensoren an den Bechergläsern mit einem digitalen Thermometer überwacht.

3.2 Versuchsdurchführung

Eine ausführliche Auflistung der Arbeitsschritte findet sich im Anhang (7.2). Deswegen hier nur ein kurzer Überblick.

3.2.1 Vorbereiten und Starten eines Experiments

Nach Herstellung der Vorratslösungen und Aufbau eines Experiments werden Kühlschrank und Gaszufuhr angestellt. Anschließend wird abgewartet, bis alle Parameter (Temperatur, Luftfeuchte, Gaszusammensetzung im Exsikkator bzw. in der Röhre) ihren gewünschten Endwert erreicht haben und das System sich stabilisiert hat. Erst dann wird das Experiment – nach Möglichkeit von außen – gestartet. Beim Rinnenexperiment werden ab diesem Zeitpunkt die Vorratslösungen in die Mischzelle gepumpt. Beim Becherexperiment werden die beiden Lösungen in einem Becher zusammengewaschen und in den Kühlschrank gestellt.

3.2.2 Durchführung

Das Experiment läuft nun je nach Fragestellung und der für die Analyse erforderlichen Probenmenge ein bis vier Wochen. Dabei werden alle Parameter kontinuierlich überwacht und konstant gehalten. Ein Kühlschrank mit Glastür ermöglicht die Kontrolle des Experimentverlaufs ohne störendes Türöffnen.

3.2.3 Beenden des Experiments und Probenaufbereitung

Beim Rinnenexperiment werden die Kapillaren aus den Vorratsgefäßen gezogen und in vorgekühltes vollentsalztes Wasser getaucht, so dass die überschüssige Kalklösung auf dem Probenträger zusammen mit dem gelösten Natriumchlorid abgespült wird. Das ist wichtig, damit aus dem Lösungsfilm nach dem Experiment kein Kalk und auch kein Natriumchlorid ausgefällt wird, was die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie des Kalks bzw. die Messung verfälschen würde. Das Spülen der Proben mit reinem Wasser in Stickstoffatmosphäre hingegen hat keinen Einfluss auf die Isotopie des Kalks, da dieser nicht mit dem Wasser austauscht, wie in Experiment 41 (Abschnitt 3.11.2) gezeigt wird. Nach einigen Minuten wird das Spülen beendet und bei Experimenttemperatur trockener Stickstoff mit hoher Flussrate über die Probe geleitet. Der so vorgetrocknete Glasfaserfilter mit der Probe wird für ein paar Stunden in einen Trockenschrank bei 105 °C gelegt, um ihm sämtliche Feuchtigkeit zu entziehen. Anschließend wird der Probenträger gewogen und in gleichmäßige Stücke von ca. 1 cm² Fläche geschnitten. Die einzelnen Stücke können nun bezüglich ihrer $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte analysiert werden.

3 Experimente

Beim Becherexperiment müssen die Glasfaserfilter aus den Lösungen herausgenommen und mit Wasser gespült werden. Nach dem Spülen können sie in Stickstoffatmosphäre bei Experimenttemperatur vorgetrocknet und dann, wie oben beschrieben, weiterbehandelt werden.

3.2.4 Messung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Die Messung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde mit Hilfe eines Continuous-Flow-Massenspektrometers von Dr. Monika Segl an der Universität Bremen durchgeführt. Die Werte werden bezüglich des VPDB-Standards angegeben.

3.3 Experimentübersicht

Es werden im Folgenden nur diejenigen Experimente präsentiert, die zu verwertbaren Ergebnissen führten (Abschnitt 3.12.1). Bei diesen werden alle gemessenen Isotopenwerte gezeigt. Die ersten der im folgenden beschriebenen Experimente werden mehr qualitativ als quantitativ betrachtet. Hier wurde untersucht, welche Parameter Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung des Kalks haben und in welcher Größenordnung die Effekte liegen. Spätere Experimente lassen auch quantitative Schlüsse zu.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die wichtigsten Parameter der Experimente, die anschließend diskutiert werden sollen.

Nr.	Bez.		Lösungen						T [°C]	rF [%]	Rate (einzeln) [ml/min]	v [cm/min]	Dauer [Tage]	
	1.	2.	CaCl ₂			NaHCO ₃		Mischlösung						
	Teilexp.		Konz. [mmol/l]	HCl [mmol/l]	pH	Konz. [mmol/l]	pH	pH	SI _{Kalzit}					
22	Ri	Be	2,6	0,10	3,97 ± 0,10	6,0	9,25 ± 0,10	8,6	1,23 ± 0,10	17,8 ± 0,3	0	0,40	30 ± 3	6,8
24	Be		2,6	0,10	4,09 ± 0,10	6,0	9,17 ± 0,10	8,6	1,23 ± 0,10	17,8 ± 0,3	100	-	-	6,0
25	Ri		2,6	0,10	4,09 ± 0,10	6,0	9,17 ± 0,10	8,6	1,23 ± 0,10	17,9 ± 0,2	100	0,38	28 ± 2	8,7
29	Ri		2,6	0,10	4,03 ± 0,10	6,0	8,97 ± 0,10	8,5	1,00 ± 0,10	12,6 ± 0,3	0	0,28	21 ± 1	10,7
33	Be		2,6	0,10	3,88 ± 0,10	6,0	9,08 ± 0,10	8,5	0,99 ± 0,10	18,2 ± 0,3	100	-	-	32,0
37	Ri		2,6	0,14	3,82 ± 0,04	6,0	9,06 ± 0,04	8,4	1,12 ± 0,05	17,9 ± 0,3	100	0,06	4,7 ± 0,3	19,5
39	Ri	Ri	2,6	0,14	3,89 ± 0,04	6,0	9,01 ± 0,04	8,4	0,89 ± 0,05	21,7 ± 0,3	100	0,12 / 0,06	4,9 / 9,8	25,8
41	Be	Be	verschieden			verschieden		verschieden		18,5 / 9,7	100	-		7,0

Tabelle 3.1: Experimentübersicht

Nr.: Experimentnummer

Bez.: Bezeichnung

1. oder 2. Teilexperiment

Ri: Rinnenexperiment, Be: Becherexperiment

Lösungen:

CaCl₂: CaCl₂-Lösung

NaHCO₃: NaHCO₃-Lösung

Konz.: Konzentration in mmol / l

pH bei CaCl₂ und NaHCO₃: nach der Equilibrierung der Lösung gemessene pH-Werte,

pH bei Mischlösung: mit PHREEQC (Kapitel 7.1) berechneter pH der Kalklösung in der Mischzelle bei Mischungsverhältnis 1:1

SI_{Kalzit}: mit PHREEQC berechneter Sättigungsindex der Kalklösung in der Mischzelle bezüglich Kalzit

T: Experimenttemperatur in °C

rF: relative Feuchte des einströmenden Gases

Rate: Pumprate der einzelnen Vorratslösungen in ml / min. Die Mischlösung hat entsprechend die doppelte Rate.

v: Fließgeschwindigkeit auf der Rinne

Dauer: Experimentdauer in Tagen

3.4 Experiment 22

Dieses Experiment (Abbildung 3.3) weicht im Aufbau etwas von dem im Abschnitt 3.1.1 beschriebenen ab. Es besteht aus zwei Teilen: einem Rinnenexperiment mit einer 20 cm langen Rinne und einem Bechereperiment. Beide Teilerperimente wurden gleichzeitig bei 18°C mit den selben Lösungen durchgeführt. Der Sättigungsindex der Kalklösung betrug in der Mischzelle bzw. zum Startzeitpunkt in den Bechergläsern 1,2 (Berechnung mit PHREEQC, Kapitel 7.1). Die Rinne befand sich in einem Exsikkator mit Stickstoffatmosphäre und ca. 70 % relativer Feuchte. Der Fluss der Kalklösung betrug 0,8 ml pro Minute, die Filmdicke 0,5 mm und die Fließgeschwindigkeit auf der Rinne 30 cm / min. Das Experiment wurde 7 Tage laufen gelassen. Die Bechergläser – je eins mit 20 ml und 40 ml Kalklösung - standen ohne Abdeckung im Kühlschrank direkt vor dem Ventilator, um eine starke Verdunstung herbeizuführen. Die Lösungen in den Bechergläsern wurden vollständig eingedampft.

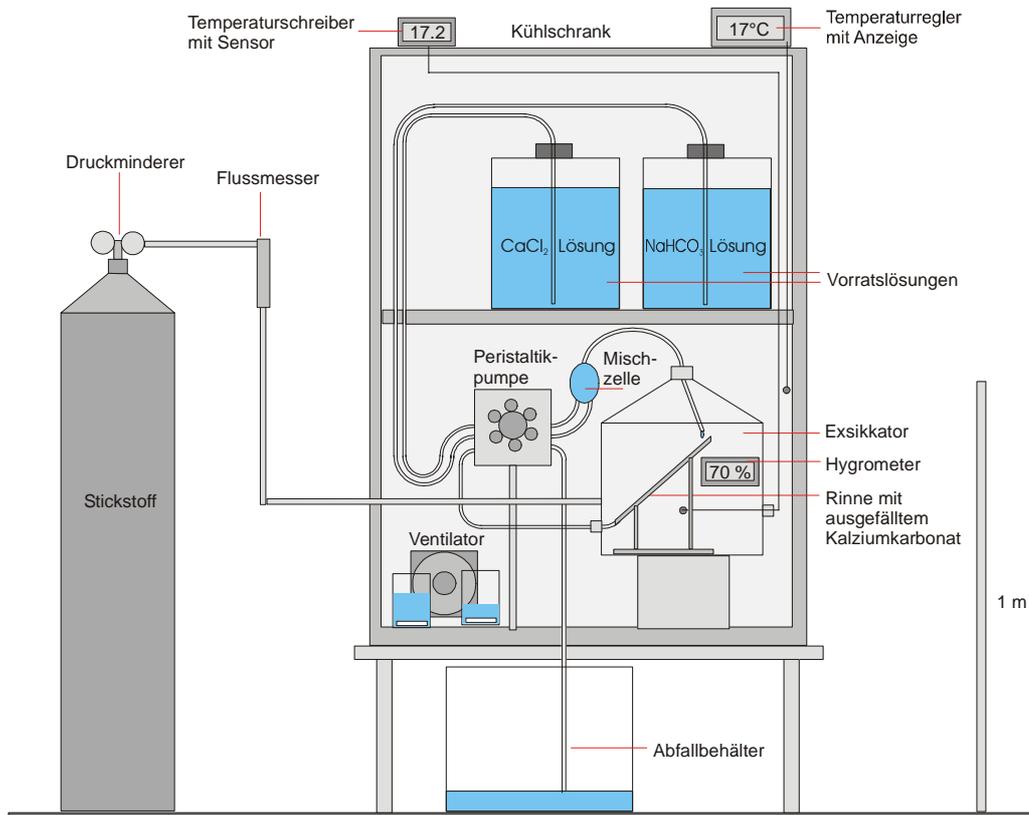


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau von Experiment 22 bestehend aus einem Rinnenexperiment und einem Bechereperiment

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Kalkproben aus beiden Experimenten wurden analysiert und miteinander verglichen (Abbildung 3.4). Für das Rinnenexperiment wurde der Kalk in Abhängigkeit von der Weglänge analysiert. Außerdem wurde der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Lösung gemessen.

3.4.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Die Angabe des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes für Kalk erfolgt stets bezüglich des VPDB-Standards und für Lösungen bezüglich VSMOW.

Ergebnisse

Beim Rinnenexperiment wurden die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für 7 verschiedene Weglängen analysiert. Von einer der Proben (bei 4 cm) wurden nach Längshalbierung zwei Aliquots (Teilproben) gemessen (Abbildung 3.4).

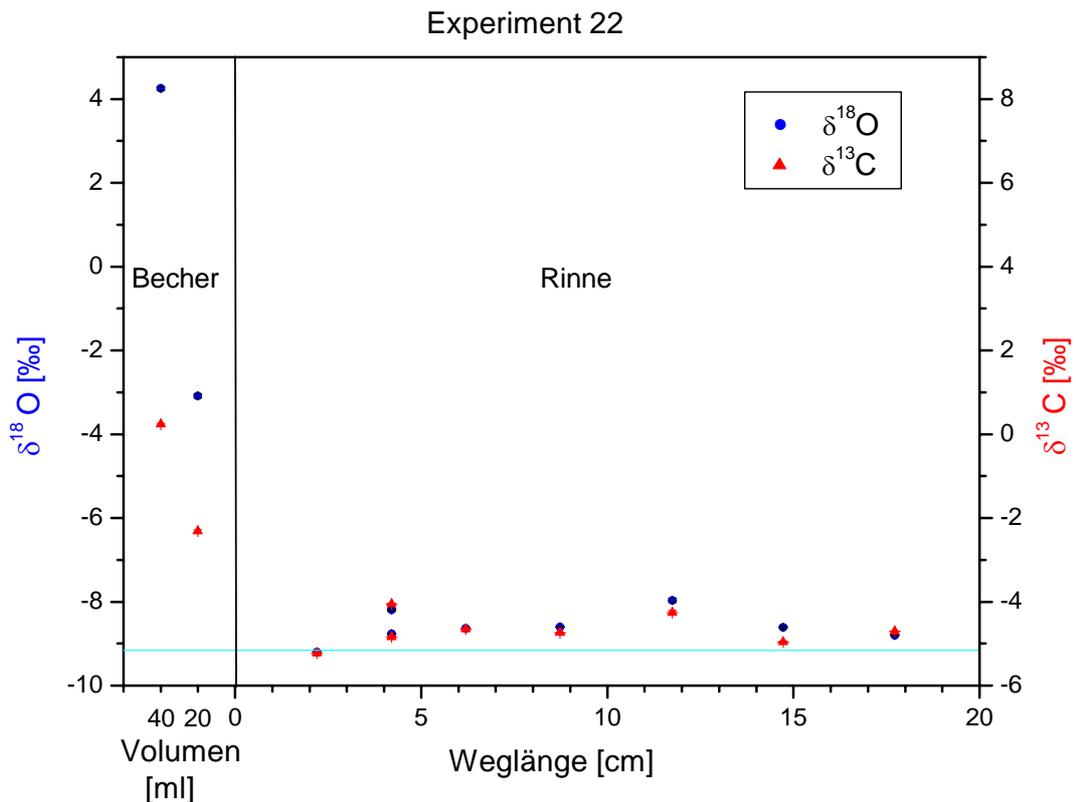


Abbildung 3.4: links: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen das Volumen der Mischlösung beim Becherexperiment 22, rechts: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen die Weglänge auf der Rinne für das Rinnenexperiment 22. Der für die Gleichgewichtsfractionierung berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert liegt bei $-9,2$ ‰ (blaue Linie) (Kim und O'Neil 1997).

Die Aliquots differieren um $0,58$ ‰. Die übrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte variieren entlang der Rinne unregelmäßig im Intervall von $-9,2$ bis $-8,0$ ‰ bei Messfehlern zwischen $0,01$ bis $0,05$ ‰. Der bei einer Gleichgewichtsfractionierung erwartete $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Kalzit liegt bei $-9,16 \pm 0,1$ ‰ (Kim und O'Neil 1997).

Für das Becherexperiment ergaben die $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen $-3,1$ ‰ bei 20 ml und $+4,3$ ‰ bei 40 ml Kalklösung.

3 Experimente

Interpretation

Die stark erhöhten Sauerstoffisotopenwerte bei den Becherexperimenten gegenüber dem Gleichgewichtswert sind die Folge der Verdunstung beim Eintrocknen der Lösungen. Bei der Verdunstung gehen bevorzugt die leichten Isotope aus dem Lösungsreservoir verloren (Mook 1994; Roedel 1994). Verdunstet man aus einem Reservoir 10 % des Wassers, erhöht sich dabei der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der zurückgebliebenen Lösung um 1 ‰ ($\Delta\delta^{18}\text{O} = (N/N_0)^{\epsilon} - 1$ (Mook 1994)). Der aus dieser Lösung ausgefällte Kalk hat dementsprechend ebenfalls einen um 1 ‰ erhöhten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (Kim und O'Neil 1997).

Bei der Rinne hingegen stimmt der erste Punkt bei 2 cm bezüglich seines $\delta^{18}\text{O}$ -wertes exakt mit dem berechneten Gleichgewichtswert für Kalzit überein (Kim und O'Neil 1997). Nach dem Austreten der Kalklösung aus der Tropfkapillare wurde also Kalzit im isotopischen Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt. Alle übrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf der Rinne sind gegenüber dem Gleichgewichtswert erhöht, und zwar um bis zu 0,8 ‰. Da das Experiment bei ca. 70 % relativer Feuchte durchgeführt wurde, hat Verdunstung stattgefunden. Allerdings steigen die Isotopenwerte auf der Rinne – wie man in diesem Fall einer Rayleigh Fraktionierung erwarten würde - nicht kontinuierlich mit der Weglänge an, sondern variieren unsystematisch. Außerdem haben die Aliquots, die der gleichen Weglänge entsprechen, um 0,6 ‰ verschiedene $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Verdunstung war also nicht die entscheidende Ursache für diese isotopische Anreicherung.

Betrachtet man die Probe unter dem Mikroskop, findet man eine inhomogene Verteilung unterschiedlicher äußerer Formen des Kalks (Abbildung 3.5).

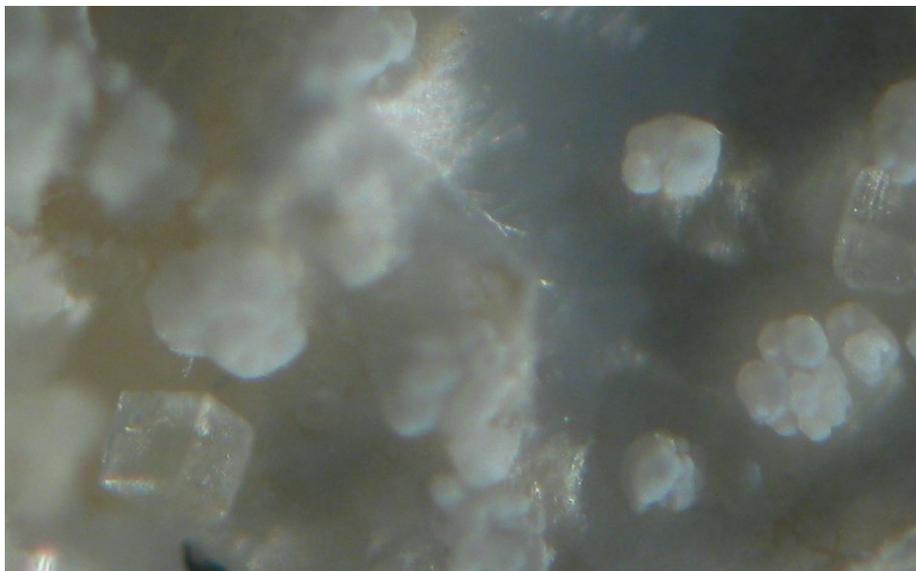


Abbildung 3.5: Mikroskopaufnahme des Kalks auf der Rinne aus Experiment 22 bei 50-facher Vergrößerung. Der Kalk wurde in 2 unterschiedlichen Formen ausgefällt. Der meiste Kalk hat eine kugelige oder blumenkohlartige Struktur (Vaterit). Vereinzelt finden sich auch klar-durchscheinende, rhomboedrische Kristalle (Kalzit). Die Kantenlänge des Rhomboeders links unten im Bild beträgt 0,16 mm.

Mit unterschiedlichen Strukturen des Kalks sind auch unterschiedliche Isotopien verbunden (Kim und O'Neil 1997) (Siehe auch Experiment 41 (Kapitel 3.11)). Bei der Bildung der

kugeligen Struktur werden die schweren Isotope stärker bevorzugt, als bei der durchscheinend rhomboedrischen, so dass hier $\delta^{18}\text{O}$ bis zu 1 ‰ erhöht sein kann. Die unregelmäßige Verteilung der beiden Kalkformen führt zu der unsystematischen Streuung der Isotopenwerte. Es wurden einige Proben mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Diese Proben enthalten alle sowohl die stabile Form Kalzit als auch die instabile Form Vaterit. Andere Minerale sind nicht vorhanden. Bei der klar-durchscheinenden rhomboedrischen Form handelt es sich eindeutig um Kalzit. Die kugelige Form muss demzufolge Vaterit sein (Kapitel 2.4). Vermutlich liegen den unterschiedlichen Kalkformen auch unterschiedliche Bildungsmechanismen zu Grunde. Diese Möglichkeit wird bei Rinnenexperiment 25 (Kapitel 3.6) und bei Experiment 41 (Kapitel 3.11) diskutiert.

3.4.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Die Messung von $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB) erfolgt gleichzeitig mit der Bestimmung von $\delta^{18}\text{O}$ an den selben Proben.

Ergebnisse

Die Kohlenstoffisotopenwerte auf der Rinne liegen zwischen $-5,23$ und $-4,05$ ‰ mit Messfehlern zwischen $0,01$ und $0,05$ ‰. Sie streuen unsystematisch um einen Mittelwert von $-4,68 \pm 0,13$ ‰.

Beim Becherexperiment liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei $-2,32$ ‰ (20 ml) und $+0,23$ ‰ (40 ml).

Interpretation

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf der Rinne zeigen nahezu den gleichen Verlauf und auch die gleiche Größe der Variationen wie die Sauerstoffisotope und sind mit diesen korreliert (Abbildung 3.4, Abbildung 3.6): $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C} = 0,9 \pm 0,2$.

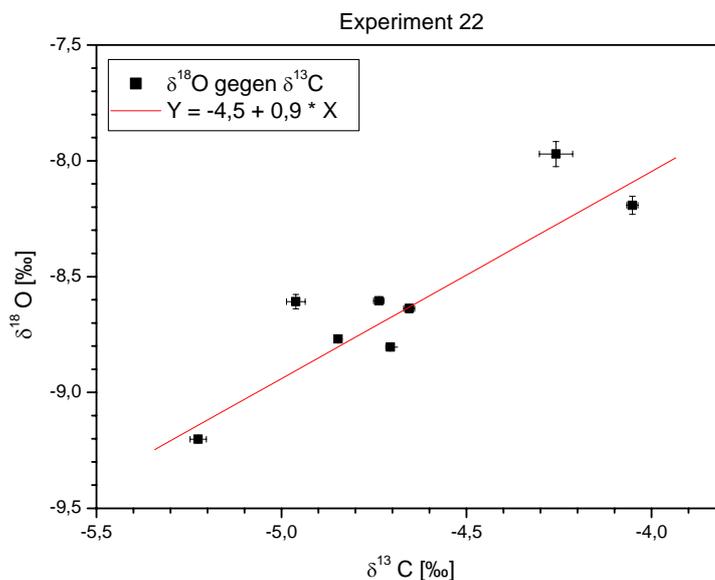


Abbildung 3.6: $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ für das Rinnenexperiment 22

3 Experimente

Da die Kalkfällung am Anfang der Rinne einer Gleichgewichtsfraktionierung bezüglich Kalzit entspricht, muss der zugehörige $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Gleichgewichtswert für die Kohlenstofffraktionierung sein. Die zum Sauerstoff parallelen Variationen der Kohlenstoffisotope sind dementsprechend ebenso auf die unterschiedlichen Kristallstrukturen der Probe zurückzuführen. Punkte oben auf der Korrelationsgeraden stehen dabei für einen hohen Vaterit-Anteil des Gemisches, während der unterste Punkt auf der Geraden reines Kalzit bedeutet.

Die starke Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vom Gleichgewichtswert beim Becherexperiment ist auf Rayleigh-Fraktionierung zurückzuführen. Sie beträgt 2,7 ‰ für die 20 ml-Lösung und 5,3 ‰ für die 40 ml-Lösung. Während der Kalkfällung bewirkt der Verlust von CO_2 durch Ausgasung eine Anreicherung an schweren Kohlenstoffisotopen in der Lösung und im Kalk (Mook 1994; Roedel 1994). Dieser Effekt tritt auch ohne Verdunstung in einer stehenden Kalklösung auf (siehe Experiment 24, Kapitel 3.5). Er wird jedoch bei Verdunstung durch die Abnahme des Lösungsvolumens noch begünstigt. Eine Verkleinerung des Lösungsvolumens bedeutet eine Erhöhung der Konzentration von CO_2 in der Lösung und damit eine verstärkte Ausgasung.

3.4.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Vaterit ist gegenüber Kalzit sowohl beim Sauerstoff als auch beim Kohlenstoff um bis zu 1 ‰ isotopisch angereichert. Bei diesem Vaterit-Kalzit-Gemisch ergab sich eine Korrelation der Isotopen mit einer Steigung der Geraden von 0,9. Bei einer relativen Feuchte von mindestens 70 % und einer hohen Tropfrate ($\geq 0,8$ ml/min) spielt Verdunstung bezüglich der Isotopen eine untergeordnete bis keine Rolle. Bei stehenden Lösungen finden wir in Verbindung mit Verdunstung jedoch eine sehr starke Anreicherung der schweren Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope. Sie ist volumenabhängig und kann nach einigen Tagen mehrere Promille betragen, wobei die Effekte beim Sauerstoff wesentlich größer als beim Kohlenstoff sind.

In der Natur wird Gleichgewichtsfraktionierung bei 100 % Luftfeuchtigkeit, aber auch bei Luftfeuchten unter 100 % zu finden sein, wenn die Tropfrate ausreichend hoch ist. Wenn es jedoch bei Luftfeuchten unter 100 % zu Unterbrechungen der Tropfaktivität und im Extremfall zum Eintrocknen des Lösungsfilms auf dem Stalagmit kommt, führt dies zu einer deutlichen Erhöhung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenwerte, die einige Promille betragen kann, wobei dieser Effekt beim Sauerstoff stärker als beim Kohlenstoff ist.

Bei der Untersuchung der Isotopen natürlicher Sinter muss immer auch die Kristallstruktur untersucht werden, um die Ursache einer Isotopieänderung klären zu können. Allerdings kommt Vaterit in der Natur nur sehr selten vor (Kim und O'Neil 1997).

3.5 Becherexperiment 24

Becherexperiment 24 wurde bei 17,8°C und 100 % relativer Feuchte durchgeführt, um den Einfluss der CO₂-Ausgasung ohne Verdunstung auf die Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs zu erfassen. Es wurden zwei Bechergläser mit 20 ml, zwei Gläser mit 40 ml und ein Glas mit 100 ml Kalklösung (SI = 1,2; Berechnung mit PHREEQC, Kapitel 7.1) unabgedeckt in einen Exsikkator gestellt, der mit einem kontinuierlichen Zufluss von feuchtem Stickstoff versorgt wurde (Abbildung 3.2). Nach 6 Tagen wurden die Glasfaserfilter mit den Kalkproben den Bechergläsern entnommen und die Lösungen in frische Gläser mit neuen Filtern gegossen. Nach weiteren 7 Tagen wurden die Filter des zweiten Telexperiments mit dem ausgefallten Kalk herausgenommen.

Es konnten die Proben des ersten Telexperiments analysiert werden, sowie die Probe aus der 100ml-Lösung vom zweiten Telexperiment. Die übrigen Proben waren wegen zu geringer Probenmassen nicht analysierbar.

3.5.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnisse

Die sechs gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Proben liegen zwischen -9,67 und -8,94 ‰ (Abbildung 3.7). Die Messfehler sind auf Grund der sehr geringen Probenmassen etwas größer als in anderen Experimenten und liegen bei 0,03 bis 0,07 ‰.

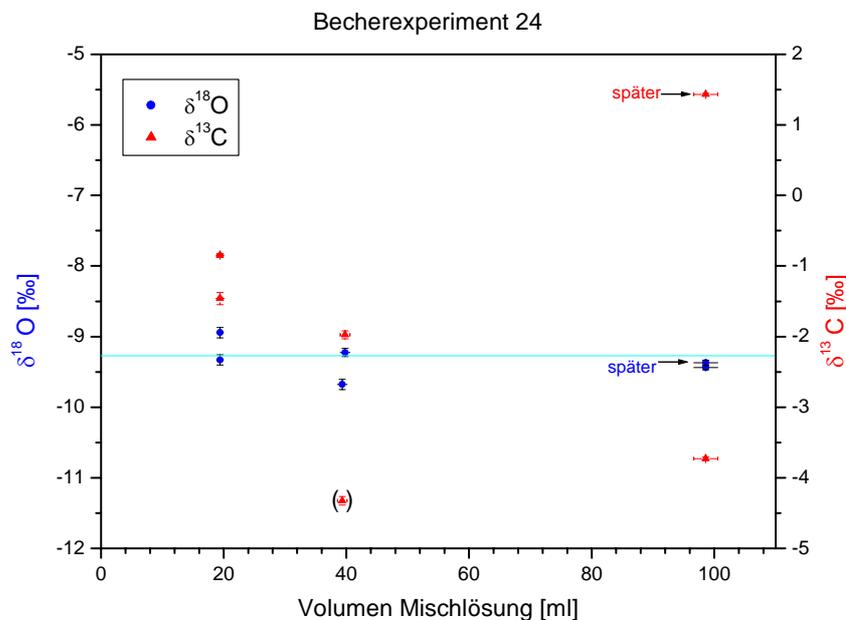


Abbildung 3.7: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen das Volumen der Mischlösung beim Becherexperiment 24. Die mit den Pfeilen versehenen Analysepunkte stammen von den Proben des zweiten Telexperiments. Die hellblaue Linie markiert den aus den Lösungen berechneten Gleichgewichtswert von $\delta^{18}\text{O}$ (-9,27 ‰) für die Kalzitfällung (Kim und O'Neil 1997).

3 Experimente

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für zwei Lösungen mit gleichem Volumen differieren um 0,39 bis 0,45 ‰. Der theoretisch erwartete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Kalks bei Gleichgewichtsfällung beträgt $-9,27$ ‰ (Kim und O'Neil 1997)

Interpretation

Unter Berücksichtigung der Streuung der Werte bei gleichen Lösungsvolumina ergibt sich keine signifikante Abweichung der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vom berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert für die Gleichgewichtsfractionierung (Kim und O'Neil 1997). Alle Ionen der Lösung standen also über Stoßtausch im isotopischen Gleichgewicht mit den Wassermolekülen. Die Kalkprobe, die eine Woche später aus der 100 ml-Lösung entnommen wurde, hat innerhalb des Messfehlers den gleichen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert wie die Probe, die beim ersten Durchgang entnommen wurde. Der Verlust an leichten Isotopen durch CO_2 -Ausgasung während dieser 7 Tage macht sich im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Kalks nicht bemerkbar, da auch hier der Stoßtausch mit dem Sauerstoff aus dem Wasserreservoir eine Isotopieänderung verhindert.

3.5.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnisse

Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Kalkproben liegen im Bereich zwischen $-4,32$ und $+1,4$ ‰ mit Messfehlern zwischen $0,03$ und $0,09$ ‰ (Abbildung 3.7). Die beiden Werte für das 20 ml-Glas weichen um $0,61$ ‰ voneinander ab. Für die 40ml-Gläser differieren die Werte um $2,4$ ‰. Für das 100 ml-Glas beträgt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der ersten Probe nach 6 Tagen $-3,73$ ‰ und der zweiten Probe nach insgesamt 13 Tagen $+1,43$ ‰.

Interpretation

Da die beiden Messwerte für die 20 ml-Lösungen lediglich um $0,6$ ‰ differieren, handelt es sich bei dem unteren Messwert der 40 ml-Lösungen, der $2,4$ ‰ niedriger ist als der zugehörige zweite Wert, vermutlich um eine Verunreinigung, z.B. durch organisches Material (Staubkorn). Dadurch würde hauptsächlich die Kohlenstoffisotopie verändert, während die Sauerstoffisotopie weitgehend unverfälscht bliebe. Nimmt man diesen Wert aus der Betrachtung heraus, findet man mit zunehmendem Volumen abnehmende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, beginnend bei ca. -1 ‰ für die 20 ml-Lösung bis $-3,7$ ‰ bei 100 ml. Die Werte liegen deutlich über den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Rinnenexperiments 22 (1 bis 4 ‰), das einen ähnlichen Satz von Parametern (Temperatur, Lösungszusammensetzung und Isotopie) hat und bei dem der Kalk auf der Rinne näherungsweise durch Gleichgewichtsfractionierung ausgefällt wurde. Die erhöhten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beim Bechereperiment 22 sind auf die Ausgasung von Kohlendioxid zurückzuführen, bei der vor allem die leichten Isotope aus der Lösung entweichen (Abbildung 2.5). Die Ausgasungsrate von CO_2 aus der Lösung ist proportional zur Konzentration und zur Oberfläche (Mortimer 1973). Im ersten Moment geht allen Lösungen pro Fläche die gleiche Menge an CO_2 verloren und damit auch die

gleiche Absolutmenge an leichten Kohlenstoffisotopen. Damit ist die Änderung der Kohlenstoffisotopie anfänglich umgekehrt proportional zum Volumen der Lösung. Dies gilt auch näherungsweise für kleine Konzentrationsänderungen.

Zwar fällt gleichzeitig mit der Ausgasung von isotopisch leichtem CO_2 auch isotopisch schweres CaCO_3 aus, der hierdurch verursachte Effekt auf die Kohlenstoffisotopie der Lösung ist jedoch wesentlich kleiner als durch die Ausgasung, weil die Fraktionierung bei der Kalkfällung 15-mal schwächer ist. Die Fraktionierungen betragen bei 18°C (Abbildung 2.5):

$$\varepsilon (\text{HCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3) = +0,56 \text{ ‰}$$

$$\varepsilon (\text{HCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})) = -8,7 \text{ ‰}$$

Die Erhöhung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes bei der zweiten Probe aus dem 100 ml-Glas gegenüber der ersten zeigt den Anstieg der Kohlenstoffisotopie in der Lösung durch fortgesetzte CO_2 -Ausgasung.

Die gewonnenen Daten stimmen qualitativ mit den Überlegungen überein. Das Experiment wurde in ähnlicher Form wiederholt (Experiment 33, Kapitel 3.8), so dass die Theorie auch quantitativ bestätigt werden konnte.

3.5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Sauerstoffisotopie von Kalk, der aus einer stehenden Kalklösung mit ausreichend großem Volumen (≥ 20 ml) bei 100 % relativer Feuchte ausgefällt wurde, entspricht dem Gleichgewichtswert. Es gibt innerhalb von ein bis zwei Wochen keine messbare Änderung der Sauerstoffisotopie im Kalk oder in der Lösung, die vor und nach dem Experiment gemessen wurde.

Die Kohlenstoffisotopie der Lösung und des Kalks hingegen ändert sich mit der Zeit. Die Lösung und der Kalk werden um einige Promille innerhalb von ein bis zwei Wochen isotopisch schwerer. Der Effekt ist volumenabhängig: Die Änderung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes ist in diesem Zeitrahmen annähernd antiproportional zum Volumen der Lösung (für den Bereich 20 bis 100 ml).

Findet man bei natürlichen Stalagmiten im Kalk entlang der Wachstumsachse Änderungen des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in Verbindung mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, die nahe beim isotopischen Gleichgewicht mit der Tropflösung liegen, ist dies möglicherweise ein Hinweis auf unterschiedlich starke Ausgasung von CO_2 aus dem Wasserfilm über dem Stalagmiten ohne Verdunstung von Wasser. Gründe hierfür können Schwankungen in der Tropfrate oder der Filmdicke sein. Eine Änderung der Ventilation könnte ebenfalls über Partialdruckschwankung des CO_2 die Nettodiffusion verändern.

Bei niedrigen Tropfraten kann es auch entlang einer Wachstumsschicht von der Mitte zu den Seiten hin zu einem Anstieg der Kohlenstoffisotopie kommen (siehe Rinnenexperiment 25, Kapitel 3.6).

3.6 Rinnenexperiment 25

Aufbau und Durchführung dieses Experiments entsprechen dem im Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Rinnenexperiment, allerdings enthielt die Mischzelle keinen Filter. Der Sättigungsindex der Kalklösung in der Mischzelle wurde mit PHREEQC (Abschnitt 7.1) berechnet (SI = 1,2). Die Versuchstemperatur betrug 18°C, die relative Feuchte 100 %. Das Experiment dauerte 9 Tage. Es wurden für das Rinnenexperiment 25 jeweils 13 $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Weglängen zwischen 0 und 50 cm entlang der Rinne gemessen (Abbildung 3.8).

3.6.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnisse

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ausgefällten Kalks streuen entlang der Rinne im Bereich von $-9,72$ bis $-7,65$ ‰. Der absolute Messfehler liegt bei allen Werten unter $0,05$ ‰ – mit Ausnahme des zweiten Wertes ($-7,65 \pm 0,25$ ‰).

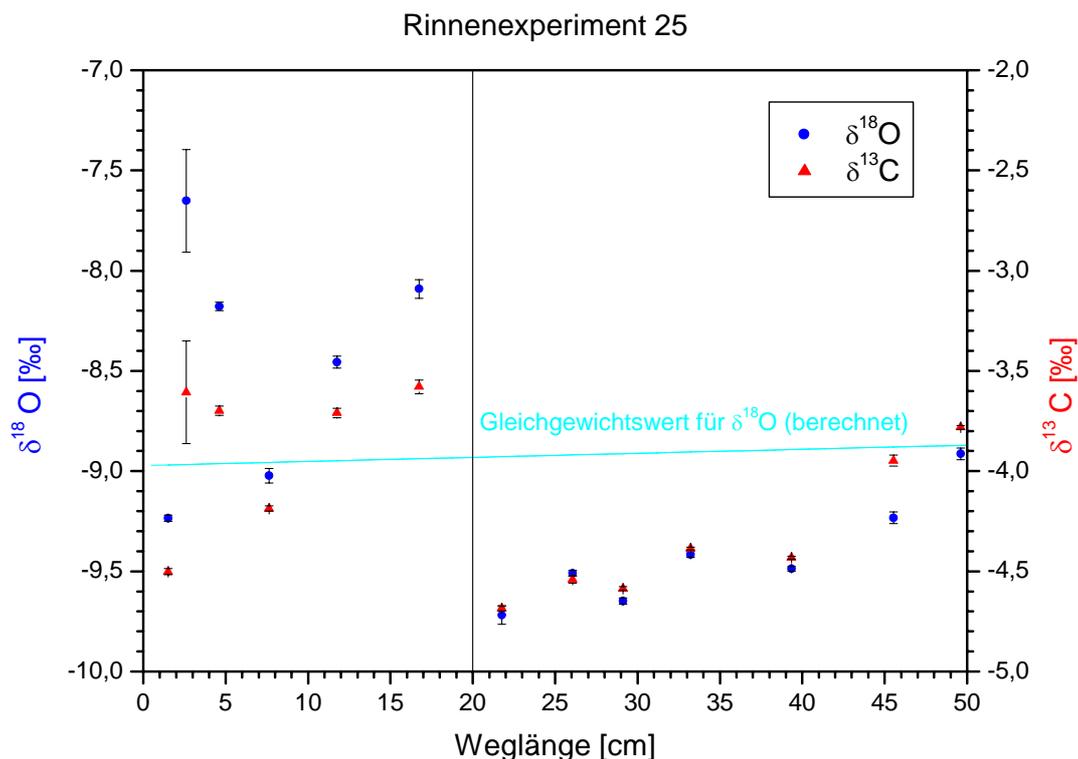


Abbildung 3.8: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen die Weglänge für Rinnenexperiment 25. Die hellblaue Linie zeigt den für $\delta^{18}\text{O}$ in Abhängigkeit von der am jeweiligen Ort herrschenden Temperatur und den Vorratslösungen berechneten Gleichgewichtswert (Kim und O'Neil 1997).

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigen eine deutliche Zweiteilung auf: Von 0 bis 20 cm sind die Werte unsystematisch von $-9,23$ bis $-7,65$ ‰ verteilt. Von 20 bis 50 cm bilden die 7 Punkte in guter Näherung ($R = 0,7$) eine Gerade mit der Steigung $0,016 \pm 0,007$ ‰ pro cm (Abbildung 3.9).

$$Y = -10,0 \text{ ‰} + 0,016 \text{ ‰} / \text{cm} * X$$

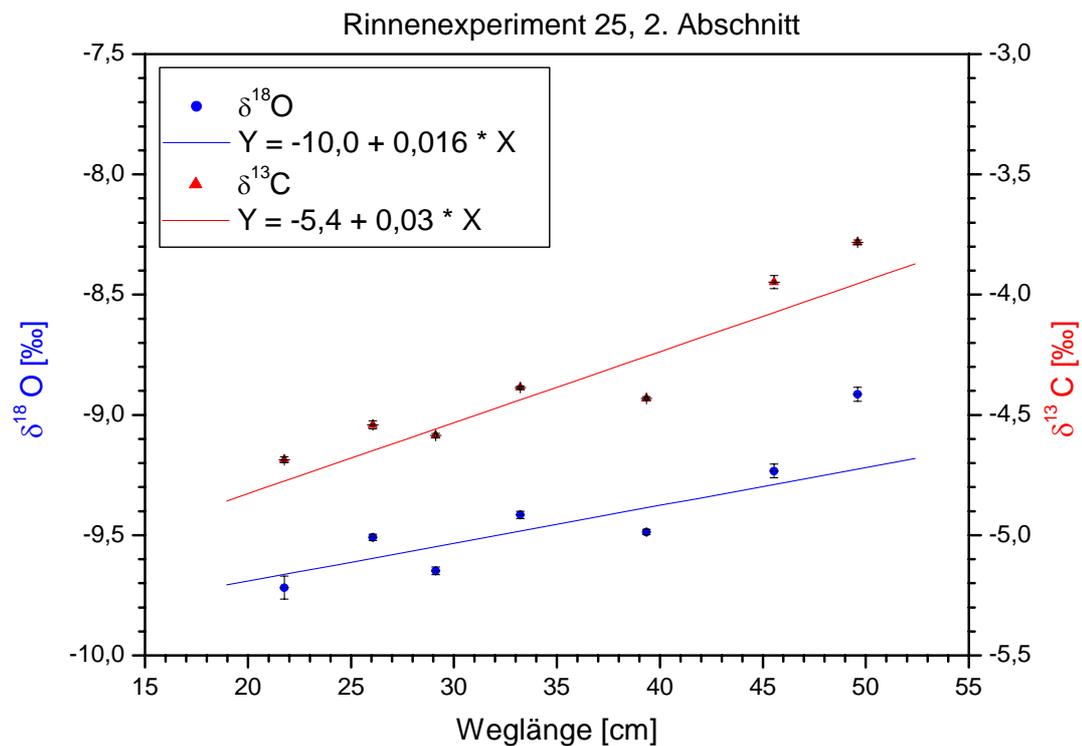


Abbildung 3.9: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen die Weglänge für den zweiten Abschnitt des Rinnenexperiments 25 mit zugehörigen linearen Fits

Interpretation

Die Einteilung der Messergebnisse in zwei Abschnitte legt die Annahme zweier unterschiedlicher Ausfällungsmechanismen mit unterschiedlicher Isotopenfraktionierung nahe. Da die NaHCO_3 -Lösung und die CaCl_2 -Lösung zusammen in der Mischzelle bereits eine stark übersättigte Kalklösung bilden (Sättigungsindex = 1,1), beginnt schon hier die Kalkfällung ohne, dass CO_2 ausgast (Mechanismus 1). Wenn anschließend die Lösung über die Rinne läuft, kann zusätzlich CO_2 ausgasen und weiter Kalk ausgefällt werden (Mechanismus 2). Der Kalk aus der Mischzelle kann mit der Tropflösung auf die Rinne transportiert werden und lagert sich im ersten Abschnitt des Filters (bis 20 cm) ab. Die isotopische Signatur dieses Kalks überprägt die des auf dem Filter gebildeten Kalks. Die

3 Experimente

Isotopenwerte bis ca. 20 cm müssen also als Mischwerte aus den beiden unterschiedlichen Ausfällungsprozessen betrachtet werden. Da es sich bei dem Kalk aus der Mischzelle um unterschiedlich große Partikel handeln kann, die weitgehend zufällig verteilt abgelagert werden, finden wir eine unregelmäßige Verteilung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im ganzen Intervall zwischen den für die beiden unterschiedlichen Ausfällungsmechanismen typischen Isotopenwerten.

Im zweiten Abschnitt (20 - 50 cm) zeigen der deutliche Absatz gegenüber den vorhergehenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (ca. -1‰) und der darauffolgende gleichmäßige Anstieg der Isotopenwerte, dass hier der Kalk weitgehend aus Mechanismus 2 stammt: Isotopisch leichtes CO_2 (Abbildung 2.4) gast aus, wodurch das gelöste CO_2 und die Kohlenstoffverbindungen in der Lösung entlang der Rinne bezüglich des Sauerstoffs isotopisch schwerer werden. Dadurch nimmt der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des ausgefällten Kalks mit der Weglänge zu (Hendy 1971; Mook et al. 1974; Roedel 1994). Es handelt sich hierbei also um einen kinetischen Prozess, bei dem der schnelle Verlust des Kohlendioxids keine vollständige Equilibrierung der Sauerstoffisotope der Kohlenstoffverbindungen mit dem Wasserreservoir zulässt.

Gründe für das schnelle Ausgasen von CO_2 sind der hohe Sättigungsindex und, dass das Experiment in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, um Rückdiffusion von CO_2 und Wechselwirkungen mit der Gasphase auszuschließen.

Die Experimenttemperatur betrug $17,8 \pm 0,3\text{ °C}$. Daraus ergibt sich mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Ausgangslösung von $-8,43 \pm 0,03\text{‰}$ (SMOW) bei Gleichgewichtsfractionierung rechnerisch für Kalzit $\delta^{18}\text{O} = -8,91 \pm 0,10\text{‰}$ (Kim und O'Neil 1997). Die im ersten Abschnitt gemessenen Isotopenwerte streuen um einen Mittelwert von $-8,4\text{‰}$. Sie sind also durchschnittlich $0,5\text{‰}$ schwerer als bei Gleichgewichtsfällung von Kalzit. Dies lässt sich dadurch erklären, dass es sich hier um den Kalk aus der Mischzelle handelt, der auf Grund sehr hoher Übersättigung und nicht durch CO_2 -Ausgasung entstanden ist und damit einer anderen Fraktionierung unterliegt. Da hier die Bildung von CaCO_3 sehr rasch abläuft, also kinetisch, findet demzufolge eine stärkere Fraktionierung statt. Eine weitere Folge der kinetischen Kalkfällung ohne CO_2 -Ausgasung ist, dass die Lösung hinterher an schweren Isotopen abgereichert ist, da bei der reinen Kalkfällung die schweren Isotope bevorzugt werden. Deshalb liegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus dem zweiten Abschnitt der Rinne um bis zu $0,8\text{‰}$ unter dem Gleichgewichtswert.

3.6.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnisse

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des auf der Rinne ausgefällten Kalks decken einen Bereich von $-4,69$ bis $-3,70\text{‰}$ ab und weisen eine ähnliche Verteilung über diesem Intervall auf, wie die zugehörigen δ -Werte des Sauerstoffs (Abbildung 3.8). Man findet dementsprechend auch die gleiche Zweiteilung der Werte mit ungeordneten Punkten im ersten Abschnitt (0-20 cm)

und näherungsweise linear ansteigenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (Steigung = $0,030 \pm 0,007 \text{ ‰ / cm}$, $R = 0,9$) im zweiten Abschnitt (20-50 cm) (Abbildung 3.9).

$$Y = -5,4 \text{ ‰} + 0,030 \text{ ‰ / cm} * X$$

Interpretation

Auf Grund der sehr ähnlichen Verteilung der δ -Werte des Kohlenstoffs und des Sauerstoffs lässt sich obige Interpretation weitgehend auf den Kohlenstoff übertragen. Der Einfluss von Kinetik auf die Kohlenstoffisotopie ist also annähernd der gleiche wie auf die Sauerstoffisotopie, wenn – wie in unserem Fall – beim Sauerstoff das Reservoir Isotopenverluste nicht oder nicht vollständig ausgleichen kann. Beide stabilen Isotope müssen also stets gemeinsam betrachtet werden.

3.6.3 $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich

Die Auftragung von $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ zeigt deutlich eine lineare Beziehung zwischen den beiden stabilen Isotopen (Abbildung 3.10).

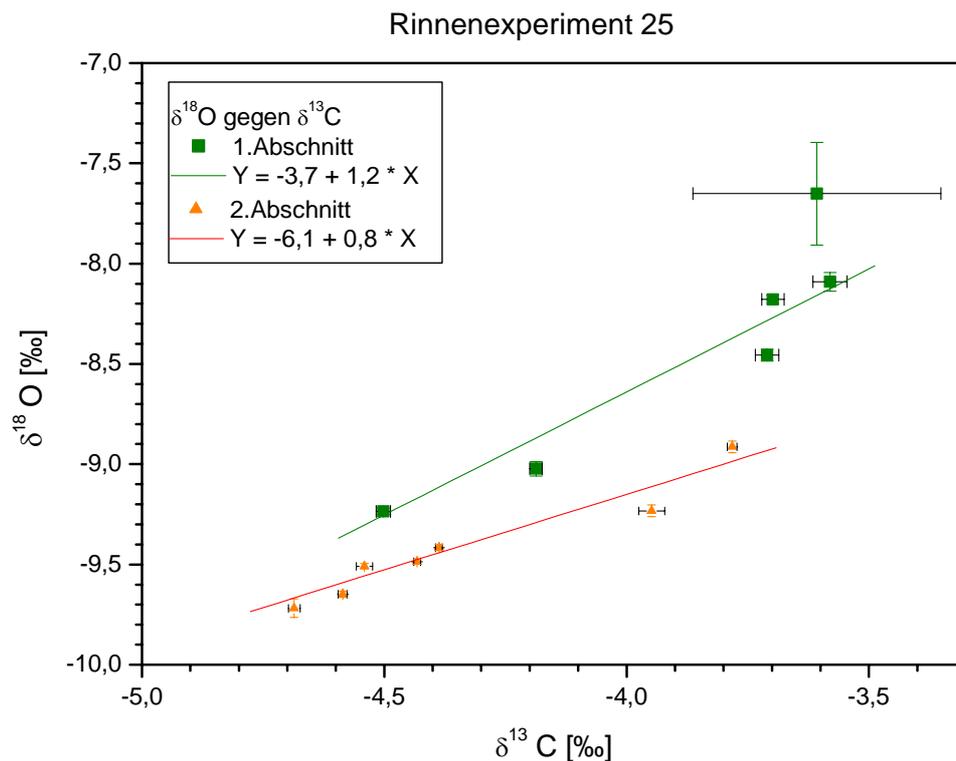


Abbildung 3.10: $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ für Rinnenexperiments 25. Die beiden Abschnitte 1 und 2 wurden getrennt gefittet.

3 Experimente

Die unterschiedlichen Ausfällungsmechanismen wurden durch getrennte Fits berücksichtigt. Für Mechanismus 1 erhalten wir eine Gerade ($n = 6$, $R = 0,98$) mit der Geradensteigung $1,23 \pm 0,12$. Für Mechanismus 2 beträgt die Geradensteigung $0,75 \pm 0,11$ ($n = 7$, $R = 0,95$).

$$1. \delta^{18}\text{O} = -3,7 \text{‰} + 1,2 * \delta^{13}\text{C}$$

$$2. \delta^{18}\text{O} = -6,1 \text{‰} + 0,75 * \delta^{13}\text{C}$$

3.6.4 Mikroskopische Strukturen

Unter dem Mikroskop beobachtet man bei 50- bis 100-facher Vergrößerung auch hier wie in Experiment 22 (Abbildung 3.5) die beiden unterschiedlichen Kalkstrukturen kugelig-trüb und rhomboederförmig-klar. Erstere Struktur findet sich vor allem im ersten Abschnitt. Hier wurde besonders viel Kalk (einige mg pro cm) abgelagert. Die klaren Kristalle sind vor allem im zweiten Abschnitt der Rinne zu finden. Sie sind sehr vereinzelt (0-1 mg / cm). Es wurden 2 Proben aus dem ersten Abschnitt mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Sie enthielten beide sowohl Kalzit als auch Vaterit. Demnach könnte man die Streuung der Isotopenwerte im ersten Abschnitt auch auf die unterschiedlichen Anteile von Kalzit und Vaterit auf den Proben zurückführen. Möglicherweise ist die gefundene Steigung von 1,2 bei Auftragung von $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ für den ersten Abschnitt ein Charakteristikum für ein Kalzit-Vaterit-Gemisch mit unterschiedlichen Verhältnissen der beiden Mineralformen. Proben aus dem zweiten Abschnitt konnten nicht röntgendiffraktometrisch analysiert werden, weil sie nicht genug Material lieferten. Auf Grund des Aussehens und der gemessenen Isotopen, kann jedoch gefolgert werden, dass hier Kalzit dominiert.

3.6.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Wir haben ein charakteristisches Merkmal für die Kalkfällung aus stark übersättigten Lösungen ($SI = 1,2$) bei gleichzeitig sehr niedrigem CO_2 -Gehalt der umgebenden Atmosphäre und 100 % relativer Feuchte gefunden: Die Isotopenvariationen von Kohlenstoff und Sauerstoff gehen parallel und sind von der gleichen Größenordnung. Entlang der Fließrichtung führt der CO_2 -Verlust zu einer Anreicherung schwerer Isotope im ausgefallten Kalk. Bei einem Stalagmiten, der unter ähnlichen Bedingungen gewachsen ist, würde der Hendy-Test (Hendy 1971) - also die Isotopenanalyse entlang einer Wachstumslage von innen nach außen - sowohl für den Kohlenstoff, als auch für den Sauerstoff einen Anstieg der Isotopen im Bereich von 0,01 bis 0,03 ‰ pro cm zeigen. Die Auftragung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte würde in diesem Fall eine Gerade mit einer Steigung im Bereich von $0,75 \pm 0,11 \text{‰}$ ergeben. Allerdings ist unklar, ob dieser Effekt auch bei einer niedrigeren Sättigungen der Lösung – wie sie in der Natur eher vorkommen - auch auftritt (siehe Kapitel 4).

3.7 Rinnenexperiment 29

Durchführung und Aufbau dieses Experiments sind wie bei Rinnenexperiment 25 (Abbildung 3.1) nur, dass ein zusätzlicher Filter (Zylinder mit 1 cm Durchmesser und 1,4 cm Länge) zwischen Mischzelle und Tropfkapillare eingebaut wurde, um den Kalk aus der Mischzelle von dem auf der Rinne zu trennen (Abbildung 3.11). Außerdem wurden die Vorratslösungen etwas länger equilibriert, so dass die Kalklösung in der Mischzelle einen etwas geringeren Sättigungsindex hatte ($SI = 1,0$).

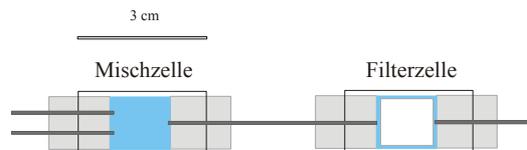


Abbildung 3.11: Mischzelle und Filterzelle. Die beiden Vorratslösungen fließen durch zwei Kapillaren in die Mischzelle, wo sich wegen der Übersättigung der Mischlösung bereits Kalk bildet. Dieser wird in der Filterzelle durch einen Glasfaserfilter zurückgehalten. (Der Aufbau der Mischzelle ist im Anhang genauer erklärt.)

Auf Grund zu geringer Kalkmengen konnten von Rinnenexperiment 29 nur 3 Proben analysiert werden. Bei den ersten beiden Proben handelt es sich um Kalk, der unmittelbar nach der Mischzelle unter Gasabschluss gebildet und in der Filterzelle herausgefiltert wurde. Die erste Probe stammt aus der ersten, die zweite Probe aus der letzten Schicht des Filters. Die dritte Probe wurde von der Rinne entnommen. Die Analyseergebnisse der drei Proben aus diesem Experiment werden mit den Ergebnissen aus Rinnenexperiment 25 verglichen (Abbildung 3.12).

3.7.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnisse

Die ersten beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Werte betragen $-6,91 \pm 0,03 \text{ ‰}$ und $-8,22 \pm 0,01 \text{ ‰}$. Der Wert von der Rinne ist $-10,02 \pm 0,18 \text{ ‰}$.

Interpretation

Es zeigt sich, dass der Kalk, der in der Mischzelle gebildet wurde – wie bereits in Rinnenexperiment 25 vermutet – eine deutlich schwerere Sauerstoffisotopie besitzt, als der auf der Rinne ausgefällte. Die Differenz beträgt in diesem Experiment ca. 3 ‰. Weiterhin bestätigt sich, dass durch die erste Kalkfällung in der Mischzelle eine Abreicherung der Lösung an schwereren Isotopen erfolgt. Der Kalk in der letzten Filterschicht ist bereits um 1,3 ‰ leichter als der Kalk aus der Mischzelle. Dies sind klare Indizien für eine kinetische Kalkfällung in der Mischzelle.

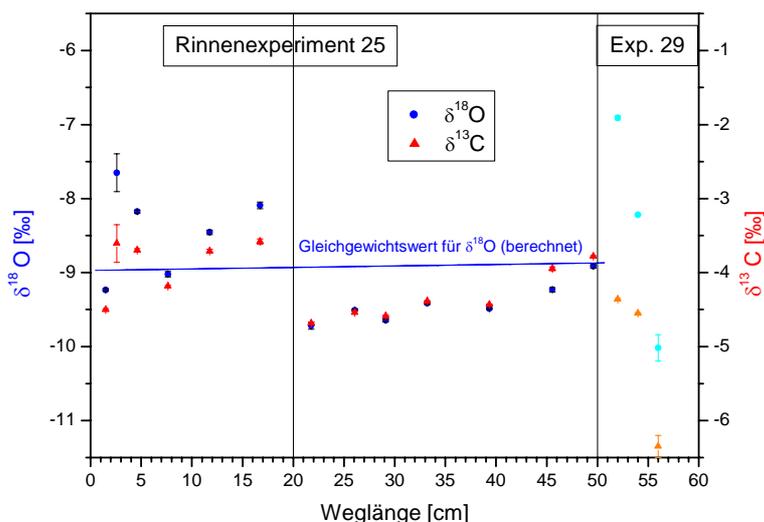


Abbildung 3.12: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen die Weglänge für Rinnenexperiment 25 (links). Zusätzlich aufgetragen wurden die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der drei Proben des Rinnenexperiment 29 (rechts).

3.7.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnisse

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kalks aus dem Vorfilter betragen $-4,36 \pm 0,01 \text{ ‰}$ und $-4,55 \pm 0,01 \text{ ‰}$ und von der Rinne $-6,35 \pm 0,15 \text{ ‰}$ (Abbildung 3.12).

Interpretation

Bei der Kohlenstoffisotopie findet man ebenfalls deutlich höhere Werte für den in der Mischzelle ausgefallenen Kalk als für den auf der Rinne, was auf Kinetik zurückzuführen ist. Die Differenz beträgt 2 ‰. Auch dies unterstützt die Interpretation von Rinnenexperiment 25.

3.7.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Bei der Kalkfällung aus einer stark übersättigten Lösung ($\text{SI} \geq 1,1$) ohne CO_2 -Ausgasung findet auf Grund kinetischer Prozesse eine verstärkte Isotopenfraktionierung statt. Diese bewirkt, dass der Kalk isotopisch schwerer als bei einer Gleichgewichtsfractionierung ist. Die Lösung wird durch diesen Prozess sukzessive isotopisch leichter. Dies gilt sowohl für die Sauerstoff-, als auch für die Kohlenstoffisotope. Die Effekte können einige Promille betragen. In der Natur wird man diesen Effekt eher nicht finden, da hier Kalkfällung normalerweise nicht unter völligem Luftabschluss stattfindet und so hohe Übersättigungen wie in der verwendeten Mischlösung selten sind.

3.8 Becherexperiment 33

Das Becherexperiment 33 wird in der Arbeit von Gewies (2003) ausführlich beschrieben. (Vergleiche auch Becherexperiment 24, Kapitel 3.5). Bei diesem Experiment wurde Kalk in 8 Tagen aus Lösungen mit unterschiedlichen Säulenhöhen h in 5 Bechergläsern ausgefällt. Die relative Feuchte betrug 100 %, die Temperatur war 18,2 °C. Der Sättigungsindex der Kalklösung wurde zu 1,0 berechnet (Abschnitt 7.1).

3.8.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnis

$\delta^{18}\text{O}$ ist näherungsweise gleich für alle Becher (Abbildung 3.13). Der Mittelwert beträgt $-9,10 \pm 0,05$ ‰.

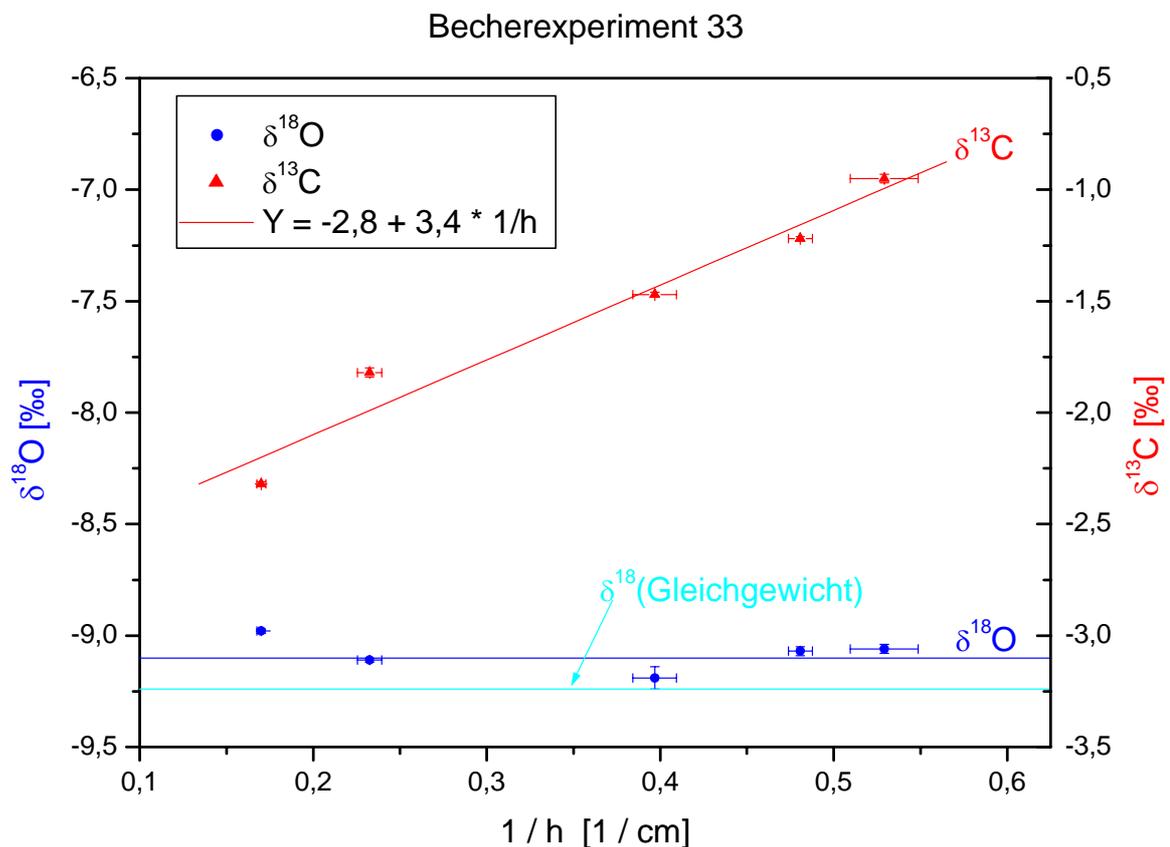


Abbildung 3.13: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ aufgetragen gegen die reziproke Säulenhöhe $1/h$ der Kalklösung in den Bechern. Die dunkelblaue Linie stellt den Mittelwert der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dar. Die rote Linie ist der lineare Fit von $\delta^{13}\text{C}$. Der berechnete Gleichgewichtswert von $\delta^{18}\text{O}$ ist hellblau dargestellt.

3 Experimente

Interpretation

Der Mittelwert $-9,10 \pm 0,05 \text{ ‰}$ liegt etwas über dem berechneten Gleichgewichtswert von $-9,2 \pm 0,1 \text{ ‰}$ (Kim und O'Neil 1997). Unter Berücksichtigung beider Fehler ergibt sich jedoch keine signifikante Abweichung. Der Kalk wurde als Kalzit ausgefällt - was auch die Betrachtung der Proben unter dem Mikroskop nahe legt - und stand bezüglich $\delta^{18}\text{O}$ mit der Lösung im isotopischen Gleichgewicht.

3.8.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnis

Bei $\delta^{13}\text{C}$ ergibt sich ein linearer Anstieg mit der reziproken Säulenhöhe der Lösung im Becherglas (Abbildung 3.13). Der lineare Fit wird gegeben durch die Funktionsgleichung:

$$Y = -2,8 \text{ ‰} + 3,4 \text{ ‰} \cdot \text{cm} \cdot 1 / \text{h}$$

Interpretation

Bei $\delta^{13}\text{C}$ ist die sukzessive Ausgasung von isotopisch leichtem CO_2 (Rayleigh-Fraktionierung) deutlich erkennbar (vergleiche auch mit Experiment 24, Kapitel 3.5). Die Änderung der Kohlenstoffisotopie ist proportional zur Ausgasungsrate, also zur Oberfläche A und antiproportional zum Volumen V . Mit $A / V = 1 / \text{h}$ ergibt sich dann der gefundene Zusammenhang. Der Achsenabschnitt $-2,8 \text{ ‰}$ steht für die Kalkfällung aus einem unendlich hohen Becher, bei dem die CO_2 -Ausgasung während des Experiments keine Änderung der Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs in der Lösung bewirkt hätte. Er ist der Gleichgewichtswert für $\delta^{13}\text{C}$. Die für die einzelnen Becher gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind die Integrale über die Isotopien des Kalks, der in 8 Tagen ausgefällt wurde. Wenn man die Näherung macht, dass die Ausgasungsrate konstant war und sich die Isotopie linear mit der Zeit geändert hat, dann beschreibt obige Gleichung den zeitlichen Mittelwert der Kohlenstoffisotopie. Für Kalk, der am Ende des Experiments ausgefällt worden ist, hätte man demnach die doppelte Steigung gemessen.

$$Y = -2,8 \text{ ‰} + 6,8 \text{ ‰} \cdot \text{cm} \cdot 1 / \text{h}$$

Pro Zeit lautet die Beziehung:

$$Y = -2,8 \text{ ‰} + 0,86 \cdot t / \text{h} \cdot \text{cm} \cdot \text{‰} / \text{Tag}$$

Fragen:

- 1) Wie viel Prozent des Kohlenstoffs sind den Lösungen durch CO_2 -Ausgasung und Kalkfällung während des Experiments bzw. nach einem Tag verloren gegangen?
- 2) Wie viele Mole des Kohlenstoffs sind aus der Lösung pro Tag und Fläche durch Ausgasung oder Ausfällung entfernt worden?

Es soll angenommen werden, dass die Ausgasungsrate während des Experiments näherungsweise konstant ist, da es sich um eine gepufferte Lösung handelt. (Tatsächlich geht bis zum *vollständigen* Erreichen des Gleichgewichts die CO_2 -Konzentration in der Lösung um 30 % zurück (PHREEQC, 7.1)). Weiterhin wird die Näherung gemacht, dass die Kohlenstoffatome in der Lösung als HCO_3^- vorliegen, was für 93 % des gesamten Kohlenstoffs der Fall ist. Für jedes CO_2 -Molekül, das ausgast, fällt ein CaCO_3 aus (siehe Reaktionsgleichung, Kapitel 2.2). Es wird deshalb für die gesamte Reaktion eine Fraktionierung E definiert:

$$E = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2) / 2 \text{ mit } \varepsilon_1 = \varepsilon (\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3) \text{ und } \varepsilon_2 = \varepsilon (\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g}))$$

Gegeben sind:

$$C_{\text{total}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l (Konzentration des gesamten gelösten Kohlenstoffs)}$$

Gleichgewichtstrennungen von ^{13}C bei 18°C (Mook 1994):

$$\varepsilon_1 = \varepsilon (\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3) = +0,56 \text{ ‰}$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon (\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})) = -8,7 \text{ ‰}$$

$$\delta^{13}\text{C} = -2,8 \text{ ‰} + 6,8 \text{ ‰} \cdot \text{cm} \cdot \text{l} / \text{h} \text{ in } 7,9 \text{ Tagen}$$

1) Lösung:

N / N_0 : Anteil der zurückgebliebenen Kohlenstoffatome

$\Delta N / N_0$: Anteil der Kohlenstoffatome, die durch Ausgasung und Ausfällung verloren gegangen sind

$$\varepsilon^* = (N / N_0)^E - 1 \text{ (Mook 1994)}$$

$$\varepsilon^* = \Delta \delta^{13}\text{C} = 6,8 \text{ ‰} \cdot \text{cm} / \text{h} \text{ in } 7,9 \text{ Tagen}$$

$$E = -4,07 \text{ ‰} = -0,00407$$

$$\text{Also } N / N_0 = (\varepsilon^* + 1)^{1/E} = (6,8 \cdot 10^{-3} \cdot \text{cm} / \text{h} + 1)^{1/E}$$

$$h = 1,9 \text{ cm} \Rightarrow N / N_0 = 41,6 \text{ ‰} \Rightarrow \Delta N / N_0 = 58,4 \text{ ‰}$$

$$h = 5,9 \text{ cm} \Rightarrow N / N_0 = 75,4 \text{ ‰} \Rightarrow \Delta N / N_0 = 24,6 \text{ ‰}$$

Bei der kleinsten Säulenhöhe h von 1,9 cm sind der Lösung während des Experiments 58 % der Kohlenstoffatome durch CO_2 -Ausgasung und Ausfällung verloren gegangen, an einem Tag also ca. 7,4 %. Bei der größten Säulenhöhe h von 5,9 cm waren es 25 % in 7,9 Tagen bzw. ca. 3,1 % an einem Tag.

2) Lösung:

Die Hälfte der entfernten Kohlenstoffatome ging durch Ausgasung verloren.

$$N_0 / V = N_0 / (A \cdot h) = C_{\text{total}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$$

$$\Delta N_{\text{CO}_2} / A = N_0 / (A \cdot h) \cdot h \cdot \Delta N_{\text{CO}_2} / N_0 = C_{\text{total}} \cdot h \cdot \Delta N_{\text{CO}_2} / N_0$$

$$h = 1,9 \text{ cm} \Rightarrow \Delta N_{\text{CO}_2} / A = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol / cm}^3 \cdot 0,292 \cdot 1,9 \text{ cm} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol / cm}^2$$

$$h = 5,9 \text{ cm} \Rightarrow \Delta N_{\text{CO}_2} / A = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol / cm}^2 \text{ in } 7,9 \text{ Tagen}$$

3 Experimente

Pro Tag und Fläche sind aus der Lösung mit 1,9 cm (5,9 cm) Höhe $2,0 \cdot 10^{-7}$ mol / cm² ($2,7 \cdot 10^{-7}$ mol / cm²) CO₂ ausgegast und ebenso viele Mole Kohlenstoff ausgefällt worden.

3.8.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Aus den stehenden Lösungen wurde bei langsamer CO₂-Ausgasung Kalzit ausgefällt, der bezüglich des Sauerstoffs mit der Lösung im isotopischen Gleichgewicht stand. Die Ausgasungsrate betrug $2,0 \cdot 10^{-7}$ bis $2,7 \cdot 10^{-7}$ mol pro cm² und Tag. Durch Ausgasung und Ausfällung gingen der Lösung mit einer Säulenhöhe von 1,9 cm (5,9cm) 58 % (25 %) des Kohlenstoffs verloren. Auf Grund der Ausgasung von isotopisch leichtem CO₂, kam es zu einer Erhöhung der Kohlenstoffisotopie, die proportional zum relativen Kohlenstoffverlust ($\Delta N / N_0$) und damit antiproportional zur Säulenhöhe war. Sie war ca. 2 ‰ (0,5 ‰) bei der Säulenhöhe von 1,9 cm (5,9 cm).

Wie diese Ergebnisse in Bezug zu natürlichen Sintern zu interpretieren sind, wurde bereits bei Experiment 24 (Abschnitt 3.4.3) diskutiert.

3.9 Rinnenexperiment 37

Das Experiment wurde bei 17,9 °C und in Stickstoff mit 100 % relativer Feuchte durchgeführt (Abbildung 3.1). Die Konzentrationen der Vorratslösungen betragen 6 mmol/l NaHCO₃ und 2,6 mmol/l CaCl₂ angesäuert mit 0,14 mmol/l HCl. Beide Lösungen wurden mit Laborluft equilibriert (ca. 370 ppm) und hatten danach die pH-Werte $9,06 \pm 0,08$ (theoretisch 8,94) und $3,84 \pm 0,04$ (theoretisch 3,88). Nach dem Zusammengeben der Lösungen unter Luftabschluss berechnet man mit PHREEQC einen Sättigungsindex der Mischlösung (Mischungsverhältnis 1:1) von $0,86 \pm 0,01$ bezüglich Kalzit und 0,70 für Aragonit. Nach Equilibrieren mit reinem Stickstoff steigt der Sättigungsindex auf 1,8. In der Mischzelle ausgefallener Kalk wurde abgefiltert. Die Flussrate der Mischlösung war 0,12 ml/min. Die Breite des Glasfaserfilters betrug 5,2 mm. Die Fließgeschwindigkeit der Lösung errechnet sich daraus zu $v = 4,7 \pm 3$ cm/min (Gewies 2003).

3.9.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnisse

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Kalks gemessen für 10 verschiedene Weglängen X entlang der Rinne steigen näherungsweise linear von $-9,02$ ‰ bei 6,9 cm bis $-7,81$ ‰ bei 47,0 cm an (Abbildung 3.14). Der lineare Fit wird gegeben durch die Funktionsgleichung

$$Y = -9,17 \text{ ‰} + 0,027 \text{ ‰} / \text{cm} * X \quad (R = 0,95).$$

Die Messfehler liegen zwischen 0,01 und 0,04 ‰. Der aus der Lösung berechnete Gleichgewichtswert für $\delta^{18}\text{O}$ im Kalzit beträgt $-9,12 \pm 0,10$ ‰ (Kim und O'Neil 1997).

Interpretation

Der Achsenabschnitt der Fitgeraden $-9,17 \pm 0,09$ ‰ stimmt innerhalb des Fehlers sehr gut mit dem aus der Lösung berechneten Gleichgewichtswert $-9,12 \pm 0,10$ ‰ (Kim und O'Neil 1997) überein, d.h. dort, wo die Kalklösung auf die Rinne tropft, wird Kalk im isotopischen Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt. Der Anstieg des $\delta^{18}\text{O}$ -Werts entlang des Weges beschreibt die Rayleigh-Fraktionierung der Sauerstoffisotope durch CO₂-Ausgasung (Hendy 1971). Es kommt nicht zu einer vollständigen Equilibrierung der Sauerstoffatome des CaCO₃ mit denen des Wassers (kinetische Kalkfällung).

3 Experimente

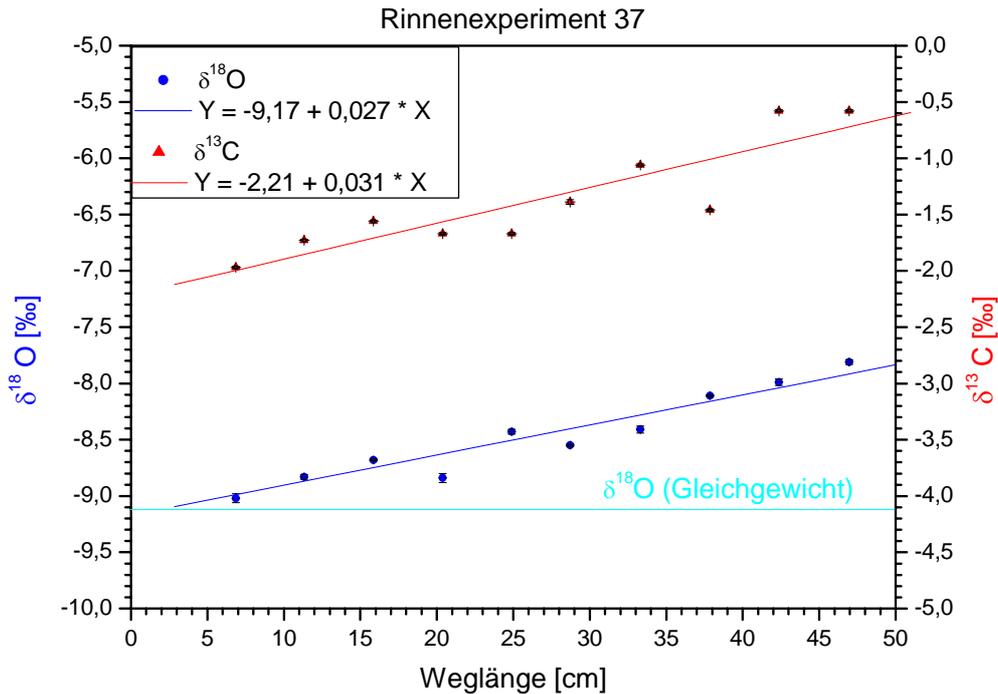


Abbildung 3.14: Aufgetragen sind $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ des Kalks gegen die Weglänge für das Rinnenexperiment 37 und die zugehörigen linearen Fits. Die horizontale Linie markiert den aus der Lösung berechneten Gleichgewichtswert für $\delta^{18}\text{O}$ (Kim und O'Neil 1997).

Mit einer Fließgeschwindigkeit der Lösung von $v = x / t = 4,7 \text{ cm} / \text{min}$ kommt man für den zeitlichen Verlauf im beobachteten Intervall auf einen linearen Zusammenhang zwischen Isotopieänderung und Ausgasungsdauer t .

$$Y = -9,17 \text{ ‰} + 0,13 \text{ ‰} / \text{min} * t$$

Unter den Bedingungen des Experiments werden die Kohlenstoffverbindungen der Lösung auf Grund des CO_2 -Verlusts in einer Minute um $0,13 \text{ ‰}$ bezüglich $\delta^{18}\text{O}$ isotopisch schwerer.

Frage:

Kann Verdunstung zu dem Isotopieanstieg des Sauerstoffs geführt haben, wenn die Luftfeuchte nicht 100 ‰ sondern nur 99 ‰ (90 ‰) betragen hat?

Gegeben:

$r = 0,12 \text{ g} / \text{min}$ (Fluss der Lösung auf der Rinne)

$f = 0,188 \text{ l} / \text{min}$ (Gasfluss)

$\rho = 17 \cdot 10^{-3} \text{ g} / \text{l}$ (Wasser in Luft bei Sättigung (Roedel 1994))

$\Delta\rho = 0,17 \cdot 10^{-3} \text{ g} / \text{l}$ (Wasser, das bei 99 ‰ Feuchte maximal aufgenommen werden kann)

Lösung:

$$\Delta p \cdot f / r = 0,17 \cdot 10^{-3} \text{ g/l} \cdot 0,188 \text{ l/min} / (0,12 \text{ g/min}) = 2,7 \cdot 10^{-4} = 0,027 \%$$

Es verdunsten bei 99 % (90 %) relativer Feuchte 0,027 % (0,27 %) des Wassers, das über die Rinne läuft. Das entspricht in etwa einer Sauerstoff-Isotopieerhöhung $\Delta\delta^{18}\text{O} = (N/N_0)^\epsilon - 1$ (Mook 1994) von 0,0027 ‰ (0,027 ‰). Verdunstung kann als Ursache der Isotopieänderung ausgeschlossen werden.

3.9.2 $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnisse

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte steigen entlang der Rinne beginnend mit $-1,97 \text{ ‰}$ bei 6,9 cm bis $-0,58 \text{ ‰}$ bei 47,0 cm (Abbildung 3.14) an. Der lineare Fit ergibt:

$$Y = -2,21 \text{ ‰} + 0,031 \text{ ‰ / cm} \cdot X \quad (R=0,89).$$

Interpretation

Da man auf Grund der $\delta^{18}\text{O}$ -Messung schließen kann, dass der Kalk am Anfang der Rinne im isotopischen Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt wird, liefert auch hier der Achsenabschnitt der Fitgeraden von $\delta^{13}\text{C}$ den Gleichgewichtswert. Er beträgt demnach $-2,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$. Der Anstieg des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes wird wie beim Sauerstoff durch die Rayleigh-Fraktionierung infolge der Kohlendioxid-Ausgasung verursacht (Hendy 1971). Wie oben berechnet man den zeitlichen Verlauf der Isotopieänderung.

$$Y = -2,21 \text{ ‰} + 0,14 \text{ ‰ / min} \cdot t.$$

Fragen:

- 1) Wie viel Prozent des Kohlenstoffs ist der Lösung durch CO_2 -Ausgasung und Ausfällung in einer Minute bzw. bis zum Ende der Rinne verloren gegangen?
- 2) Wie viele Mole Kohlenstoff sind pro Minute und Fläche ausgegast?
- 3) Auf welchen Wert steigt die CO_2 -Konzentration in der Röhre durch die Ausgasung?

Es werden die gleichen Annahmen wie in Abschnitt 3.8.2 gemacht.

Gegeben sind:

$C_{\text{total}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l}$ (Konzentration des gesamten Kohlenstoffs in der Lösung)

Gleichgewichtstrennungen von ^{13}C bei 18°C (Mook 1994):

$$\epsilon_1 = \epsilon (\text{HCO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3) = +0,56 \text{ ‰}$$

$$\epsilon_2 = \epsilon (\text{HCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 (\text{g})) = -8,7 \text{ ‰}$$

$$E = (\epsilon_1 + \epsilon_2) / 2 = -4,07 \text{ ‰}$$

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = 0,14 \text{ ‰ in einer Minute}$$

3 Experimente

$h = 0,5 \text{ mm}$ (Filmdicke)

$A = 25 \text{ cm}^2$ (Fläche des von der Lösung durchflossenen Filters)

$f = 11,3 \text{ l/h} = 0,19 \text{ l/min}$ (Flussrate des Stickstoffs)

1) Lösung:

N / N_0 : Anteil der in der Lösung verbliebenen Kohlenstoffatome

$\Delta N / N_0$: Anteil der Kohlenstoffatome, die durch Ausgasung und Ausfällung verloren gegangen sind

$$\varepsilon^* = (N / N_0)^E - 1 \text{ (Mook 1994)}$$

$$\varepsilon^* = \Delta\delta^{13}\text{C} = 0,14 \text{ ‰} = 0,00014$$

$$\text{Also } N / N_0 = (\varepsilon^* + 1)^{1/E} = 0,966$$

$$\Rightarrow \Delta N / N_0 = 0,0338 = 3,38 \%$$

Der Lösung sind in einer Minute (also nach 4,7 cm) 3,4 % der Kohlenstoffatome durch CO_2 -Ausgasung und Kalkfällung verloren gegangen. Am Ende der Rinne (50 cm) sind es 36 %.

2) Lösung:

Die Hälfte des Kohlenstoffs, der der Lösung entzogen wurde, ging durch Ausgasung verloren.

$$N_0 / V = N_0 / (A \cdot h) = C_{\text{total}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\Delta N_{\text{CO}_2} / (A \cdot \Delta t) = N_0 / (A \cdot h) \cdot h \cdot \Delta N_{\text{CO}_2} / (N_0 \cdot \Delta t) = C_{\text{total}} \cdot h \cdot \Delta N_{\text{CO}_2} / (N_0 \cdot \Delta t)$$

$$= 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot 0,5 \text{ mm} \cdot 0,017 / \text{min} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min})$$

$$= 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{Tag})$$

Pro Minute und Fläche sind aus den Lösungen auf der Rinne $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/cm}^2 \text{ CO}_2$ ausgegast; das sind pro Tag $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$. Ebensoviele Kohlenstoff ist pro Fläche als Kalk ausgefällt worden.

Die Flächenausgasungsrate auf der Rinne ist 13- bis 17-mal höher als beim Bechereperiment 33 (Abschnitt 3.8.2). Das hat drei Gründe: Erstens ist die Oberfläche des Glasfaserfilters rau, so dass sie größer ist, als bei der Berechnung angenommen wurde. Zweitens *fließt* die Lösung beim Rinnenexperiment, statt weitgehend unbewegt im Becher zu stehen. Drittens wurden beide Experimente bei gleichem Gasfluss durchgeführt, so dass das Gas im Exsikkator langsamer strömte, da dieser ein 12-mal größeres Volumen hat, wie die Röhre.

Die 13- bis 17-mal höhere Ausgasungsrate bei der Rinne gegenüber den Bechern und die um Größenordnungen geringere Schichtdicke sind die Gründe, warum die Sauerstoffisotopenfraktionierung hier kinetisch verläuft und beim Bechereperiment nicht.

3) Lösung:

$$r = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} / (\text{cm}^2 \cdot \text{min}) \text{ (Flächenausgasungsrate)}$$

$$C_{\text{CO}_2, \text{Gasphase}} = r \cdot A / f = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} / \text{l} \text{ oder } C_{\text{CO}_2, \text{Gasphase}} = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} / \text{mol} = 7,3 \text{ ppm}$$

Das CO_2 - N_2 -Mischungsverhältnis in der Röhre stellt sich bei $7,3 \cdot 10^{-6} = 7,3 \text{ ppm}$ ein. Das sind 2 % der atmosphärischen CO_2 -Konzentration. Es wird in dieser Arbeit in Bezug auf das Experiment der Einfachheit halber von Stickstoffatmosphäre gesprochen.

3.9.3 $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich

Setzt man $\delta^{18}\text{O}$ in Beziehung zu $\delta^{13}\text{C}$, so erhält man näherungsweise eine Gerade (Abbildung 3.15).

$$\delta^{18}\text{O} = -7,4 + 0,7 * \delta^{13}\text{C} \quad (R = 0,69)$$

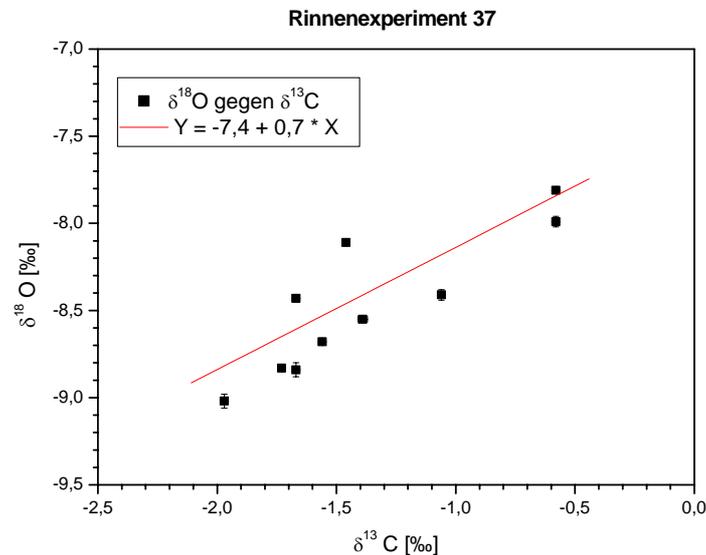


Abbildung 3.15: $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ für das Rinnenexperiment 37 mit linearem Fit

Diese lineare Korrelation kommt daher, dass beide δ -Werte linear mit der Weglänge korreliert sind, die in diesem Experiment ein Maß für den Isotopenverlust durch CO_2 -Ausgasung darstellt. Eine solche Beziehung würde sich bei schneller CO_2 -Ausgasung auch in einem anderen Experiment ergeben, in dem die Ausgasungsrate nicht von der Weglänge, sondern von einer anderen Größe (z.B. der Tropfengröße) abhängt. Die Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ ist also ein allgemeinerer Indikator für eine kinetische Kalkfällung als der Anstieg der δ -Werte entlang des Weges. Immer wenn Kalk durch schnelle CO_2 -Ausgasung ausgefällt wird und die Sauerstoffisotope des Kalks nicht vollständig mit denen des Wassers equilibrieren können, findet man einen linearen Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$.

3.9.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Schnelle CO₂-Ausgasung aus einer Kalklösung führt zu einer simultanen Erhöhung von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$. Durch den Verlust von isotopisch leichtem CO₂ werden die Kohlenstoffverbindungen in der Lösung (CO₂ (aq), HCO₃⁻, CO₃²⁻) isotopisch schwerer. Dieser Effekt tritt nicht nur beim Kohlenstoff, sondern auch beim Sauerstoff auf, da bei hohen Ausgasungsraten keine vollständige Equilibrierung der Sauerstoffatome der Kohlenstoffverbindungen mit denen des Wassers möglich ist (Hendy 1971). Damit konnte zum ersten Mal der experimentelle Nachweis des sogenannten Hendy-Effekts erbracht werden. $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C}$ betrug in diesem Experiment $0,71 \pm 0,26$. Für andere Parameter kann sich allerdings eine andere Steigung ergeben.

Fantidis und Ehhalt (1969; 1970) führten ebenfalls Experimente durch, bei dem sie eine Kalklösung über mehrere Rinne laufen ließen. Bei Fließgeschwindigkeiten unter 1 cm / s fanden sie einen Anstieg von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ mit der ausgefällten Kalkmenge. Allerdings war die Luftfeuchte bei diesen Versuchen 35 - 40 %, so dass starke Verdunstung auftrat. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Lösungen am Ende der Rinne waren ungefähr um den gleichen Betrag erhöht, wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Kalks. Der Anstieg von $\delta^{18}\text{O}$ ging in diesem Experiment vermutlich hauptsächlich auf Verdunstung zurück.

3.10 Rinnenexperiment 39

Der Versuch 39 besteht aus 2 Teilerperimenten (39.1 und 39.2), die gleichzeitig im selben KÜhlschrank bei 21,7 °C mit den selben Lösungen (Sättigungsindex der Mischlösung = 0,9) durchgeführt wurden. Dabei wurde die Kalklösung 26 Tage lang über zwei parallel angeordnete Rinnen mit unterschiedlichen Raten (0,24 bzw. 0,12 ml/min) bei 100 % relativer Feuchte laufen gelassen, wo sich durch CO₂-Ausgasung Kalk abschied. Jedes Teilerperiment hat den in Abbildung 3.1 dargestellten Aufbau.

3.10.1 $\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnisse

Die Analyse des Kalks zeigt in beiden Fällen einen Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit der zurückgelegten Wegstrecke (Abbildung 3.16). Die linearen Fits haben die Achsenabschnitte $-9,94 \pm 0,12 \text{ ‰}$ bzw. $-9,92 \pm 0,26 \text{ ‰}$ und die Steigungen $0,013 \pm 0,004 \text{ ‰ / cm}$ ($R = 0,74$) bzw. $0,026 \pm 0,008 \text{ ‰ / cm}$ ($R = 0,78$).

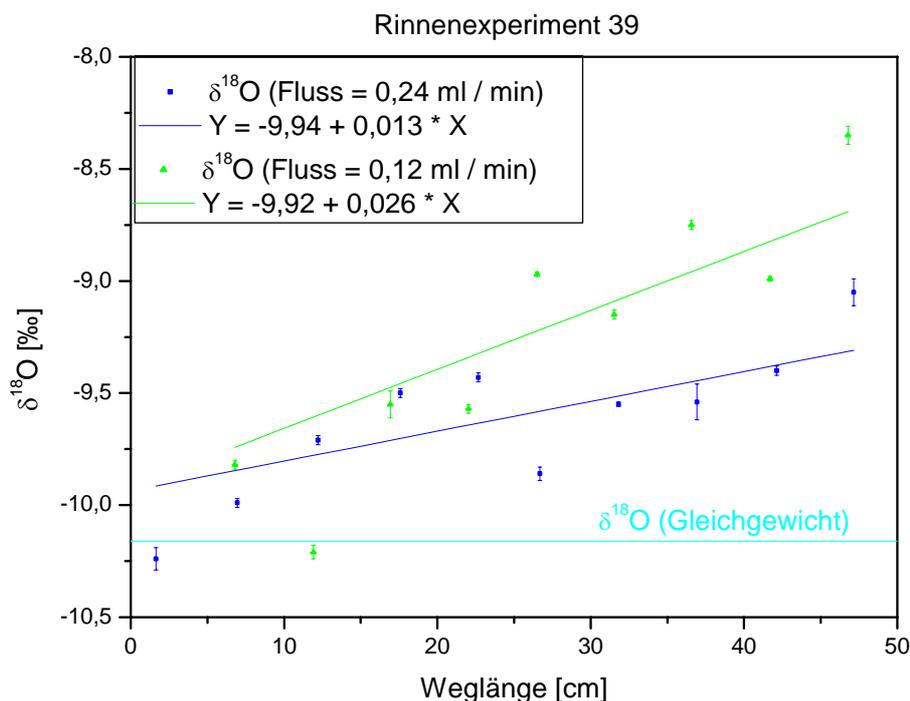


Abbildung 3.16: $\delta^{18}\text{O}$ aufgetragen gegen die von der Lösung zurückgelegte Weglänge bei einfacher (grün) und doppelter Fließgeschwindigkeit (blau) und die zugehörigen linearen Fits. Der Gleichgewichtswert liegt bei $-10,16 \text{ ‰}$ (türkis).

3 Experimente

Interpretation

Der berechnete Gleichgewichtswert für Kalzit beträgt $-10,16 \pm 0,12 \text{ ‰}$ (Kim und O'Neil 1997). Die Achsenabschnitte stimmen unter Berücksichtigung der Fehler mit dem Gleichgewichtswert überein. Der Kalk wurde am Anfang der Rinne also als Kalzit im Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt. Die Steigung des linearen Fits war im Fall der doppelten Flussrate halb so groß, wie bei der einfachen. Die Absolutmenge des ausgegasteten CO_2 pro Zeit hängt nur von der Oberfläche und der Filmdicke der Lösung ab. Sie war deshalb bei beiden Telexperimenten gleich und führte durch den Verlust der leichteren Isotope zur selben isotopischen Anreicherung in der Lösung mit der Zeit.

$$Y = -9,94 \text{ ‰} + 0,13 \text{ ‰} / \text{min} * t \text{ (Experiment 39.1)}$$

$$Y = -9,92 \text{ ‰} + 0,13 \text{ ‰} / \text{min} * t \text{ (Experiment 39.2)}$$

Experiment 37 und 39.2 wurden unter sehr ähnlichen Bedingungen bei gleicher Fließgeschwindigkeit durchgeführt. Lediglich die Temperaturen ($17,9 \text{ °C}$ bzw. $21,7 \text{ °C}$) und die Sättigungen unterschieden sich ($SI = 1,12 \pm 0,05$ bzw. $0,89 \pm 0,05$). Bei beiden Experimenten entspricht der Achsenabschnitt der Fittgeraden von $\delta^{18}\text{O}$ gegen die Weglänge dem jeweiligen Gleichgewichtswert von Kalzit. Die Steigungen der Fitgeraden stimmen überein ($m = 0,027 \pm 0,003 \text{ ‰} / \text{cm}$ bzw. $0,026 \pm 0,008 \text{ ‰} / \text{cm}$). Das bedeutet entweder, dass eine Änderung des Sättigungsindex in diesem Intervall und eine Temperaturänderung von 2 °C keinen signifikanten Einfluss auf die Isotopieänderung in Abhängigkeit von der Wegstrecke haben, oder dass sich die beiden Effekte gerade aufheben.

3.10.2 Massenverteilung

Telexperiment 39.1 (Fluss = $0,24 \text{ ml} / \text{min}$)

Der Kalk, der in der Mischzelle ohne CO_2 -Ausgasung allein auf Grund der Übersättigung der Mischlösung entstanden ist und im Vorfilter abgelagert wurde, hat eine Masse von $32 \pm 2 \text{ mg}$.

Die Masse des Kalks auf der Rinne ist insgesamt $41 \pm 2 \text{ mg}$. Außerdem wurde die Kalkmasse pro cm auf der Rinne gemessen (Abbildung 3.17). Die Massendichte steigt entlang der Rinne von $0 \text{ mg} / \text{cm}$ bei 0 cm bis ca. $1 \text{ mg} / \text{cm}$ bei 50 cm an. Nur bei 25 cm wurde eine Massendichte von $5 \text{ mg} / \text{cm}$ ermittelt.

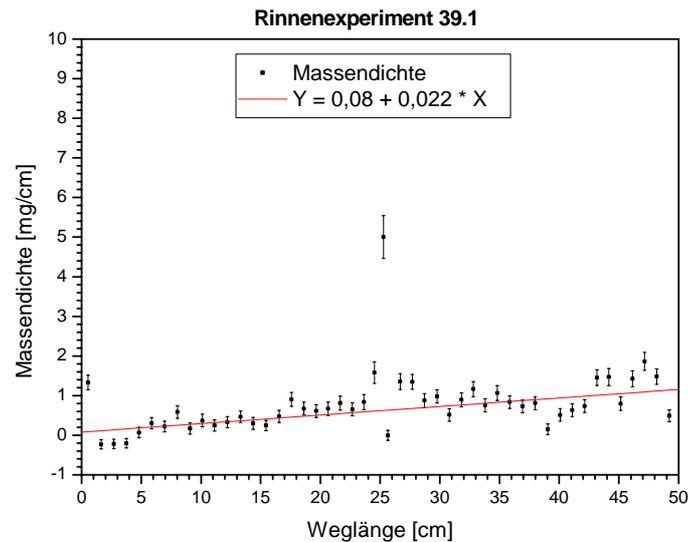


Abbildung 3.17: Längenmassendichte entlang der Rinne für Teilerperiment 39.1

Interpretation

Entlang des Weges verliert die Lösung kontinuierlich Kohlendioxid, was die Sättigung der Lösung erhöht und zu einer zunehmenden Kalkfällung führt. Der Massenpeak bei 25 cm kommt daher, dass als Probenträger auf der 50 cm langen Rinne zwei 25,4 cm lange Filterstreifen verwendet wurden, die bei 25 cm einen Überlapp von 8 mm hatten. Dadurch entstand an dieser Stelle eine Erhebung, an der sich besonders viel Kalk abgelagert hat.

Teilerperiment 39.2 (Fluss = 0,12 ml / min)

Der Kalk im Vorfilter hat die Masse 17 ± 2 mg. Auf der Rinne wurden 40 ± 2 mg Kalk abgeschieden. Die Massendichte steigt von ca. 0 mg/cm am Anfang der Rinne bis 1 mg/cm bei 50 cm (Abbildung 3.18).

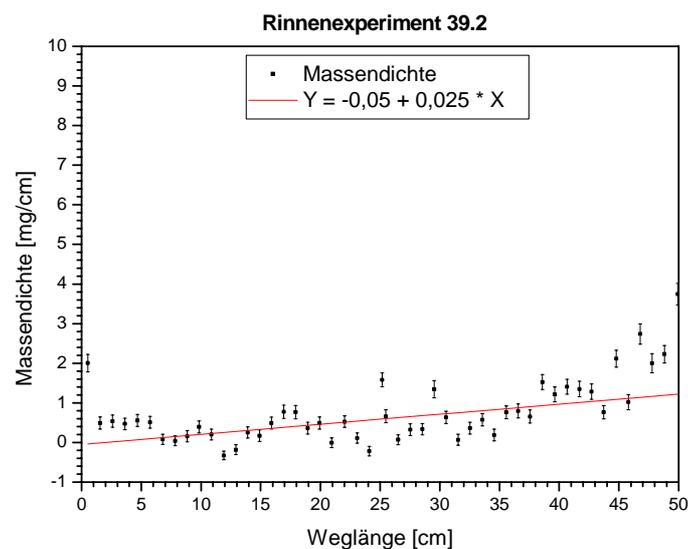


Abbildung 3.18: Massendichte gegen die Weglänge für Experiment 39.2

3 Experimente

Interpretation

Die Interpretation ist wie bei 39.1, wobei bei 39.2 kein besonderer Massenpeak bei 25 cm zu finden ist. Möglicherweise war bei 39.2 der Übergang von einem zum nächsten Filterstreifen etwas glatter.

Bemerkenswert ist, dass die Flussrate keinen Einfluss auf die abgeschiedene Kalkmenge und Verteilung auf der Rinne hat. Dies ergibt sich daraus, dass die Kalkfällungsrate durch die Ausgasungsrate von CO_2 vorgegeben wird. Diese hängt nicht von der Flussrate, sondern nur von der Oberfläche und der Filmdicke ab, die bei beiden Telexperimenten gleich war.

Die im Vorfilter abgeschiedene Kalkmenge war bei Experiment 39.2 nur etwa halb so groß wie bei 39.1. Der Kalk in der Mischzelle entsteht dadurch, dass die NaHCO_3 -Lösung auf die CaCl_2 -Lösung trifft und eine übersättigte Mischlösung entsteht, die einen Teil ihrer Übersättigung sofort durch Kalkfällung abbaut. Die Menge des dabei entstehenden Kalkniederschlags ist proportional zur Flussrate.

In 25,8 Tagen wurden auf beiden Rinnen ca. 40 mg Kalk auf einer Fläche von $0,5 \text{ cm} \cdot 50 \text{ cm}$ abgeschieden, also im Mittel $1,6 \text{ mg} / \text{cm}^2$. Bei einer Kalzit-Dichte von $2,7 \text{ g} / \text{cm}^3$, ist die mittlere Schichtdicke $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$. Das entspricht einer Wachstumsrate von $0,08 \text{ mm}$ im Jahr. In der Natur liegen die jährlichen Wachstumsraten von Stalagmiten zwischen 0 und $0,4 \text{ mm}$. Die im Experiment gefundene Wachstumsrate liegt also im Bereich natürlicher Raten.

3.11 Becherexperiment 41

Beim Becherexperiment 41 wurde die Abhängigkeit der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenfraktionierung bei der Kalkfällung von der Konzentration der Lösung untersucht. Das Experiment wurde gleichzeitig mit den selben Lösungen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (41.1 bei 18,5 °C und 41.2 bei 9,7 °C) in zwei Kühlschränken bei 100 % relativer Feuchte durchgeführt. Der Aufbau entspricht dem in (Abbildung 3.2) dargestellten. Anschließend wurden Aliquots der Proben in isotopisch schwereres Wasser gelegt, um zu überprüfen, ob der Kalk nach der Ausfällung noch mit den Isotopen des Wasser austauscht.

Das Becherexperiment 41 besteht aus den Telexperimenten 41.1 A bis D und 41.2 A bis D. Die Buchstaben A, B, C, D stehen dabei für die Zeit des Austausches der fertigen Kalkproben mit dem isotopisch angereicherten Wasser (A=0h, B=3h, C=4d, D=7d).

3.11.1 Telexperimente 41.1 A und 41.2 A

In beiden Telexperimenten wurde jeweils aus Kalklösungen mit 3 unterschiedlichen Konzentrationen (1-fach, 2-fach und 4-fach) Kalk in Bechern ausgefällt. Als 1-fache Konzentration wurde die standardmäßig in den Rinnenexperimenten verwendete Mischlösung bezeichnet (Mischlösung im Verhältnis 1:1 aus 2,6 mmol/l CaCl_2 mit 0,14 mmol/l HCl (equilibriert mit Luft) und 6 mmol/l NaHCO_3 (equilibriert mit Luft)). Bei der 2-fachen Konzentration sind alle Konzentrationen doppelt so hoch und bei der 4-fachen Konzentration entsprechend 4-mal so hoch.

Vor Versuchsbeginn wurden die CaCl_2 -Lösungen und die NaHCO_3 -Lösungen auf Experimenttemperatur gebracht. Danach wurden die zugehörigen Lösungen in Bechergläsern zusammengegossen und für 7 Tage in Stickstoffatmosphäre bei 100 % relativer Feuchte stehen gelassen. Sowohl für 41.1A als auch für 41.2A wurden von der 4-fach und der 2-fach konzentrierten Mischlösung jeweils 1 Glas mit 100 ml und von der 1-fach konzentrierten Mischlösung 2 Gläser mit 100 ml Lösung aufgestellt.

Beim Zusammengießen der 4-fach konzentrierten Lösungen trat sofort eine starke Trübung ein. Die 2-fach und die 1-fach konzentrierte Mischlösungen blieben dagegen klar. Die mit PREEQC (7.1) errechneten Sättigungsindizes für die Mischlösungen sind 2,3; 1,6 und 0,9. Das heißt, die Mischlösungen sind unmittelbar nach dem Zusammengießen etwa 200-fach, 40-fach und 8-fach übersättigt. Die Wiederherstellung des chemischen Gleichgewichts durch Ausfällung des überschüssigen Kalks in der Lösung erfolgt entsprechend der extrem hohen Übersättigung bei der 4-fach konzentrierten Mischlösung sofort und in starkem Maße. Sie ist deshalb gut sichtbar. Die Kalkfällung erfolgt auch ohne CO_2 -Ausgasung allein auf Grund der extrem hohen Übersättigung. Auch bei den beiden anderen Mischlösungen beginnt die Neueinstellung des Gleichgewichts unmittelbar nach dem

3 Experimente

Zusammengießen. Sie verläuft entsprechend der um ein bis zwei Größenordnungen niedrigeren Übersättigung langsamer.

$\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Ergebnisse aus 41.1 A

Die Messungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ergaben $-9,60 \pm 0,03 \text{ ‰}$ und $-9,59 \pm 0,04 \text{ ‰}$ für die 1-fach konzentrierte Mischlösung und $-9,22 \pm 0,18 \text{ ‰}$ bzw. $-8,99 \pm 0,02 \text{ ‰}$ für die 2-fach bzw. 4-fach konzentrierte Lösung (Abbildung 3.19). Man beobachtet also ein Ansteigen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit der Konzentration um bis zu $0,6 \text{ ‰}$ bei einer Steigerung des Sättigungsindex von $0,9$ auf $2,25$.

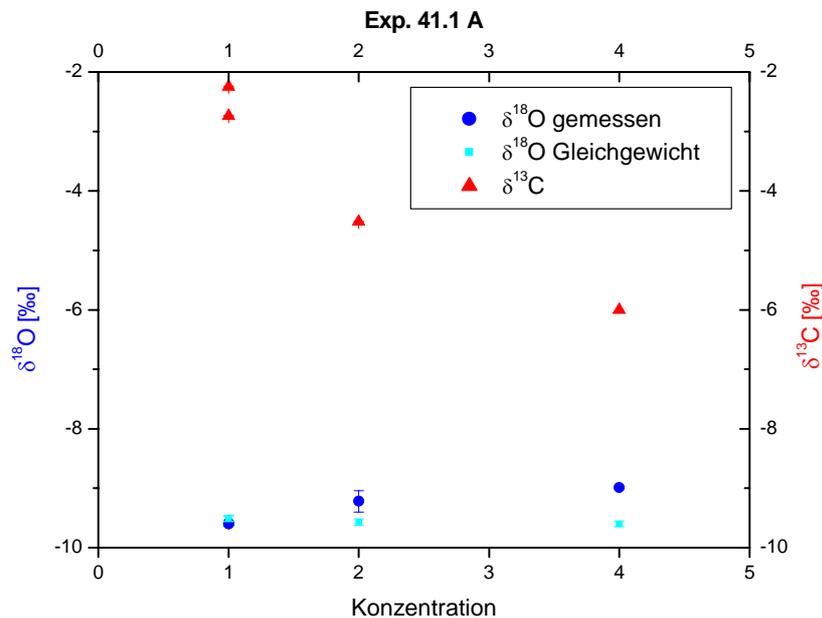


Abbildung 3.19: Aufgetragen sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kalks, der bei $18,5^\circ\text{C}$ aus einer 1-fach (Standardlösung), 2-fach und 4-fach konzentrierten Kalklösung ausgefällt wurde. In hellblau dargestellt sind die Gleichgewichtswerte von $\delta^{18}\text{O}$.

Interpretation

Der aus den Lösungen berechnete Gleichgewichtswert für Kalzit (Kim und O'Neil 1997) liegt bei $-9,51 \pm 0,07 \text{ ‰}$ und stimmt unter Berücksichtigung beider Fehler mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Kalks aus der 1-fach konzentrierten Mischlösung ($-9,60 \pm 0,03 \text{ ‰}$) überein. Die Kalkfällungsreaktion verlief im isotopischen Gleichgewicht und es wurde reines Kalzit ausgefällt. Dies kann man auch unter dem Mikroskop erkennen (Abschnitt 3.11.3). Die zu der 2-fach und 4-fach konzentrierten Mischlösung gehörigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen um $0,35$ bzw. $0,61 \text{ ‰}$ oberhalb des Gleichgewichts und lassen auf eine kinetische Anreicherung der schweren Isotope durch die sehr rasche Reaktion auf Grund der 40- bzw. 200-fachen Übersättigung schließen.

Ergebnisse aus 41.2 A

Die Messungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ergaben $-7,81 \pm 0,02 \text{ ‰}$ und $-7,66 \pm 0,03 \text{ ‰}$ für die 1-fach konzentrierte Mischlösung und $-7,62 \pm 0,06 \text{ ‰}$ bzw. $-6,86 \pm 0,02 \text{ ‰}$ für die 2-fach bzw. 4-fach konzentrierte Lösung (Abbildung 3.20). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert steigt also mit zunehmender Konzentration um ca. 0,9 ‰ bei einer Steigerung des Sättigungsindex von 0,9 auf 2,25.

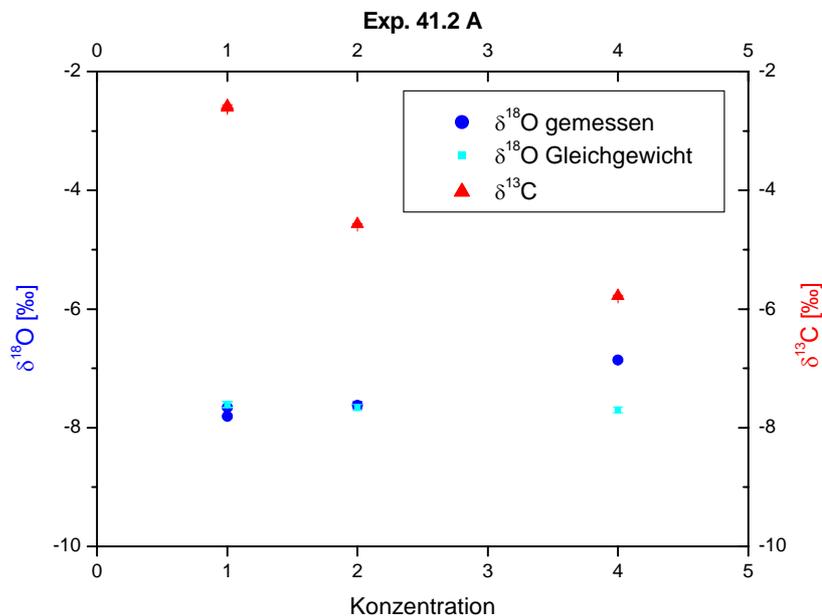


Abbildung 3.20: Aufgetragen sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kalks, der bei $9,7^\circ\text{C}$ aus einer 1-fach (Standardlösung), 2-fach und 4-fach konzentrierten Kalklösung ausgefällt wurde. In hellblau dargestellt sind die Gleichgewichtswerte von $\delta^{18}\text{O}$.

Interpretation

Der aus den Lösungen berechnete Gleichgewichtswert liegt bei $-7,61 \pm 0,05 \text{ ‰}$ (Kim und O'Neil 1997) und stimmt innerhalb des Fehlers mit einem der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Kalks aus der 1-fach konzentrierten Mischlösung $-7,66 \pm 0,03 \text{ ‰}$ überein. Dieser Kalk wurde also in Form von Kalzit im isotopischen Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt. Der Kalk aus dem zweiten Becher mit 1-facher Konzentration ist isotopisch etwas leichter ($-7,81 \pm 0,02$). Wie oben führt auch hier die starke Erhöhung der Konzentration zur Erhöhung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes wegen der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Vergleich von 41.1 A und 41.2 A zeigt, dass sich die Absolutwerte der Sauerstoffisotopie entsprechend der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsfractionierung voneinander unterscheiden ($\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta T = 0,22 \text{ ‰} / ^\circ\text{C}$). Bei der kinetische Änderung der Isotopie ist im Rahmen der Messgenauigkeit im untersuchten Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit erkennbar.

$\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnisse aus 41.1 A

Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die 1-fach konzentrierte Kalklösung sind $-2,74\text{‰}$ und $-2,25\text{‰}$, sowie $-4,52\text{‰}$ bzw. $-6,00\text{‰}$ für die 2-fach bzw. 4-fach konzentrierte Kalklösung. Der Messfehler beträgt bei allen Werten $0,01\text{‰}$. Siehe Abbildung 3.19.

Interpretation

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sinken mit zunehmender Konzentration. Dies ist vermutlich die Folge von unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Lösungen. Die 2-fach konzentrierte Vorratslösung wurde durch Verdünnen aus der 4-fach konzentrierten Lösung nach deren Equilibrierung hergestellt und anschließend wieder equilibriert. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der 2-fach konzentrierten Lösung stieg dadurch von $-7,14\text{‰}$ auf $-5,31\text{‰}$. Von der 1-fach konzentrierten Lösung gibt es leider keinen genauen Wert, da die Probe beim Transport zerstört wurde. Nachmessungen an Aliquots von 8 Lösungsproben ergaben Werte, die bis zu $0,6\text{‰}$ von den ersten Messungen abweichen, da diese Proben mit mehr Luft in der Flasche verpackt wurden. Allerdings konnte die Vermutung bestätigt werden, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Lösungen mit zunehmender Verdünnung und Equilibrierung isotopisch schwerer wurden.

Für eine quantitative Interpretation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte müsste das Experiment wiederholt werden, wobei darauf zu achten ist, dass die Lösungen ohne Luft verpackt werden (Einschweißen in eine Glasampulle). Vermutlich zeigt sich dann, dass auch der Kohlenstoff mit zunehmender Konzentration isotopisch angereichert wird. Einen starken Hinweis darauf liefert Experiment 25, bei dem am Anfang der Rinne aus der stark übersättigten Lösung Kalk mit erheblich erhöhter Isotopie abgelagert wurde und zwar bezüglich Sauerstoff und Kohlenstoff. Auch der optische Vergleich der Kalkstrukturen legt diesen Schluss nahe.

Ergebnisse aus 41.2 A

Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kalks für die 1-fach konzentrierte Lösung sind $-2,58\text{‰}$ und $-2,61\text{‰}$, sowie $-4,57\text{‰}$ bzw. $-5,78\text{‰}$ für die 2-fach bzw. 4-fach konzentrierte Kalklösung. Der Messfehler beträgt bei allen Werten $0,01$ bis $0,02\text{‰}$. Siehe Abbildung 3.20.

Interpretation

Die Interpretation von 41.1 A ist direkt zu übertragen. Außerdem ist zu bemerken, dass die beiden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kalks für die 1-fach konzentrierte Kalklösung innerhalb des Messfehlers übereinstimmen und zwischen den in 41.1 A gemessenen Werten liegen. Nimmt man - unter Berücksichtigung der Streuung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei gleichen Versuchsparametern - einen systematischen Fehler von ca. $0,25\text{‰}$ als gegeben an, so stimmen die in 41.2 A gemessenen Werte mit den zugehörigen aus 41.1 A überein. Auch die konzentrationsabhängige Isotopieänderung ist in beiden Fällen gleich. Damit ist eine

Temperaturabhängigkeit bei der Kohlenstoffisotopenfraktionierung unter Berücksichtigung der Fehler für den untersuchten Temperaturbereich nicht erkennbar. Die Gleichgewichtsfractionierung des Kohlenstoffs ist schwach temperaturabhängig: $\Delta\delta^{13}\text{C} / \Delta T = 0,05 \text{‰} / \text{°C}$ (Mook 1994). Bei der Temperaturdifferenz von $18,5\text{°C} - 9,7\text{°C} = 8,8\text{°C}$ ergäbe sich daraus eine Isotopiedifferenz von $0,44 \text{‰}$. Da aber die beiden Proben aus 41.1 A, die unter gleichen Parametern hergestellt wurden, bereits um $0,5 \text{‰}$ differieren, kann dieser Zusammenhang weder bestätigt noch widerlegt werden. Dazu bedarf es einer wesentlich größeren Anzahl von Proben und einer eigenen Temperaturreihe.

3.11.2 Telexperimente 41.1 B bis D und 41.2 B bis D

$\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ -Messung

Ergebnisse

Das isotopisch angereicherte Wasser hat einen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $+8,45 \text{‰}$. Kalzit, das mit diesem Wasser im isotopischen Gleichgewicht stünde, hätte bei $18,5\text{°C}$ den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert $+7,45 \text{‰}$ und $+9,39 \text{‰}$ bei $9,7\text{°C}$ (Abbildung 3.21, Abbildung 3.22). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Kalkproben (aus den 1-fach konzentrierten Lösungen), die in diesem Wasser 3 bis 167 Stunden gelegen haben, weichen nicht signifikant von den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Proben ab, die keinen Kontakt mit dem isotopisch angereicherten Wasser hatten. Das gleiche gilt für die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte.

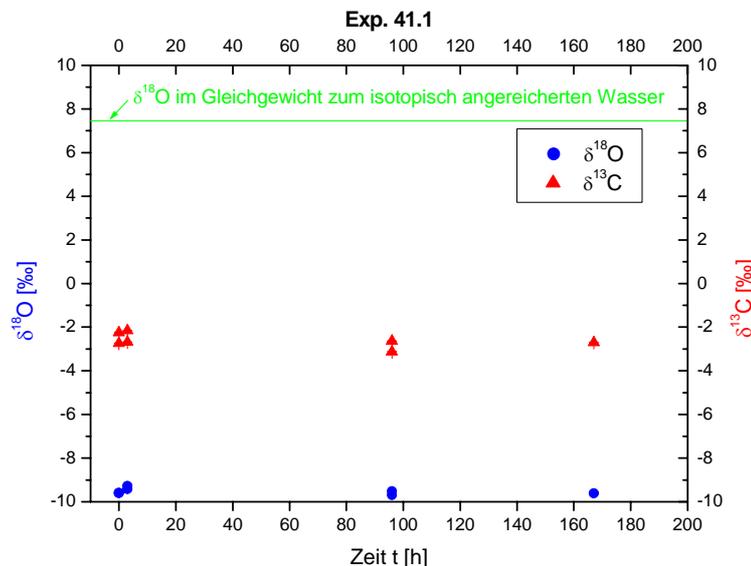


Abbildung 3.21: Die Abbildung zeigt die zeitliche Änderung von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ nachdem zwei Kalkproben, die bei $18,5\text{°C}$ im isotopischen Gleichgewicht ausgefällt wurden, in stark isotopisch angereichertes Wasser in Stickstoffatmosphäre gelegt wurden. Die grüne Linie gibt den Gleichgewichtswert mit dem isotopisch angereicherten Wasser an.

3 Experimente

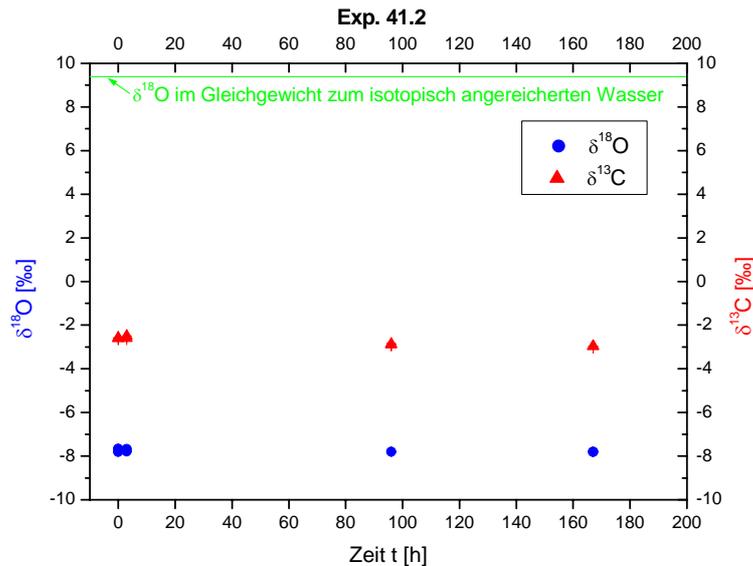


Abbildung 3.22: Die Abbildung zeigt die zeitliche Änderung von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ nachdem zwei Kalkproben, die bei $9,7^\circ\text{C}$ im isotopischen Gleichgewicht ausgefällt wurden, in stark isotopisch angereichertes Wasser in Stickstoffatmosphäre gelegt wurden. Die grüne Linie gibt den Gleichgewichtswert mit dem isotopisch angereicherten Wasser an.

Interpretation

Es findet im untersuchten Zeitraum kein Isotopenaustausch des Kalks (aus der 1-fach konzentrierten Lösung) mit reinem Wasser in Stickstoffatmosphäre statt.

Dies ist ein wichtiges Ergebnis in Bezug auf die übrigen Experimente. Bei diesen wurden die fertigen Kalkproben Minuten bis Stunden mit vollentsalztem Wasser in Stickstoffatmosphäre gespült, um auszuschließen, dass aus dem Lösungsfilm über der Probe beim Trocknen Kalk oder Kochsalz ausfällt. Diese Methode der Probenaufbereitung verfälscht die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte also nicht.

3.11.3 Mikroskopische Struktur der Proben

Die Kalkproben wurden bei 50- bis 100-facher Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet. Aus der 1-fach konzentrierten Lösung ($SI = 0,9$) wurden sehr regelmäßige, klare Kristalle, die teilweise vollkommen rhomboedrisch sind, ausgefällt (Abbildung 3.23). Die Kantenlänge der Rhomboeder beträgt bis zu $0,2\text{ mm}$. Es befinden sich nur sehr vereinzelt Kristalle auf dem ansonsten leeren Filter ($0 - 0,1\text{ mg/cm}^2$). Es handelt sich bei dem abgeschiedenen Kalk offensichtlich um Kalzit (siehe Kapitel 2.4).

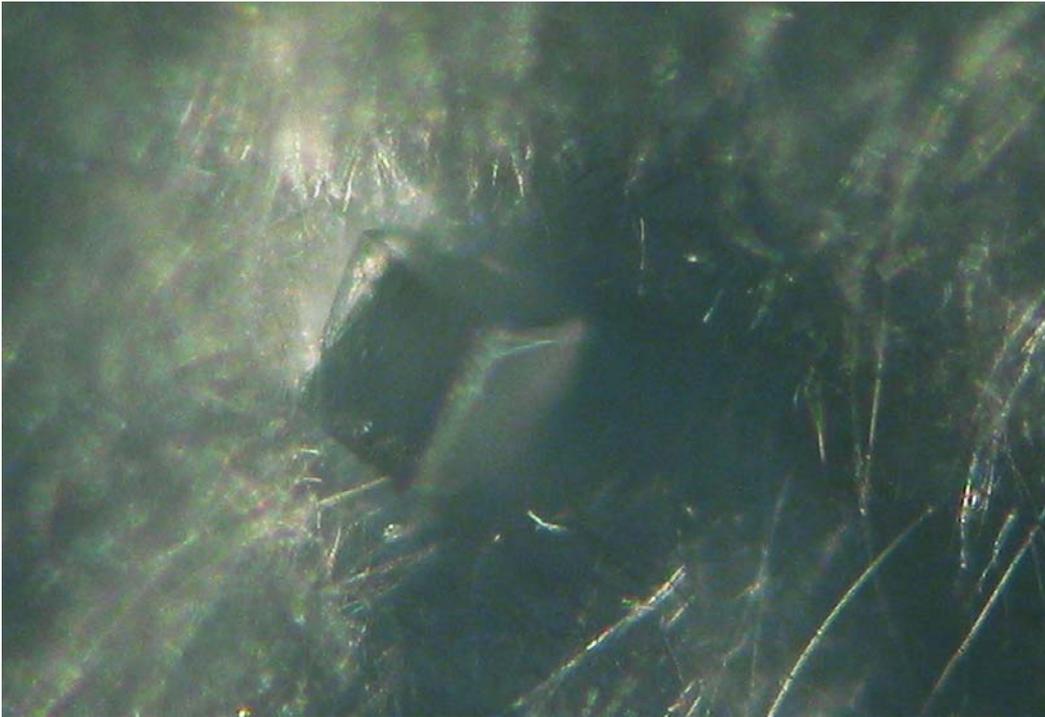


Abbildung 3.23: Kalzit, der aus einer Kalklösung mit Sättigungsindex 0,9 ausgefällt wurde. Die Kantenlänge des Rhomboeders beträgt 0,2 mm.

Der Kalk aus der 2-fach konzentrierten Lösung ($SI = 1,6$) hat teils trübe kugelige oder unregelmäßige Formen, teils klare rhomboedrische Kristallformen. Der Durchmesser der Kristalle oder Partikel liegt bei 0,04 bis 0,1 mm. Es wurde deutlich mehr Kalk abgelagert ($0,2 - 0,3 \text{ mg/cm}^2$). Der Kalk wurde teilweise als Kalzit und teilweise als Vaterit (siehe unten) ausgefällt.

Bei dem Kalk aus der 4-fach konzentrierten Lösung ($SI = 2,3$) handelt es sich um trübe (im Auflicht also weiße) unregelmäßige bis kugelförmige Partikel von bis zu 0,08 mm Durchmesser (Abbildung 3.24). Die schneeballartigen Kugeln liegen wesentlich dichter als in den beiden obigen Fällen ($1 - 2 \text{ mg/cm}^2$). Die kugeligen Strukturen weisen Ähnlichkeiten mit typischen Vaterit-Strukturen auf (siehe Kapitel 2.4). Der direkte Nachweis mittels Röntgendiffraktometrie konnte in Ermangelung von Probenmaterial nicht durchgeführt werden. Aber bei Proben von Experiment 25, die neben der rhomboederförmigen auch die kugelige Struktur des Kalks aufwiesen, konnte röntgendiffraktometrisch Kalzit und Vaterit nachgewiesen werden. Man kann also davon ausgehen, dass es sich bei diesem Kalk tatsächlich um Vaterit handelt.

Der experimentelle Befund, dass hier eine isotopische Anreicherung von 0,6 bis 0,9 ‰ stattgefunden hat, stimmt gut mit den Beobachtungen von Kim und O'Neil (1997) und Tarutani et al. (1969) überein, die bei Vaterit gegenüber Kalzit einen um 0,5 bzw. 0,6 ‰ erhöhten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert gefunden haben.



Abbildung 3.24: Kalk, der aus einer Lösung mit Sättigungsindex 2,3 ausgefällt wurde. Der Durchmesser der Kalkbröckchen beträgt ca. 0,08 mm.

3.11.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Vergleicht man die Proben, so erkennt man:

- Je niedriger die Sättigung der Lösung, desto rhomboedrischer die äußeren Strukturen. Bei einem Sättigungsindex von 0,9 wird reines quaderförmiges und vollkommen klares Kalzit ausgefällt.
- Je höher die Sättigung, desto trüber und kugelig die Strukturen. Bei einem Sättigungsindex von 2,3 sind die Partikel im Auflicht weiß (Vaterit).
- Die einzelnen Strukturen sind mit abnehmender Sättigung tendenziell größer.
- Die Kalkdichte auf dem Filter nimmt mit zunehmender Sättigung stark zu. Die Massendichten unterscheiden sich um ein bis zwei Größenordnungen.

Ergänzend mit den Ergebnissen aus den Sauerstoffisotopenanalysen kann man zusammenfassen: Bei den rhomboederförmigen Kristallen aus der 1-fach konzentrierten Lösung ($SI = 0,9$) handelt es sich um Kalzit, der im chemischen und isotopischen Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt wurde.

Im Fall der 4-fach konzentrierten Lösung ($SI = 2,3$; 200-fache Übersättigung) verlief die Reaktion schlagartig, was an der sofortigen starken Trübung erkennbar war. Bei einer so schnellen Reaktion wird der Kalk unregelmäßig und nicht in geordneten Kristallen ausgefällt. Die Isotopenfraktionierung erfolgt dann nicht im Gleichgewicht (bezüglich

Kalzit) mit der Lösung. Statt dessen werden die schweren Sauerstoffisotope kinetisch angereichert (um 0,6 bis 0,9 ‰). Es wird Vaterit gebildet.

Bei der 2-fach konzentrierten Lösung ($SI = 1,6$) findet man beide Strukturen (Kalzit und Vaterit), da die Ausfällungsbedingungen zwischen den beiden oben beschriebenen Extremalagen. Die Isotopenwerte sind dementsprechend Mischwerte aus den beiden Isotopen.

Ob letztendlich die Kristallstruktur oder die Reaktionskinetik die direkte Ursache für die unterschiedliche Isotopenfraktionierung ist, kann mit diesem Experiment nicht geklärt werden, da sich beides gleichzeitig mit der Erhöhung der Lösungskonzentration ändert.

Aus diesem Experiment ergibt sich ein wichtiger Hinweis für die Interpretation der Rinnenexperimente. Wenn Kalk auf der Rinne sowohl in der rhomboedrischen (Kalzit) als auch in der kugelförmigen Form (Vaterit) ausgefällt wird, können sich allein auf Grund dessen große Unterschiede in den Isotopen ergeben, die zur unsystematischen Streuung der Werte führen. Dieser Effekt wurde besonders in den Experimenten 22 und 25 (Kapitel 3.4 und 3.6) beobachtet und bei der Interpretation berücksichtigt. Aber auch bei den Isotopenwerten der Rinnenexperimente 37, 39.1 und 39.2 (Kapitel 3.9 und 3.10), die klare Trends zeigen, liegen die Messpunkte nicht genau auf einer Geraden, sondern weichen über den Messfehler davon ab. Hierfür ist vermutlich Vaterit verantwortlich. Allerdings ist hier die Störung so klein, dass die untersuchte Korrelation noch eine sinnvolle Interpretation zulässt ($R = 0,95; 0,74; 0,78$).

Das bedeutet also, dass Experimente, bei denen reiner Kalzit (in der klaren rhomboedrischen Form) ausgefällt werden soll, bei einem Sättigungsindex von ca. 1 oder niedriger durchgeführt werden müssen.

3.12 Probleme und Lösungsansätze

3.12.1 Schwierigkeiten des Experiments

In der Natur wachsen Tropfsteine in Jahrtausenden. Dies führt bei der Nachbildung des Sinterwachstums im Labor zu drei besonderen Problemen:

1. Der Sättigungsindex der Kalklösung muss tendenziell höher gewählt werden als in der Natur.
2. Jedes Experiment dauert lange (ein bis zwei Monate).
3. Es können nur extrem kleine Proben hergestellt werden (in der Größenordnung von einem Milligramm).

Das erste Problem führt dazu, dass die Ergebnisse der Experimente nur eingeschränkt auf die Natur übertragbar sind. Dies ist nur möglich, wenn Effekte auf eine niedrigere Sättigung extrapoliert werden können, oder wenn in der Natur besonders hohe Sättigungen vorliegen. Hohe Sättigungsindizes ($SI > 0,9$) führen immer dazu, dass neben Kalzit auch Vaterit gebildet wird, was die Interpretation der Daten erschwert. Diesem Problem kann man nur durch Verringerung der Sättigung verbunden mit einer Verlängerung der Experimentdauer und einer Reduzierung der Probengröße entgegenwirken.

Das hat folgende Konsequenzen:

- Der Zeitaufwand pro Experiment ist hoch und damit ist die Anzahl der möglichen Experimente sehr begrenzt. Dies schränkt die Anzahl der untersuchbaren Parameter ein.
- Die lange Experimentdauer macht besonders gute technische Geräte und Materialien erforderlich, die auch bei Dauerbelastung den Anforderungen gerecht werden.
- Ein Stromausfall bedeutet einen Zeitverlust von ca. einem Monat, da ein Experiment absolut unterbrechungsfrei laufen muss.
- Die extrem kleinen Proben sind besonders empfindlich gegenüber Verunreinigungen, (Luft-)Feuchtigkeit und Verarbeitungsfehlern.
- Die Probenmassen sind stets im Bereich der Analysegrenze. Das stellt sehr hohe Anforderungen an die Isotopenmessung.
- Ein großer Anteil der Proben ließ sich wegen zu geringer Massen überhaupt nicht analysieren.

Weitere Schwierigkeiten ergaben sich durch folgende Punkte:

- Anfänglich war nicht klar, welche Parameter die Isotopenzusammensetzung beeinflussen, so dass nicht immer vorhersehbar war, welche Fehlerquellen es gibt und wie groß ihre jeweiligen Beiträge sind.
- „Nichts ist sichtbar.“ Die Lösungen sind vor und nach dem Mischen und Equilibrieren optisch unverändert, so dass man Fehler nicht sofort bemerkt, weshalb man bei dieser Arbeit mit höchster Sorgfalt vorgehen muss. Auch

die Proben, die während des Experiments entstehen, sind kaum oder gar nicht mit bloßem Auge sichtbar. Ein Experiment, bei dem durch falsche Wahl der Parameter kein Kalk abgeschieden wird, kann deshalb nicht vorzeitig abgebrochen werden. (Selbst nach dem Wiegen der Glasfaserfilter, auf dem sich die Probe nach dem Experiment befindet, ist noch nicht sicher, ob genügend Kalk für die Analyse ausgefällt wurde. Denn ein kleiner Teil des Filters bleibt häufig auf der Rinne oder im Becher kleben, so dass die Wägung zu ungenau ist.)

- Vom Abschicken der Proben zur Analyse bis zum Erhalt der Daten verstrichen im Mittel ca. zwei Monate. Deshalb wurden experimentelle Fehler, die erst bei der Analyse sichtbar wurden, nicht selten in mehreren Experimenten wiederholt.

3.12.2 Lösungsansätze

Das Problem der langen Laufzeit wurde dadurch entschärft, dass der Aufbau dupliziert wurde, so dass zwei Experimente gleichzeitig durchgeführt werden konnten.

Die oben geschilderten Schwierigkeiten machen deutlich, dass jedes Experiment vor der Durchführung genau geplant und durchdacht werden muss, und zwar bereits während der vorhergehende Versuch noch läuft. Bei der Vorbereitung und Durchführung der Experimente muss stets mit größter Sorgfalt gearbeitet werden, da ein kleiner Fehler die Arbeit von Wochen zu Nichte machen kann. Jeder Arbeitsschritt muss genau überprüft und dokumentiert werden. Die genaue chemische Zusammensetzung der Lösungen, ihre pH-Werte und ihre Sättigungen wurden schon vor dem Experiment berechnet. Über die pH-Werte kann man dann die Lösungszusammensetzung und den Grad der Equilibrierung überprüfen. Außerdem gibt der theoretisch berechnete Sättigungsindex nach Berücksichtigung der Resultate aus den vorhergehenden Experimenten einen Anhaltspunkt über die zu erwartende Kalkmenge. Bei niedrigen Sättigungsindizes wurde die Laufzeit entsprechend verlängert. Bei allen Arbeiten muss sehr auf Sauberkeit geachtet werden. Flächen und Ablagen werden vor jeder Benutzung feucht abgewischt. Die Geräte werden erst mit vollentsalztem Wasser und anschließend – falls möglich – mit Säure gereinigt. Bei den Arbeiten werden Handschuhe getragen. Die Proben selbst werden nur so kurz wie möglich dem Kontakt mit Luft und dem darin enthaltenen Staub und der Feuchtigkeit ausgesetzt und dann luftdicht in Probentütchen verpackt. Die Daten eines jeden Experiments wurden sehr genau auf Fehler überprüft, um ihre Ursachen zu ermitteln. Häufig wurden Aliquots von Proben unterschiedlich für die Analyse aufbereitet, um methodische Fehler auszuschließen. Außerdem bietet jeder experimentell gefundene Zusammenhang zwischen Parameter und Isotopieänderung eine neue Möglichkeit Fehler in folgenden Experimenten abzuschätzen.

3.12.3 Fehlerabschätzung

Fehlerquellen bei der Berechnung des Gleichgewichtswerts von $\delta^{18}\text{O}$

Temperaturfehler

Der Temperaturfehler beträgt durch räumliche und zeitliche Schwankungen ca. $0,3^\circ\text{C}$ und liefert mit $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta T = 0,23 \text{ ‰} / ^\circ\text{C}$ einen Betrag von $0,07 \text{ ‰}$ bei der Berechnung des Gleichgewichtswerts.

Messfehler der Lösungen

Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Lösungen wird mit einem durchschnittlichen Absolutfehler von $\pm 0,05 \text{ ‰}$ gemessen. Der hierdurch verursachte Fehler bei der Berechnung des Gleichgewichtswertes (Kim und O'Neil 1997) ist von der selben Größe ($\pm 0,05 \text{ ‰}$). Die Gauß-Addition der Fehler ergibt einen Gesamtfehler von $0,09 \text{ ‰}$.

Es wurden Lösungsproben vor und nach dem Experiment analysiert. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ändert sich innerhalb des Fehlers während des Experiments nicht.

Fehler von $\delta^{13}\text{C}$

Temperaturfehler

Der Temperaturfehler liefert wegen der schwachen Temperaturabhängigkeit der Kohlenstoffisotopenfraktionierung bei der Kalkfällung keinen signifikanten Beitrag zum Gesamtfehler des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts im Kalk.

Messfehler der Lösungen

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Lösungen wurden nur bei wenigen Proben gemessen. Der angegebene Messfehler liegt etwa bei $0,1 \text{ ‰}$. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der selben Lösung unterschieden sich nach unterschiedlicher Lagerung jedoch um bis zu 1 ‰ , so dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Lösungen nicht für die Auswertung verwendet wurden. Hier muss erst noch eine geeignete Verpackungs- und Lagerungsmethode entwickelt und getestet werden (z.B. einschweißen in Glasampullen).

Messfehler von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ der Kalkproben

Die Messfehler von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ betragen meist zwischen $0,01$ und $0,09 \text{ ‰}$. Die Messwerte von Aliquots weichen in der Regel etwas mehr voneinander ab, als durch den jeweiligen Messfehler angegeben wird. Häufig liegt dies an der Inhomogenität der Proben, die beim Mikroskopieren beobachtet wurde.

Weitere Fehler

Verdunstung

Verdunstung von Wasser führt bei $\delta^{18}\text{O}$ zu einer Erhöhung des Werts um etwa $0,1 \text{ ‰}$ bei 1 ‰ Volumenverlust ($\Delta\delta^{18}\text{O} = (N / N_0)^\epsilon - 1$ (Mook 1994); $\epsilon = -10 \text{ ‰}$ bei 15°C). Die Bechergläser mit den Lösungen wurden vor und nach dem Versuch gewogen und hatten bei

Experimenten, die ohne Verdunstung ablaufen sollten, lediglich einen Massenverlust von 0,1 %, also $\Delta\delta^{18}\text{O} = 0,01$ ‰. Dieser Fehler liegt innerhalb der Messgenauigkeit und liefert damit keinen entscheidenden Beitrag. Beim Rinnenexperiment wird das Gas auf die gleiche Weise befeuchtet wie beim Becherexperiment, so dass auch hier die Verdunstung unwesentlich ist (Berechnung siehe Abschnitt 3.9.1). Auf $\delta^{13}\text{C}$ hat eine geringe Verdunstung keinen Einfluss.

Kinetik

Die Experimente haben gezeigt, dass die Reaktionskinetik eine Änderung der Isotopien sowohl beim Sauerstoff als auch beim Kohlenstoff von einigen ‰ zur Folge haben kann, was einen entscheidenden Fehlerbeitrag liefern kann. Vermutlich gehen die meisten Abweichungen der Isotopien, die größer als der Messfehler und die oben berechneten übrigen Fehler sind, auf diese Ursache zurück.

Kristallform

Kristallform und Kinetik sind eng miteinander verknüpft. Unterschiedliche äußere Formen des Kalks, die oft auf verschiedene Kristallstrukturen – z.B. Kalzit und Vaterit - zurückzuführen sind, weisen bei gleichem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Lösungen bis zu 1 ‰ abweichende Sauerstoffisotopien auf (siehe Experiment 41). Da hier bei der Kalkfällung Kinetik eine wichtige Rolle spielt, ist unklar, ob die Reaktionskinetik oder die Struktur der Kristalle Ursache für die veränderte Isotopenfraktionierung ist. Jedenfalls sind sehr unterschiedliche Formen der Kristalle (rhomboedrisch-klar oder rund-trüb) auf der Rinne ein Hinweis auf eine systematische Fehlerquelle für die Isotopien.

4 Vergleich der Ergebnisse mit natürlichen Sintern

In der Natur findet man zahlreiche Beispiele von Sintern, bei denen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ miteinander korreliert sind. Interessanterweise gibt es solche Korrelationen sowohl entlang der Wachstumsachse als auch in einer Lage.

1. Beispiel: Stalagmit AH 1 (Niggemann 2000)

Der Stalagmit AH 1 stammt aus der Attahöhle im Sauerland. Er ist 60 cm hoch und von 8430 bis 860 Jahre vor heute gewachsen. $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ wurden entlang der Wachstumsachse gemessen. Sie sind in den untersten 12 cm korreliert (Abbildung 4.1), ansonsten weitgehend unkorreliert.

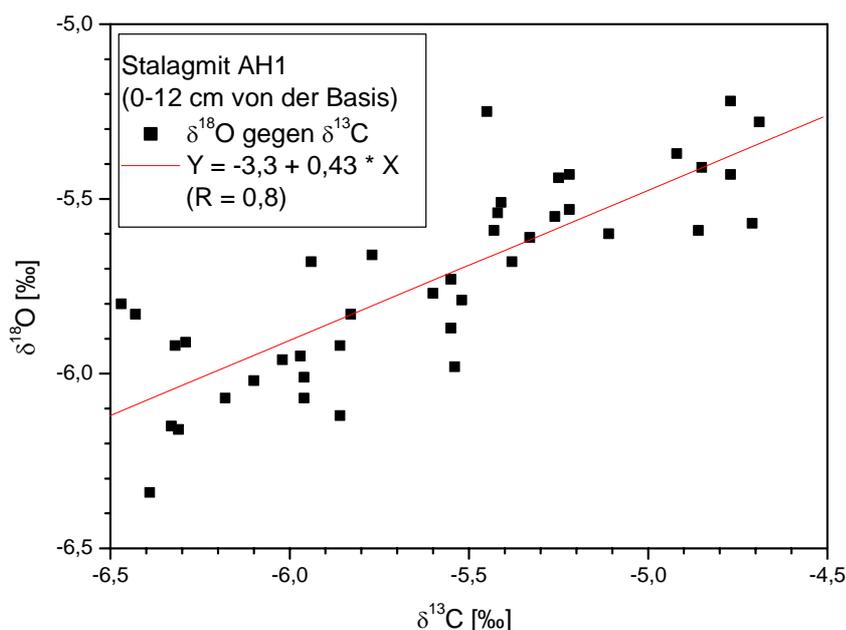


Abbildung 4.1: $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ für die untersten 12 cm des Stalagmiten AH 1 entlang der Wachstumsachse

Heute herrscht in der Höhle an dieser Stelle eine Luftfeuchte nahe 100 %. Dennoch kann man Verdunstung als Ursache für diese Korrelation nicht ausschließen, da der betrachtete Abschnitt 8430 bis 6810 Jahre vor heute gewachsen ist und wir die Bedingungen in der Höhle zu dieser Zeit nicht kennen. Ebenso könnte auch Kinetik – im Sinne einer schnellen CO_2 -Ausgasung und einer schnellen Kalkfällung (ohne Verdunstung) - die Ursache der Korrelation sein. Dass der Stalagmit in diesem Abschnitt jedoch deutlich langsamer als in dem unkorrelierten Bereich gewachsen ist, spricht eher gegen letztere Annahme und für

Verdunstung. Verdunstung und eventuelles Eintrocknen des Wasserfilms führt nicht nur zu einer simultanen Erhöhung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie, sondern durch die Wachstumsstops auch zu einer Verringerung der mittleren Wachstumsgeschwindigkeit. Eine reine Erhöhung der Reaktionskinetik hätte eher den gegenteiligen Effekt.

Beispiel 2: Stalagmit H 12 (Neff 2001)

Stalagmit H 12 wurde der Hoti Cave im Oman entnommen. Er ist zwischen 6100 Jahre vor heute und heute gewachsen, mit einer Wachstumsunterbrechung von 5380 bis 2560 Jahre vor heute. Im zweiten Wachstumsabschnitt (2560 bis 0 Jahre vor heute) sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die entlang der Wachstumsachse gemessen wurden, stark korreliert (Abbildung 4.2).

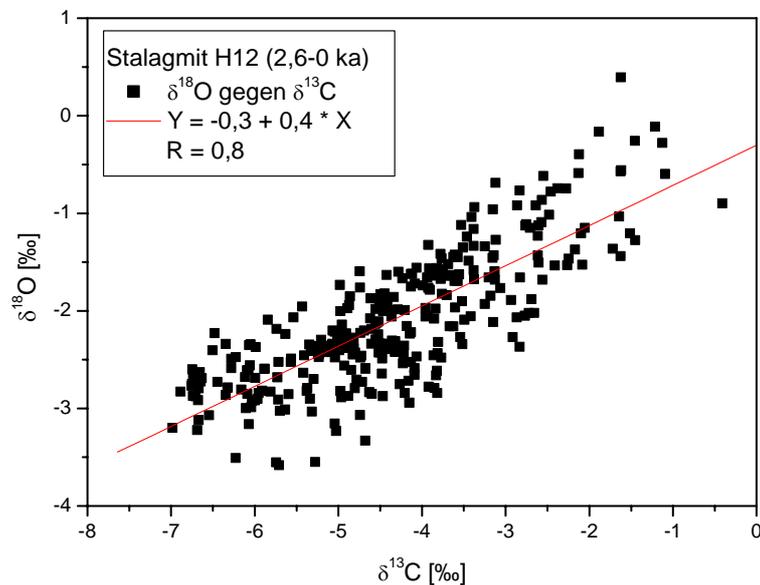


Abbildung 4.2: $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ des Stalagmiten AH 1 für 2,6 bis 0 ka vor heute entlang der Wachstumsachse

Die Hoti Cave liegt heute und im gesamten betrachteten Zeitintervall in einem sehr trockenen Gebiet. Die Korrelation von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ ist hier eindeutig eine Folge von starker Verdunstung.

Beispiel 3: Stalagmit S 4

Stalagmit S 4 befand sich in der Salalah Cave, die ebenfalls im Oman gelegen ist. An diesem Stalagmit wurden die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope entlang einer Wachstumslage gemessen (Hendyttest) (Abbildung 4.3).

4 Vergleich der Ergebnisse mit natürlichen Sintern

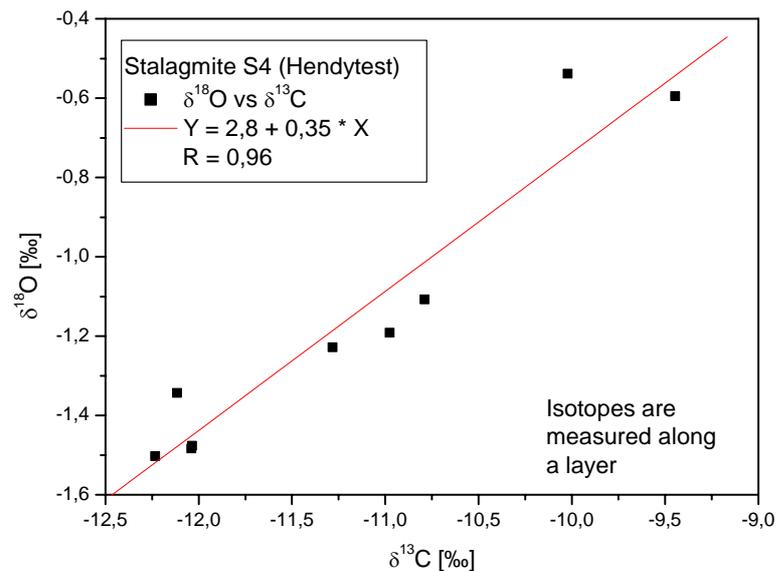


Abbildung 4.3: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gemessen am Stalagmit S4 innerhalb einer Wachstumsschicht

Obschon bei Stalagmit H 12 die Isotope entlang der Wachstumsachse und bei Stalagmit S 4 innerhalb einer Lage gemessen wurden, findet man die gleiche Korrelation von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ mit einer Steigung von ca. 0,4. Auch bei Stalagmit S 4 ist Verdunstung die wahrscheinlichste Ursache für diese Korrelation. Da die Erhöhung von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ lediglich vom Grad der Verdunstung (beziehungsweise beim $\delta^{13}\text{C}$ vom Grad der CO_2 -Ausgasung begünstigt durch die Verdunstung) abhängt, kann man eine solche Korrelation sowohl entlang der Wachstumsachse sehen, wenn nämlich die Verdunstung mit der Zeit schwankt, als auch innerhalb einer Schicht, wenn sich der Verdunstungsgrad mit dem Abstand von der Mitte verändert.

Beispiel 4: Stalagmit SPA 49 (Spötl und Mangini 2002)

Stalagmit SPA 49 stammt aus der Spannagelhöhle in den österreichischen Alpen in ca. 2500 m Höhe. Er ist zwischen 57,4 und 47,5 ka vor heute gewachsen. Auch hier ist $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ beim Hendytest korreliert (Abbildung 4.4). Die Steigungen $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C}$ liegen zwischen 0,8 und 1,2. Spötl und Mangini (2002) führen den Anstieg von $\delta^{13}\text{C}$ auf die verstärkte Ausgasung von CO_2 bei niedrigen Tropfraten und die Erhöhung von $\delta^{18}\text{O}$ auf eine leichte Verdunstung zurück, deren Effekt ebenfalls durch niedrige Tropfraten verstärkt wird. Damit bewirkt also die Erniedrigung der Tropfrate indirekt eine Erhöhung von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$.

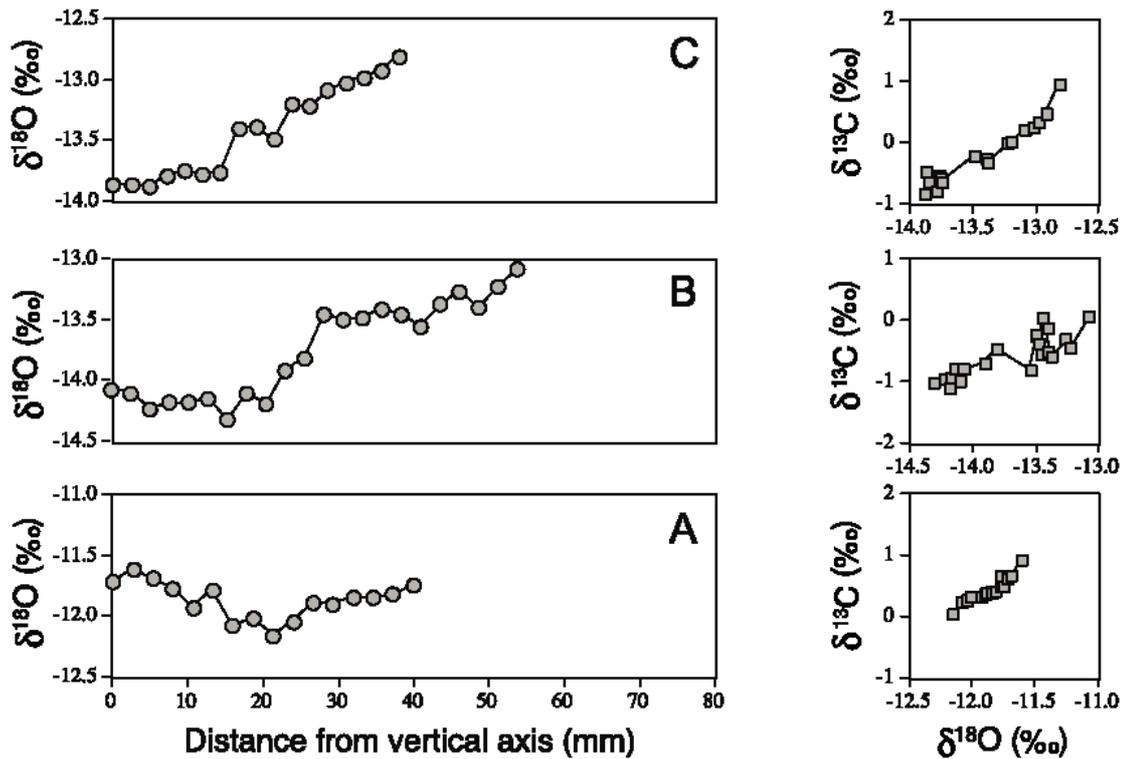


Abbildung 4.4: Hendytests in 3 Lagen am Stalagmit S 49. Aufgetragen sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gegen den Abstand von der Wachstumsachse sowie $\delta^{13}\text{C}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$.

Die experimentellen Befunde dieser Arbeit bekräftigen diese Interpretation bezüglich des Kohlenstoffs. Bezüglich des Sauerstoffs kann allerdings keine eindeutige Aussage gemacht werden. Hier haben die Experimente gezeigt, dass die Sauerstoffisotopie auch ohne Verdunstung erhöht sein kann, wenn die Reaktion schnell genug abläuft. Allerdings wurden die Experimente bei einem Sättigungsindex von 0,9 oder höher durchgeführt. In der Spannagelhöhle ist die Sättigung wesentlich geringer ($< 0,6$), so dass unklar ist, ob die Ergebnisse übertragbar sind.

Beispiel 5: SPA 59 (Hölkämper 2004)

SPA 59 ist ein Flowstone vom Boden der Spannagelhöhle. Er wurde im Zeitraum zwischen 250 und 50 ka vor heute gebildet. Die Isotope wurden entlang der Wachstumsachse analysiert. Man erkennt eine eindeutige Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in den dargestellten Stadien MIS 3 und 7c (Abbildung 4.5). Die Steigungen ($\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C}$) der Korrelationsgeraden betragen 0,36 und 0,42.

4 Vergleich der Ergebnisse mit natürlichen Sintern

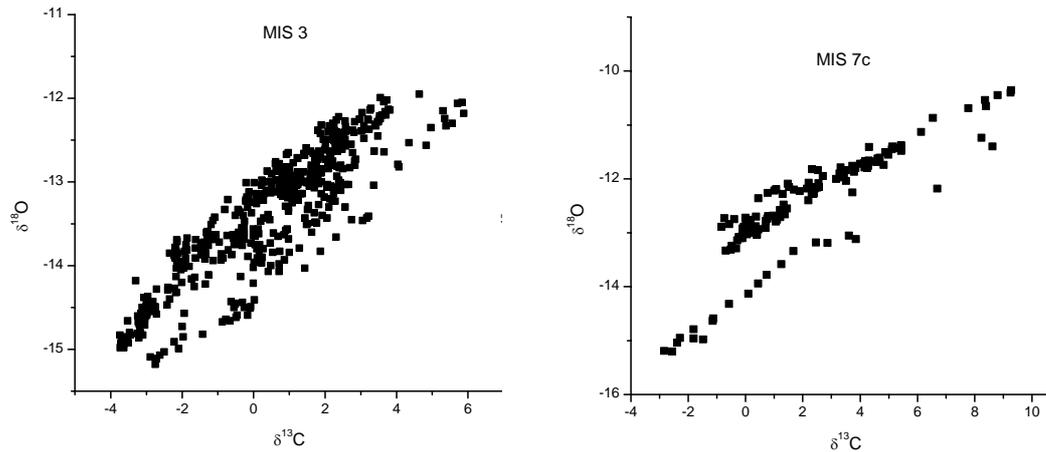


Abbildung 4.5: $\delta^{18}\text{O}$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ von Flowstone SPA 59 entlang der Wachstumsachse gemessen. Dargestellt sind die Abschnitte zu MIS 3, MIS 7c

Die Interpretation zu Stalagmit SPA 49 lässt sich direkt auf den Flowstone SPA 59 übertragen. Auch hier kann die Frage, ob es Verdunstung gegeben hat, nicht geklärt werden.

Zusammenfassend kann man sagen: In der Natur findet man bei Stalagmiten unterschiedlichen Alters und aus verschiedenen Klimazonen Korrelationen zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$. Die Steigungen $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C}$ der Korrelationsgeraden liegen zwischen 0,35 und 1,2. Die experimentell gefundenen Geradensteigungen bei Rayleigh-Fraktionierung durch CO_2 -Ausgasung liegen in diesem Intervall (0,6-0,8). Schnelle CO_2 -Ausgasung kann also die Ursache für die an den natürlichen Sintern gefundenen Isotopenanreicherungen sein. Verdunstung kann aber nicht ausgeschlossen werden, da diese einen ähnlichen Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung hat. In einigen Fällen spielte Verdunstung mit hoher Wahrscheinlichkeit eine wichtige Rolle.

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus den Experimenten ergaben sich folgende Zusammenhänge:

Verdunstung mit vollständigem Eintrocknen einer stehenden Kalklösung führt zu einer starken Erhöhung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die bei beiden Isotopen einige Promille betragen kann. Bei größerem Ausgangsvolumen der Lösung ist der Effekt stärker. Beim Sauerstoff ist die Isotopieänderung rund doppelt so groß, wie beim Kohlenstoff (Experiment 22, Kapitel 3.4, $\Delta\delta^{18}\text{O} = 6$ bzw. 13 ‰. und $\Delta\delta^{13}\text{C} = 2,5$ bzw. 5 ‰ für 20 bzw. 40 ml Lösung).

Bei langsamer CO_2 -Ausgasung aus stehenden Lösungen (Experimente 24 und 33, Kapitel 3.5, 3.8) wird Kalk bezüglich $\delta^{18}\text{O}$ im isotopischen Gleichgewicht (Kim und O'Neil 1997) mit der Lösung ausgefällt. Bezüglich $\delta^{13}\text{C}$ ist der Kalk antikorreliert mit der Säulenhöhe h der Lösung. In Abhängigkeit von der Zeit t ergab sich bei anfänglich konstanter Ausgasungsrate (Abschnitt 3.8.2) die mathematische Beziehung:

$$\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_0 + 0,86 \text{ t / h} \cdot \text{cm / Tag} \cdot \text{‰}$$

Dabei ist $\delta^{13}\text{C}_0$ der Gleichgewichtswert des Kalks für den Kohlenstoff.

Mit zunehmender Konzentration bzw. zunehmender Sättigung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Dabei wird ^{18}O im ausgefallenen Kalk zunehmend angereichert (Experiment 41, Kapitel 3.11). Bei Sättigungsindizes unter 0,9 wird reines Kalzit im isotopischen Gleichgewicht mit der Lösung ausgefällt. Bei hoher Sättigung ($\text{SI} \geq 1$) wird auch Vaterit gebildet. Der Vaterit-Anteil nimmt mit der Sättigung zu. Bei einem Sättigungsindex von 2,3 war im Experiment der Kalk bezüglich $\delta^{18}\text{O}$ um 0,6 bis 0,9 ‰ angereichert. Auch $\delta^{13}\text{C}$ ist beim Vaterit isotopisch schwerer. In Vaterit-Kalzit-Gemischen mit verschiedenen Anteilen beider Kristallformen sind $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ korreliert. Die Steigung $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C}$ der Korrelationsgeraden lag im Bereich von $1,1 \pm 0,1$ ‰ ($0,9 \pm 0,2$ in Experiment 22 und 1,2 in Experiment 25).

Bei der Kalkfällung aus einer fließenden, stark übersättigten Kalklösung ($\text{SI} = 0,9$ bis 1,1) findet durch schnelle CO_2 -Ausgasung auch ohne Verdunstung unter bestimmten Bedingungen eine Rayleigh-Fraktionierung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope statt. $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ steigen mit der von der Lösung zurückgelegten Wegstrecke an und sind korreliert. Die Anreicherung des ^{18}O -Isotops mit der Zeit betrug in Rinnenexperiment 37, 39.1 und 39.2 (Kapitel 3.9, Kapitel 3.10) $\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta t = 0,13 \pm 0,006$ ‰ / min. Für den Kohlenstoff ergab sich eine Steigung von $\Delta\delta^{13}\text{C} / \Delta t = 0,15 \pm 0,2$ ‰ / min. Die Steigungen der Korrelationsgeraden zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ waren in den Experimenten 25 (2. Abschnitt), 37, 39.1 und 39.2 innerhalb der Fehler gleich. Der Mittelwert betrug:

5 Zusammenfassung der Ergebnisse

$$\Delta\delta^{18}\text{O} / \Delta\delta^{13}\text{C} = 0,71 \pm 0,03$$

Damit konnte der Hendy-Effekt (Hendy 1971) experimentell nachgewiesen und quantifiziert werden. Die ermittelte Steigung liegt in dem von Hendy berechneten Intervall von 0,12 bis 1,69. Der experimentelle Wert ist vermutlich – trotz der Übereinstimmung innerhalb der gemachten Versuche – experimentspezifisch. Er kann für einen anderen Satz von Parametern, bei dem die CO₂-Ausgasungsrate wesentlich verändert wird (Filmdicke, CO₂-Partialdruck über der Lösung, Sättigung der Lösung, Temperatur), von dem gefundenen abweichen. Die Steigung hängt davon ab, wie schnell die Sauerstoffatome des HCO₃⁻ mit denen des Wassers durch Stoßausaustausch ins Gleichgewicht kommen. Bei sehr langsamer CO₂-Ausgasung erfolgt die Equilibrierung vollständig (Becherexperimente 24 und 33). Wegen $\Delta\delta^{18}\text{O} = 0$ ist auch die Steigung der Korrelation 0. Das andere Extrem ist, dass die Sauerstoffatome der Kohlenstoffverbindungen überhaupt nicht mit denen des Wassers equilibrieren können, was die maximale Steigung liefern würde. Bei teilweiser Equilibrierung sind alle Werte dazwischen möglich. Das bedeutet, dass in jedem Fall alle Steigungen zwischen 0 und 0,8 (maximale experimentell gefundene Steigung) vorkommen können. Ebenfalls möglich sind größere Steigungen als 0,8, da man nicht sagen kann, ob in den Experimenten eine teilweise oder vollständige Equilibrierung der Sauerstoffatome vorgelegen hat. Der Vergleich der experimentellen Befunde mit Isotopenkorrelationen in der Natur spricht für diese Annahmen, da man dort Steigungen zwischen 0,4 und 1,2 findet. Zur Klärung dieser Fragen sind noch weitere Experimente notwendig.

6 Ausblick

Die in den Experimenten gefundenen Effekte stehen im Einklang mit den in der Natur beobachteten Isotopensignalen. Ein ausführlicher Vergleich muss noch erarbeitet werden. Es muss nun das theoretische Verständnis der Ausfällungsprozesse verbessert werden. Mit Hilfe der gewonnenen Daten und weiterer Experimente können kinetische Konstanten der Isotopenfraktionierung bei der Kalkfällung neu berechnet werden. Dazu ist es erforderlich, die Abhängigkeit der Isotopenfraktionierung von verschiedenen Parametern in geeigneten Messreihen zu untersuchen. Die relevanten Parameter müssen einzeln und in Kombination systematisch variiert werden. Diese Parameter sind:

- Temperatur
- Relative Feuchte
- Atmosphärenzusammensetzung
- Sättigungsindex der Lösung
- Filmdicke
- Tropfrate und Fließgeschwindigkeit

Wenn man den Lösungen geringe Konzentrationen von Elementen wie Magnesium oder Strontium beifügt, kann man bei den selben Experimenten, mit denen die Fraktionierung der stabilen Isotope untersucht wird, zusätzlich die Fraktionierung von Spurenelementen messen (Huang und Fairchild 2000). Auf diese Weise würde man einen ganzen Satz von Messgrößen erhalten, der es bei der Untersuchung natürlicher Sinter ermöglicht, Parameter zu trennen, die sich in Bezug auf eine Größe gegenseitig aufheben. Darüber hinaus können Spurenelemente an Stalagmiten mit mehr als jährlicher Auflösung gemessen werden (Fairchild et al. 2001; Baldini 2002).

Außer den oben genannten systematischen Versuchsreihen müssen noch einige grundlegende Experimente durchgeführt werden, die das chaotische Verhalten des Systems beim Aufspritzen des Tropfwassers auf die Stalagmitenspitze untersuchen. Beim Auseinanderspritzen des Tropfens wird die Oberfläche der Lösung schlagartig vergrößert und in den wegfliegenden Tröpfchen turbulent durchmischt, so dass die Ausgasungsrate des CO_2 gegenüber Diffusion aus einer laminar fließenden Lösung um Größenordnungen erhöht ist, was unter Umständen eine kinetische Kalkfällung zur Folge hat. Man kann diese Situation durch Tropfexperimente, bei dem die Lösung aus einigen Metern Höhe heruntertropft, simulieren. Noch klarer könnte dieser Effekt sichtbar gemacht werden, wenn man Kalk ausfällt, indem eine Kalklösung aus einer feinen Düse gesprüht wird. Das wäre dann das Gegenteil zum laminaren Fließen, womit man die äußeren Grenzen einer Isotopieänderung durch Beschleunigung der Ausgasung herausfinden könnte.

7 Anhang

7.1 Berechnungen der Lösungszusammensetzungen mit PHREEQC

Die exakte Berechnung der Lösungszusammensetzung wurde mit PHREEQC durchgeführt. PHREEQC ist im Internet frei erhältlich. Das nachfolgende Programm beschreibt für Experiment 40 das Mischen der CaCl_2 -Lösung mit anschließender Equilibrierung mit CO_2 (Partialdruck $p = 370 \text{ ppm} = 1 \cdot 10^{-3,43}$), die Herstellung der NaHCO_3 -Lösung mit Equilibrierung, die Mischung der beiden Lösungen im Verhältnis 1:1 unter Luftabschluss bei Experimenttemperatur (in der Mischzelle) und die Equilibrierung der Mischlösung (nach Auftropfen der Lösung auf der Rinne bei einem Partialdruck $p = 10 \text{ ppm}$).

```
TITLE CaCl2-Lösung
SOLUTION 1
    pH 7.0
    temp 22.0
REACTION 1
    CaCl2  2.625
    HCl    0.144
    1 mmoles
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    CO2(g)  -3.43 10
SAVE solution 1
END
```

```
TITLE NaHCO3-Lösung
SOLUTION 2
    pH 7.0
    temp 22.0
REACTION 2
    NaHCO3  6.0
    1 mmoles
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    CO2(g)  -3.43 10
SAVE solution 2
END
```

```

TITLE Mischlösung
MIX
      1   0.5
      2   0.5
REACTION_TEMPERATURE
      21.8
SAVE Solution 3
END

```

```

TITLE Equilibrierung der Mischlösung
USE solution 3
EQUILIBRIUM_PHASES 1
      CO2(g)   -5 10
SAVE Solution 4
END

```

PHREEQC liefert zu allen Lösungen die Konzentrationen sämtlicher chemischer Bestandteile. Hier sollen nur die wichtigsten Ergebnisse aufgeführt und diskutiert werden.

CaCl₂-Lösung (nach Equilibrierung)

pH = 3.877

NaHCO₃-Lösung (nach Equilibrierung)

pH = 8.930

Mischlösung (vor Equilibrierung)

pH = 8.395
Total CO₂ (mol/kg) = 2.872e-03

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	2.121e-06	1.942e-06	-5.674	-5.712	-0.038
H+	4.353e-09	4.029e-09	-8.361	-8.395	-0.034
C(4)	2.872e-03				
HCO ₃ -	2.736e-03	2.516e-03	-2.563	-2.599	-0.036
CaCO ₃	3.844e-05	3.850e-05	-4.415	-4.415	0.001
CO ₃ -2	3.831e-05	2.738e-05	-4.417	-4.563	-0.146
CaHCO ₃ +	2.946e-05	2.709e-05	-4.531	-4.567	-0.036
CO ₂	2.375e-05	2.378e-05	-4.624	-4.624	0.001

7 Anhang

Ca	1.312e-03					
Ca+2	1.245e-03	8.891e-04	-2.905	-3.051	-0.146	
CaCO3	3.844e-05	3.850e-05	-4.415	-4.415	0.001	
CaHCO3+	2.946e-05	2.709e-05	-4.531	-4.567	-0.036	

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Aragonite	0.70	-7.61	-8.32	CaCO3
Kalzite	0.85	-7.61	-8.46	CaCO3

Equilibrierung der Mischlösung

pH = 9.840

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	5.890e-05	5.412e-05	-4.230	-4.267	-0.037
H+	1.559e-10	1.446e-10	-9.807	-9.840	-0.033
C(4)	2.035e-03				
HCO3-	1.189e-03	1.097e-03	-2.925	-2.960	-0.035
CO3-2	4.599e-04	3.325e-04	-3.337	-3.478	-0.141
CaCO3	3.580e-04	3.586e-04	-3.446	-3.445	0.001
CO2	3.715e-07	3.720e-07	-6.430	-6.429	0.001
Ca	1.312e-03				
Ca+2	9.438e-04	6.819e-04	-3.025	-3.166	-0.141
CaCO3	3.580e-04	3.586e-04	-3.446	-3.445	0.001
CaHCO3+	9.820e-06	9.055e-06	-5.008	-5.043	-0.035

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Aragonite	1.67	-6.64	-8.32	CaCO3
Kalzite	1.82	-6.64	-8.46	CaCO3

No memory leaks

Erläuterung

Der pH der CaCl_2 -Lösung wird durch die Zugabe von HCl bestimmt. Die NaHCO_3 -Lösung hingegen erreicht ihren pH-Wert asymptotisch von oben im Laufe der Equilibrierung mit der Laborluft. Die pH-Messung der NaHCO_3 -Lösung dient also als Test, ob die Lösung vollständig equilibriert ist. Der pH der Mischlösung lässt sich nicht ohne weiteres genau messen, da nach dem Zusammengießen der beiden Lösungen sofort Kalkfällung und CO_2 -Ausgasung beginnen. Der pH driftet dabei von 8,9 nach 9,8. Dabei erhöht sich der Sättigungsindex (SI) der Mischlösung für Kalzit von 0,85 auf 1,82. Man beachte, dass die Lösung bereits im Moment des Zusammengießens auch ohne Ausgasung übersättigt ist, denn ein SI von 0,85 bedeutet, dass die Lösung $10^{0,85} = 7$ -fach übersättigt ist. Trotzdem ist die Kalkfällungsrate in diesem Fall sehr gering. Unter Luftabschluss (beispielsweise in der Mischzelle) findet keine sichtbare Trübung statt. Dennoch ist es erforderlich, beim Experiment die geringen Kalkmengen, die in der Mischzelle gebildet werden (im Bereich weniger mg innerhalb von Wochen), abzufiltern. Die eigentliche Kalkfällung findet nach der Ausgasung von CO_2 statt. Der Sättigungsindex steigt dabei um eine Größenordnung auf 1,82, d.h. auf $10^{1,82} = 66$ -fache Übersättigung. Der Vergleich der Sättigungsindizes von Kalzit und Aragonit zeigt, dass die Bildung von Kalzit gegenüber Aragonit unter obigen Bedingungen bevorzugt wird. Dies stimmt mit dem röntgendiffraktometrischen Befund überein, dass sich in den untersuchten Proben kein Aragonit befand.

Für die Berechnung der Isotopenfraktionierungen des Kohlenstoffs durch Ausgasung und Kalkfällung ist es wichtig zu wissen, in welcher Form dieser in der Mischlösung vorliegt. Die Anfangskonzentration der NaHCO_3 -Lösung beträgt 6 mmol / l. Die Equilibrierung mit Luft verringert diesen Wert geringfügig. Das Mischen der beiden Ausgangslösungen im Verhältnis 1 : 1 halbiert die Konzentration des Kohlenstoffs. Vor dem Equilibrieren der Mischlösung ist die Konzentration des Kohlenstoffs deshalb 2,9 mmol / l. Sie teilt sich entsprechend der Gleichgewichtskonstanten folgendermaßen auf:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l,}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol / l,}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol / l.}$$

Daraus liest man ab, dass 95 % des gesamten Kohlenstoffs als HCO_3^- in der Lösung vorliegen. Dieses Ion ist also das Reservoir der Kohlenstoffatome. Nur jeweils ca. 1 % des Kohlenstoffs liegt als CO_3^{2-} oder als CO_2 vor.

7.2 Versuchsdurchführung des Rinnenexperiments

Aufbau und Durchführung des Rinnenexperiments wurden kontinuierlich verbessert. Im Folgenden soll das Ergebnis dieses Prozesses dargestellt werden.

7.2.1 Geräte und Materialien

Für die Vorbereitung und das Beendendes Experiments werden benötigt:

5 l Messbecher

2 5 l-Glasflaschen

3 2,5 l-Glasflaschen

2 1 l-Glasflaschen

4 50 ml-Glasflaschen

18 l MilliQ-Wasser (vollentsalztes Wasser mit einem Widerstand von mehr als 18 M Ω cm)

HCl-Säure

10 μ l-Pipette

NaHCO₃-Salz (trocken)

CaCl₂-Salz (trocken)

2 Spatel

Wägebapier

Waage

pH-Messgerät

2 Bechergläser

2 Gaswaschflaschen

2 Gasverteilungsrohre (Mikroeintauchfilter)

Schläuche

Staubfreie Druckluft

Glasfaserfilterpapier

A4 Glasplatte

(Glas-)Lineal

Teppichmesser

Klarsichtfolie

Klebeband

Probentütchen

Petrischalen

Für den Aufbau werden benötigt:

1 Gasflasche Stickstoff (50 l, 200 bar) und eventuell ein weiteres Gas

- 1 Druckminderer mit Stickstoffanschluss und eventuell 1 Druckminderer mit Prüfgasanschluß
- 1 Flussmesser (Rotameter)
- Gasschläuche
- Schlauchverbinder
- Stopfen
- 1 Exsikkator
- 1 Schwamm
- 4 l feinen Sand
- 1 Glastürkühlschrank mit speziellem Regler, eingebauten Ventilatoren und Außenlichtschalter
- 1 digitales Temperaturmessgerät mit 4 Sensoren
- 1 Röhre mit Gasverteiler (Länge: 50 cm, Durchmesser: 3 cm (Abbildung 7.1); Konstruktionszeichnung: siehe (Gewies 2003))*
- 1 Rinne (Länge: 51 cm, Durchmesser: 1 cm)*
- 2 Glasfaserstreifen (254 mm x 5 mm)*
- 1 Mischzelle (Abbildung 7.3) mit Glasfaserfilter (aus zusammengerolltem Filterstreifen 240 mm x 5 mm)*
- 1 Stativ mit Halter*
- 1 Peristaltikpumpe*
- Pumpenschläuche (Tygon, Innendurchmesser: 0,89 mm, 1,75 mm)*
- Edelstahlkapillarstücke als Schlauchverbinder*
- 1 10 l Eimer*

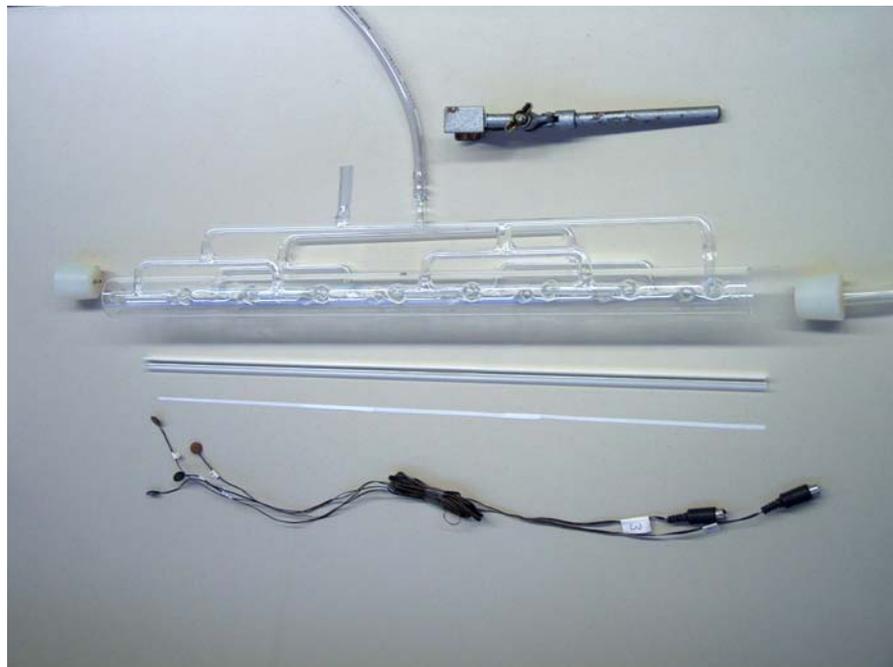


Abbildung 7.1: Die Abbildung zeigt den Röhrenhalter, die Röhre mit Gasverteiler, die zugehörigen Stopfen, die Rinne, den Glasfaserstreifen und die Temperatursensoren.

7.2.2 Vorbereitung und Aufbau

Alle Arbeitsschritte bei der Vorbereitung und Durchführung werden mit Datum und Uhrzeit protokolliert. Zusätzlich wird die Labortemperatur regelmäßig notiert.

1. Lösungen mischen

- 2 x 5 l MilliQ-Wasser für Lösungen abfüllen
- 3 x 2,5 l und 1 x 1 l MilliQ-Wasser für sonstige Zwecke abfüllen
- 50 ml MilliQ-Wasser für die Analyse abfüllen, Probennummer vergeben
- Vorratsgefäße mit CaCl_2 - und NaHCO_3 -Salz wiegen und protokollieren; anhand der Massenzunahme während der Lagerung prüfen, ob sie trocken waren, dann die benötigte Menge des jeweiligen Salzes abwiegen und dem MilliQ-Wasser zugeben (CaCl_2 : 1,46 g / 5 l \equiv 2,63 mmol / l, NaHCO_3 : 2,52 g / 5 l \equiv 6 mmol / l)
- HCl zur CaCl_2 -Lösung geben (60 μl / 5 l \equiv 0,144 mmol / l)
- pH-Messgerät eichen (siehe Anleitung)
- Lösungen einige Tage mit feuchter Druckluft equilibrieren bis der pH den mit PHREEQC (Abschnitt 7.1) errechneten Gleichgewichtswert erreicht hat (CaCl_2 : 3,88; NaHCO_3 : 8,94). Die Luft wird dazu in der Gaswaschflasche durch MilliQ-Wasser und anschließend durch den Mikroeintauchfilter in die Lösungen geleitet
- Volumina der Lösungen nachmessen, gegebenenfalls Verdunstung berechnen
- je 50 ml der NaHCO_3 -Lösung für die Analyse von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ abfüllen, Probennummern vergeben
- 50 ml der CaCl_2 -Lösung für die Analyse von $\delta^{18}\text{O}$ abfüllen, Probennummern vergeben
- Lösungen bei Experimenttemperatur in den Kühlschrank stellen

2. Probenträger und Vorfilter vorbereiten (Glasplatte, Lineal und Teppichmesser verwenden)

- Glasfaserfilter schneiden: 1 Streifen 240 mm x 5 mm für den Vorfilter; 2 Streifen 25,3 mm x 5 mm für die Rinne, letztere Streifen zur Unterscheidung 1x bzw. 2x oben einschneiden (0.5cm)
- Ca. 4 Std. trocknen (105°C), verpacken (Klarsichthülle, mit Klebestreifen luftdicht verschließen)
- wiegen (Protokoll)

3. Luftbefeuchter vorbereiten (Abbildung 7.2)

- Schläuche am Exsikkator anstecken
- Schwamm über das Schlauchende im Exsikkator stecken



Abbildung 7.2: Luftbefeuchter vor dem Befüllen mit Sand und Wasser. Während des Experiments wird der trockene Stickstoff seitlich eingeleitet und strömt am Exsikkatorboden aus dem Schlauch durch einen Schwamm und dann durch den feuchter Sand nach oben

- Sand bis zum Rand des Exsikkators einfüllen (ca. 4 l), Sandvolumen notieren
- Am Tag des Versuchsstarts:
- 1,5 bis 1,7 l MilliQ-Wasser einfüllen (Protokoll)
 - N₂ anschließen, anschalten, gegebenenfalls Sand nachfüllen (falls Blasen aufsteigen)
 - Exsikkatordeckel einfetten, schließen
 - Mind. 2 Std. vor Experimentstart zur Gleichgewichtseinstellung anschalten

4. Pumpraten messen und eichen

- Schläuche einlegen (Innendurchmesser: 0,89 mm)
- Peristaltikpumpe einstellen, 15 Min. laufen lassen
- 5 Min. MilliQ-Wasser pumpen, abwiegen (siehe Anleitung)
- Rate neu einstellen, gegebenenfalls Schlauchbetten tauschen bis die Raten weniger als 2 % voneinander abweichen

5. Mischzelle vorbereiten (Abbildung 7.3)

- 1 Filterstreifen (240 mm lang) aufrollen und in die Mischzelle schieben
- Stopfen mit Kapillaren darauf stecken

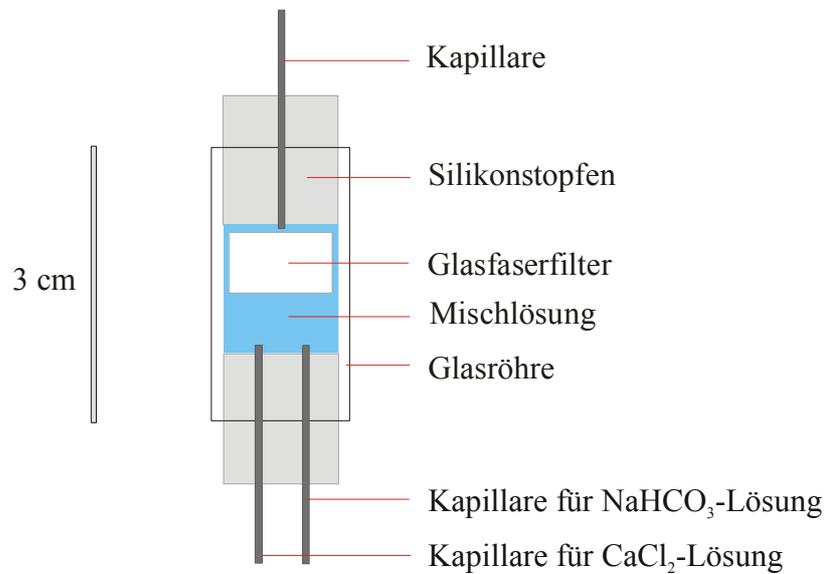


Abbildung 7.3: Aufbau der Mischzelle mit Filter

6. Röhre mit Rinne vorbereiten (Abbildung 7.1, Abbildung 7.4)

- 3 Temperatursensoren durch Stopfen fädeln, in regelmäßigen Abständen an der Rinnenrückseite befestigen (notieren)
- 2 Glasfaserfilter mit 8 mm Überlapp auf die Rinne legen (erst unterer, dann oberer) und dabei oben und unten beachten, anfeuchten
- Rinne in die Röhre schieben, Stopfen darauf
- Mischzelle anstecken
- Halter an der Röhre befestigen

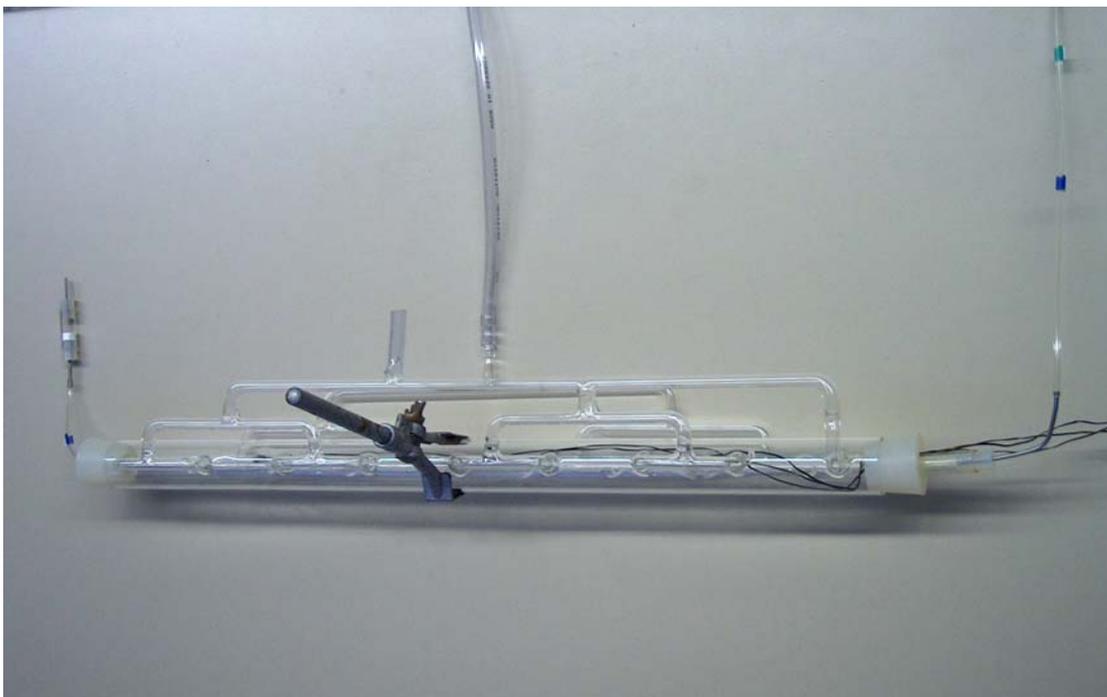


Abbildung 7.4: Zusammengesetzte Röhre mit Rinne und Mischzelle

7. Experiment aufbauen (Abbildung 7.5)

- Druckminderer und Flussmesser anschließen
- Gasfluss anstellen ($11,3 \text{ l/h} \equiv 1,0$ bzw. $5,9$ Skalenteile am Flussmesser)
- Kühltisch einrichten:
 - Abfallbehälter rein
 - Gasbefeuchter rein
 - Pumpe rein
 - Ständer rein
 - 1 Temperatursensor an Mischzelle anbringen
 - Pumpenschläuche anschließen
 - Rinne rein, Gas- und Pumpenschläuche anschließen
 - Rinnenwinkel messen
 - Pumpe anschalten

8. System equilibrieren lassen und Versuch starten

- 1 Stunde Wasser über die Rinne laufen lassen
- Wenn die Temperatur weniger als $0,5 \text{ °C}$ vom Endwert abweicht, Pumpe abschalten, Schläuche an die Lösungen anstecken
- Pumpe anschalten, STARTZEITPUNKT notieren
- Temperaturmessung starten (5-Minutentakt)
- 30 Min. Experiment beobachten
- Versuchsaufbau skizzieren
- Zustand protokollieren



Abbildung 7.5: Versuchsaufbau des Rinnenexperiments. Gas wird über einen Druckminderer und einem Flussmesser (oben links) in den Gasbefeuchter (unten links im Kühlschrank) und anschließend in den Gasverteiler einströmen gelassen, so dass in der Röhre (oben im Kühlschrank) die Gaszusammensetzung konstant bleibt und 100 % relative Feuchte herrscht. Die Lösungen werden aus den Vorratsflaschen (unten Mitte und rechts) mit einer Peristaltikpumpe (Kühlschrankmitte) in die Mischzelle (oben rechts) gepumpt, von wo aus sie über die Rinne (oben im Kühlschrank) läuft und durch Kohlendioxidausgasung Kalk abscheidet. Die Lösung wird danach von der Peristaltikpumpe in einen Eimer abgepumpt. Der Kühlschrank gewährt mit seinem speziellen Regler und den vier Ventilatoren auf den Rosten (schwarz) eine möglichst konstante zeitliche und räumliche Temperaturverteilung. Diese wird über 4 Sensoren und ein digitales Temperaturmessgerät (Mitte oben) überwacht.

7.2.3 Versuchsdurchführung

Im Idealfall läuft das Experiment nun weitgehend von selbst bis zu seiner beabsichtigten Beendigung. Das Experimentende sollte 1 bis 2 Tage bevor die Lösungen und Gase voraussichtlich verbraucht sind, angesetzt werden. Während der Laufzeit müssen die Gasdrücke protokolliert und die Gasflüsse regelmäßig auf den Sollwert korrigiert werden. Der räumliche und zeitliche Temperaturverlauf muss täglich überwacht werden. Ebenso müssen Luftfeuchte und Kondensation von Wasser in der Röhre notiert werden. Es muss beobachtet werden, ob und wo sich sichtbarer Kalk abscheidet. Kalk oder Verunreinigungen in der Mischzelle und den Kapillaren können zu Verstopfung und Undichtigkeit führen.

7.2.4 Beenden des Versuchs

1. Zustand protokollieren
2. Spülen der Proben mit MilliQ-Wasser
 - Falls ein Gasgemisch mit CO₂ verwendet wurde, Flasche zudrehen, Schlauch an Stickstoff anschließen und aufdrehen. (In CO₂-haltiger Atmosphäre könnte sonst beim Spülen der Rinne mit reinem Wasser kohlensaures, d.h., kalkaggressives Wasser entstehen.) Der Fluss soll unverändert bleiben.
 - Pumpen ausschalten, Flüsse auf 0,12 ml / min einstellen
 - Schläuche an H₂O anstecken, Pumpe anschalten; mindestens 16 min. laufen lassen, bis alle Schläuche mit H₂O gefüllt sind
 - Pumpe abschalten
 - Mischzelle und Schlauch vor der Rinne herausnehmen und durch Y-Adapter ersetzen, damit beim Spülen kein Kalk aus der Mischzelle und dem Schlauch auf die Rinne transportiert wird
 - Pumprate auf 2 ml / min erhöhen, Pumpe anschalten
 - 25 min. spülen lassen
 - Pumpe abschalten
3. Vortrocknen der Proben mit Stickstoff
 - Luftbefeuchter aus der Gaszufuhr herausnehmen
 - Stickstofffluss auf 0,35 l / sec erhöhen; 1 Stunde warten, bis alle Kondens-
tropfen in der Röhre verschwunden sind
 - Gasfluss abschalten
4. Vorfilter spülen und trocknen
 - Mischzelle mit MilliQ-Wasser vollpumpen, leerpumpen, 2 x wiederholen

7 Anhang

- Vorfilter entnehmen und bei starkem Fluss in N₂-Atmosphäre vortrocknen (Stickstoff durch ein mit Parafilm abgedecktes Becherglas mit dem Vorfilter darin leiten)
5. Fertigtrocknen der Proben im Ofen
- Röhre ausbauen, Rinne entnehmen
 - Rinne auf sauberen Papiertüchern in den Trockenofen legen (Glasrinne springt sonst)
 - Vorfilter in Glasschale dazustellen
 - Mindestens 4 Stunden bei 105 °C trocknen
6. Wiegen, schneiden und verpacken der Proben
- Glasfaserstreifen von der Rinne lösen, luftdicht verpacken (Klarsichthülle)
 - Vorfilter verpacken
 - Probenträger mit Probe wiegen
 - durchschnittliche Massendichte des Kalks auf dem Filter berechnen
 - Glasfaserstreifen auf der Glasplatte mit dem Messer in geeignet lange Stücke schneiden (1 cm oder bei sehr geringer Kalkabscheidung 1,5 cm lange Stücke)
 - Alle Proben einzeln verpacken (Probentütchen), Probennummern vergeben
 - Probenträger exakt abmessen und wiegen
 - Längenmassendichte für jede Probe berechnen
 - Vorfilter halbieren, verpacken, nummerieren
7. Proben analysieren
- Die Proben wurden von Monika Segel in Bremen analysiert

7.2.5 Nachbereitung

1. Aufbau vollständig abbauen

2. Geräte reinigen

- Rinne und Mischzelle mit Bürste reinigen, danach in Säure (HNO₃ : H₂O = 1:2) stellen, mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) abspülen, mit Oberseite nach unten gedreht trocknen lassen, um Staubablagerung zu verhindern
- Schläuche und Kapillaren mit verdünnter Säure (1:3) spülen, leerpumpen und *sofort* mit MilliQ-Wasser nachspülen (Edelstahlkapillaren rosten sonst)
- übrige Geräte mit VE-Wasser abspülen
- Glasflaschen ab und zu mit Säure ausspülen, mit VE-Wasser nachspülen
- Luftbefeuchter leeren, mit Wasser spülen
- Sand 10 Stunden bei 105 °C trocknen

7.3 Versuchsdurchführung des Becherexperiments

7.3.1 Geräte und Materialien

Für die Vorbereitung und das Beenden des Experiments werden benötigt:

Die Arbeitsschritte und Materialien sind ähnlich wie beim Rinnenexperiment. Sollen Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden benötigt man statt der beiden 5 l-Flaschen 8 1 l-Flaschen.

Für den Aufbau werden benötigt:

Es werden die gleichen Geräte und Materialien gebraucht, wie für das Rinnenexperiment, bis auf die kursiv gedruckten. Statt dessen benötigt man zusätzlich:

- 1 Exsikkator
- 1 kleiner Gasverteiler
- 8 Bechergläser (100ml)

7.3.2 Vorbereitung

1. Lösungen mischen

Dieser Arbeitsschritt ist analog zum Rinnenexperiment durchzuführen.

2. Glasfaserfilter vorbereiten

- 4 Glasfaserfilter für Probenaufbereitung schneiden (5 cm x 5 cm)
- 4 Glasfaserfilter für Probenträger schneiden (3 cm x 3 cm)
- Probenträger 4 h bei 105°C trocknen
- in Probentütchen luftdicht verpacken, durchnummerieren
- Probenträger (unverpackt) wiegen

3. Befüllen der Becher

- Becher durchnummerieren, wiegen und vermessen
- Je 4 Becher mit CaCl_2 -Lösung und NaHCO_3 -Lösung füllen, wiegen
- mit Parafilm abdecken, in den Kühlschrank bei Experimenttemperatur stellen

4. Luftbefeuchter vorbereiten

Siehe Rinnenexperiment (Abschnitt 7.2.2).

5. Experiment-Exsikkator vorbereiten

- Gasverteiler anbringen
- Exsikkator ca. 5 cm hoch mit Wasser füllen

7 Anhang

- 2 Temperatursensoren durch den Deckel fädeln und mit dem Stopfen fixieren

6. Experiment aufbauen

- Druckminderer und Flussmesser anschließen
- Gasfluss anstellen (11,3 l / h \equiv 1,0 bzw. 5,9 Skalenteile am Flussmesser)
- Kühlschrank einrichten (Abbildung 3.2):
 - Experiment-Exsikkator hineinstellen
 - Gasbefeuchter rein
- Stopfen und Schläuche anstecken

7. System equilibrieren lassen und Versuch starten

- Wenn die Temperatur weniger als 0,5 °C vom Endwert abweicht, Labortemperatur notieren und folgende Arbeitsschritte zügig durchführen:
- Probenträger in zugehörige CaCl₂-Lösung geben
- Zugehörige NaHCO₃-Lösung zugeben (Bildet sich Niederschlag? Notieren.)
- Wiegen
- In Exsikkator stellen
- Temperatursensoren an Becherglas befestigen
- STARTZEITPUNKT notieren
- Temperaturzeitreihe aufnehmen (5-Minutentakt)
- Versuchsaufbau skizzieren
- Zustand protokollieren

7.3.3 Versuchsdurchführung

Während die Lösungen ca. 1 Woche im Kühlschrank stehen, muss lediglich der Zustand regelmäßig beobachtet und der Gasfluss gegebenenfalls nachgeregelt werden. Protokolliert werden die Temperatur, der Gasfluss und Kondensation von Wasser.

7.3.4 Beenden des Versuchs

- Protokoll aufnehmen
- 4 Bechergläser mit MilliQ-Wasser füllen und mit Probennummern versehen
- Experiment-Becher herausnehmen und außen abtrocknen
- Wiegen
- Probenträger mit Pinzette aus der Lösung nehmen, leicht abstreifen
- Für eine Minute in MilliQ-Wasser tauchen und leicht schwenken
- Herausnehmen, Wasser abstreifen
- Mit der Oberseite nach oben auf ein trockenes Stück Glasfaser (5 cm x 5 cm) legen und einige Minuten abtrocknen lassen
- Auf eine beschriftete Petrischale legen

- Luftbefeuchter und feuchte Schläuche aus der Gaszufuhr nehmen
- Wasser aus Experiment-Exsikkator ausgießen, abtrocknen
- Petrischalen reinstellen
- Proben 10 Minuten bei hohem Stickstofffluss (0,35 l / s) vortrocknen
- 4 h bei 105°C fertigtrocknen
- wiegen
- verpacken, beschriften
- Massendichte berechnen
- 1 cm² große Stücke schneiden
- analysieren

7.3.5 Nachbereitung

Analog zum Rinnenexperiment.

7.4 Überblick über die Ergebnisse der Experimente

Abbildung 7.6 zeigt die Ergebnisse aus Experiment 22, sowie die Ergebnisse der Bechereperimente 24, 33, 41.1 und 41.2 und die aus den Lösungen berechneten Gleichgewichtswerte (hellblau) (Kim und O'Neil 1997). (Nähere Erläuterungen siehe Abbildung 3.4, Abbildung 3.6, Abbildung 3.7, Abbildung 3.13, Abbildung 3.19, Abbildung 3.20)

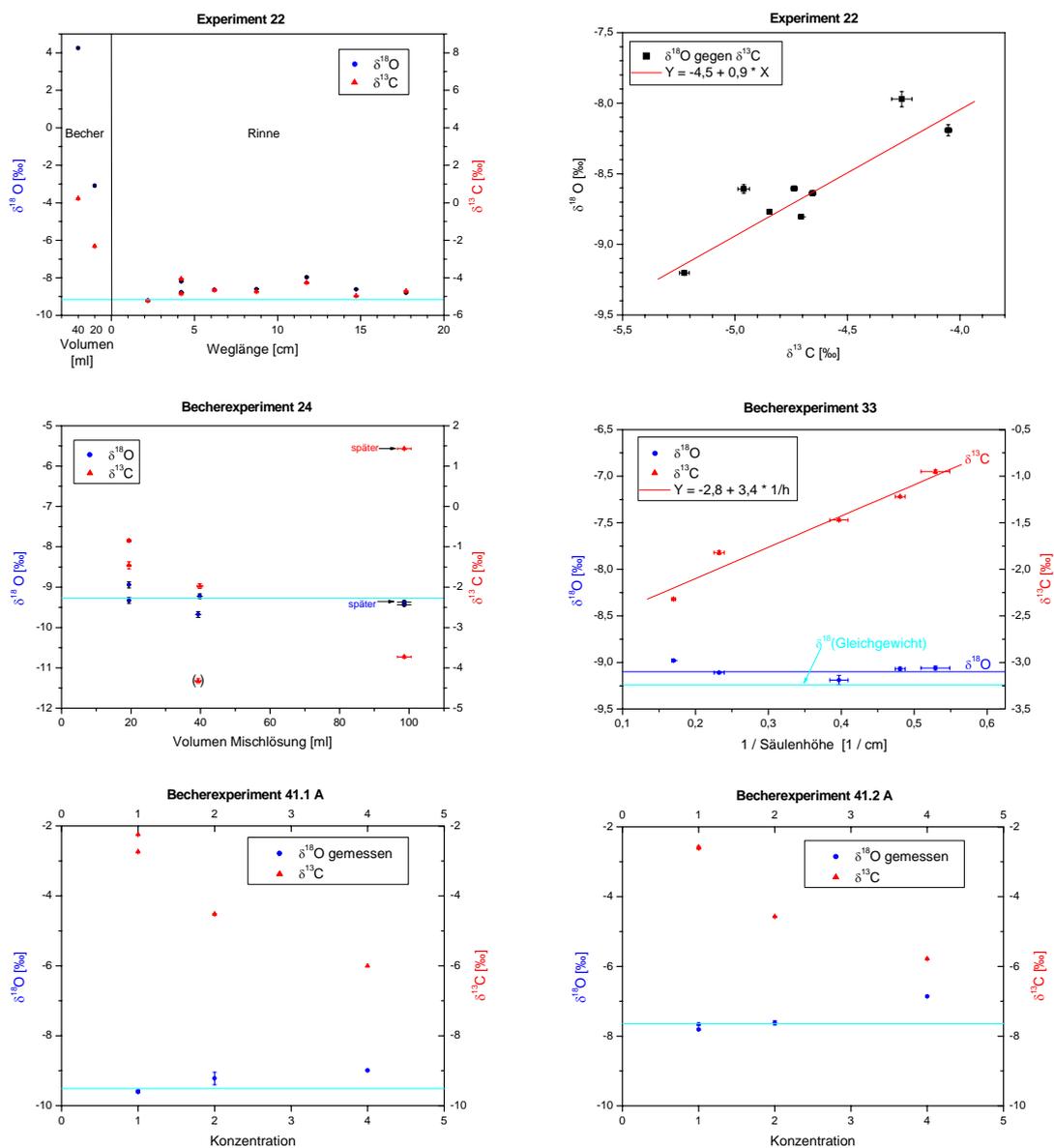


Abbildung 7.6: Überblick über die Ergebnisse des Experiments 22 und der Bechereperimente

In Abbildung 7.7 sind die Ergebnisse aus den Rinnenexperimenten 25 (2. Abschnitt), 37, 39.1 und 39.2 dargestellt. In der linken Spalte sind $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gegen die Weglänge der Lösung auf der Rinne und die aus den Vorratslösungen berechneten Gleichgewichtswerte für $\delta^{18}\text{O}$ (Kim und O'Neil 1997) aufgetragen. In der rechten Spalte werden die Korrelationen zwischen $\delta^{18}\text{O}$ gezeigt $\delta^{13}\text{C}$.

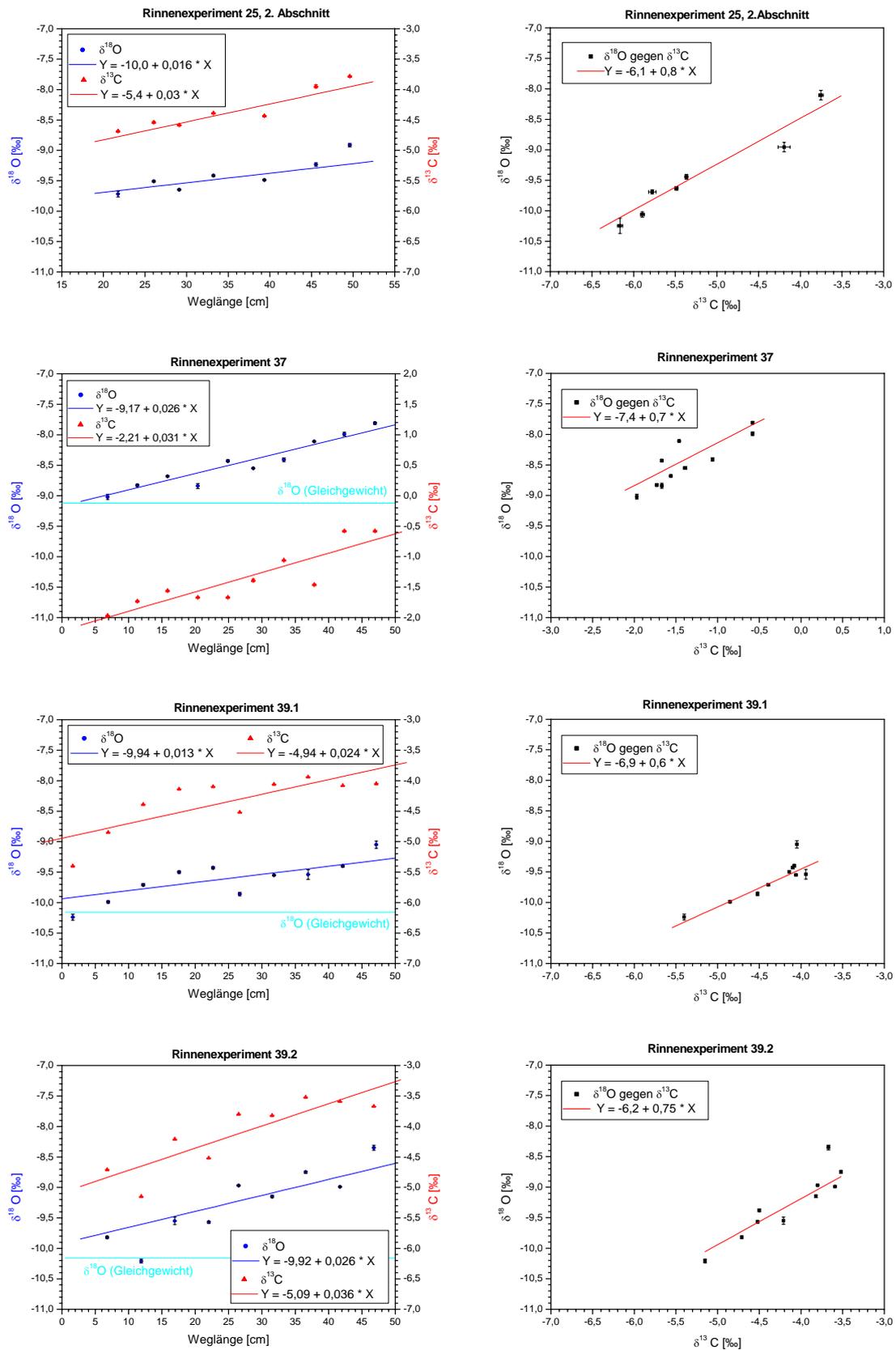


Abbildung 7.7: Ergebnisse der Rinnenexperimente

8 Literaturverzeichnis

Baldini, F. M., Ian j. Fairchild (2002). "Structure of the 8200-Year Cold Event Revealed by a Speleothem Trace Element Record." Science **296**: 2203-2206.

Dreybrodt, W. (1988). Processes in Karst Systems. Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag.

Emrich, K., D. Ehhalt und J. C. Vogel (1970). "Carbon isotope fraktionation during the precipitation of calcium carbonate." Earth and Planetary Science Letters **8**: 363-371.

Fairchild, I. J., A. Baker, A. Borsato, S. Frisia, R. Hinton, F. McDermott und A. Tooth (2001). "Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems." Journal of Geological Society **158**: 831-841.

Fantidis, J. (1969). Die Variation des C13- und O18-Gehalts in Stalaktiten und Stalagmiten und ihre möglichen paläoklimatischen Aussagen. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität: 61.

Fantidis, J. und D. H. Ehhalt (1970). "Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites: evidence of non-equilibrium isotopic fractionation." Earth and Planetary Science Letters **10**: 136-144.

Gerthsen, C., H. O. Kneser und H. Vogel (1982). Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen. Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag.

Gewies, S. (2003). Weiterentwicklung von Laborexperimenten zur Untersuchung der Fraktionierung der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope bei der Kalkfällung. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität: 92.

Hendy, C. H. (1971). "The isotopic geochemistry of speleothems - I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators." Geochimica et Cosmochimica Acta **35**: 801-824.

Hölkämper, S. (2004). Dating and Interpretation of Secondary Carbonate Deposits from the Last Interglacial. Heidelberg, Ruprecht Karls Universität: 89.

Huang, Y. und I. Fairchild (2000). "Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite under karst-analogue experimental conditions." Geochemica et Cosmochemica Acta **65**(1): 47-62.

Kim, S. T. und J. R. O'Neil (1997). "Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates." Geochemica et Cosmochemica Acta **61**(16): 3461-3475.

Mook, W. G. (1994). Principles of Isotope Hydrology. Amsterdam.

Mook, W. G., J. C. Bommerson und H. W. Staverman (1974). "Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide." Earth and Planetary Science Letters **22**: 169-176.

Mortimer, E. (1973). Chemie. Stuttgart, Georg Thieme Verlag.

Neff, U. (2001). Massenspektrometrische Th/U-Datierung von Höhlensintern aus dem Oman: Klimaarchive des asiatischen Monsuns. Heidelberger Akademie der Wissenschaften. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität: 131.

Niggemann, S. (2000). "Klimabezogene Untersuchungen an spät- bis postglazialen Stalagmiten aus Massenkalkhöhlen des Sauerlands." Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten **55**: 5-129.

O'Neil, J. R., R. N. Clayton und T. K. Mayeda (1969). "Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates." Journal of Chemical Physics **51**: 5547-5558.

Roedel, W. (1994). Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre. Heidelberg, Springer Verlag.

Sigg, L. und W. Stumm (1991). Aquatische Chemie. Zürich, Stuttgart, Verlag der Fachvereine Zürich, Teubner Verlag Stuttgart.

Spötl, C. und A. Mangini (2002). "Stalagmite from the Austrian Alps reveals Dansgaard-Oeschger events during isotope stage 3: Implications for the absolute chronology of Greenland ice cores." Earth and Planetary Science Letters **203**: 507-518.

Tarutani, T., R. N. Clayton und T. K. Mayeda (1969). "The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water." Geochemica et Cosmochemica Acta **46**: 1183-1191.

Vogel, J. C., P. M. Grootes und W. G. Mook (1970). "Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide." Z. Phys. **230**: 225-238.

Danksagung

Mein erster Dank geht an meinen Doktorvater Prof. Dr. Augusto Mangini für sein großes Vertrauen in das Gelingen meiner Arbeit. Bei schwierigen Problemen konnte er mir oft den entscheidenden Tipp geben.

Meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Kurth Roth danke ich für seine selbstverständliche Bereitschaft, meine Arbeit zu beurteilen.

Bei Prof. Dr. Christoph Spötl möchte ich mich für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und seine geduldige Beantwortung meiner vielen Fragen über Stalagmiten bedanken.

Dr. Monika Segl sei für die zuverlässige Messung meiner Isotopenproben gedankt.

Ganz herzlichen Dank auch an Stefan Gewies und Marcus Christl für die angeregten wissenschaftlichen Diskussionen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Stefan für die sehr konstruktive Zusammenarbeit in den letzten Jahren bedanken.

Meiner ganzen Arbeitsgruppe sei ein großes Dankeschön ausgesprochen, besonders Uli und Denis für ihre immer freundliche Hilfe in technischen Fragen und Stephan Laukenmann für seine Aufmunterungen.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Zimmergenossen Ulli und Günther bedanken, die mir bei akuten Computerproblemen weitergeholfen haben.

Mein wichtigster Dank gilt meiner Familie, besonders meiner Mutter, Dirk und Florencia. Ihr habt mich zu dieser Arbeit ermutigt und mich dabei unterstützt.

Für die finanzielle Förderung meines Projekts sei der DFG gedankt, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.