

Kryogene Karbonate im Höhleneis der Eisriesenwelt

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Frieren von kalzium- und hydrogenkarbonathaltigen Höhlenwässern können durch Übersättigung mikroskopische Kristalle und Kristallaggregate entstehen, die fein verteilt im Eis von Eishöhlen vorliegen bzw. nachträglich durch lokale Eissublimation oder -schmelze aufkonzentriert und lagenbildend vorkommen können (kryogene Karbonate). Solche weißen bis hellbraunen, siltig-feinsandigen Lagen finden sich im hinteren Eisteil der Eisriesenwelt und wurden früher als fein zerriebenes Gesteinsmehl von der Höhlendecke angesehen. Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop zeigen 30-200 µm große Aggregate von idiomorph ausgebildeten Kristallen, die nach Röntgendiffraktometrieanalysen fast reiner Kalzit sind. Die Kristallaggregate weisen häufig eine flache Oberseite auf und ähneln kalzischen Schwimmkrusten von Sinterbecken eisfreier Höhlen. Es gibt Übergänge der oft strahlig ausgebildeten Kristallaggregate einerseits zu Skelettkristallaggregaten und andererseits zu (hemi)sphärolithischen Gebilden. Die feine Partikelgröße und der skelettartige Habitus der Kristalle spricht für die Bildung dieser Karbonate durch rasches Auskristallisieren im Zuge des Zufrierens von seichten Eiswasserpfützen. Diese Interpretation wird durch die hoch positiven C-Isotopenwerte bestätigt, die diese Minerale im Verein mit den O-Isotopenwerten eindeutig als kryogene Bildungen ausweisen. Der Anteil an detritischen Beimengungen ist äußerst gering. Dies ist der erste dokumentierte Nachweis kryogener Speläotheme in einer ostalpinen Höhle. Solche Horizonte dürften jedoch weiter verbreitet sein, und dickere Lagen stellen möglicherweise wichtige umweltgeschichtliche Markerhorizonte dar.

ABSTRACT

Cryogenic carbonates in cave ice of the Eisriesenwelt

Progressive freezing of calcium- and bicarbonate-bearing cave waters can give rise to high supersaturation and the subsequent precipitation of microscopic calcite crystals and aggregates thereof. These particles are disseminated in the ice of ice caves and may later be concentrated by sublimation or melting of ice to form thin carbonate beds in layered ice (cryogenic carbonates). Such white to light brown, silty to fine sandy layers occur in the rear of the ice-bearing part of the Eisriesenwelt cave (Werfen, Salzburg) and were previously regarded as finely disintegrated limestone powder derived from the cave ceiling. Studies using scanning electron microscopy show that this material consists of 30-200 µm aggregates of euhedral crystals, which, according to powder X-ray diffraction analyses, are near-stoichiometric low-Mg calcite. The crystal aggregates commonly show a conspicuous flat top and resemble larger floating calcite rafts known from calcite-precipitating pools in ice-free caves. There are gradual transitions between these aggregates and skeletal crystal aggregates and (hemi)spherulitic forms, respectively. The small particle size and the skeletal crystal habit strongly argue in favour of rapid crystal growth during freezing of shallow puddles of icy water. This interpretation is corroborated by the highly positive C isotope values, which, in conjunction with the O isotope data, prove the cryogenic origin of these carbonates. The proportion of detrital contamination is very low. This study is the first report of fine-grained cryogenic speleothems in an eastalpine cave. It is supposed that such sediments are more wide spread and thicker layers may represent important paleoenvironmental marker horizons.

Christoph Spötl

Institut für Geologie und Paläontologie,
Universität Innsbruck
christoph.spoetl@uibk.ac.at

Eingelangt: 26.3.2008
Angenommen: 4.5.2008

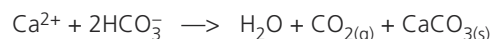
EINLEITUNG

Höhlenforscher sind vertraut mit dem Prozess der Tropfsteinbildung, wobei die im Zuge der Karstdlösung aufgenommenen Stoffe, im Wesentlichen die Ionen Ca^{2+} und HCO_3^- , beim Eintritt des Tropfwassers in einen Höhlenraum langsam als Mineral (meistens Kalzit, CaCO_3) ausgefällt werden und eine Vielfalt an Formen erzeugen. Die Geschwindigkeit dieser chemischen Reaktion hängt von mehreren Faktoren ab (hauptsächlich vom Gehalt an Ca, der Temperatur und der Dicke des Wasserfilms – siehe z.B. Baker et al., 1998), die wiederum auf äußere Einflussgrößen wie Lufttemperatur, Bodenaktivität und Niederschlag zurückgeführt werden können. Der entscheidende chemische Prozess ist jedoch das Entweichen von Kohlendioxid aus dem Tropfwasser, im Prinzip vergleichbar dem Öffnen einer Dose eines kohlendioxidhaltigen Getränks. Ist der Partialdruck von Kohlendioxid in dem betreffenden Höhlenraum hoch, so wird wenig bis gar kein Entgasen stattfinden und das Tropfsteinwachstum weitgehend stillstehen. Viele Höhlen im Alpenraum zeigen einen jahreszeitlichen Rhythmus der Kalzitausfällung, der durch die natürliche Bewetterung kontrolliert wird (z.B. Spötl et al., 2005; Boch, 2008). Neben diesem „normalen“ Typus findet man – in Höhlenforscherkreisen weniger bekannt – eine zweite Form der Karbonatausfällung, die keine ästhetischen Tropfsteingebilde erzeugt, auf Eishöhlen beschränkt ist und in letzter Zeit Aufmerksamkeit von wissenschaftlicher Seite erhält, da ihre Ablagerungen u.a. die Präsenz von Eis in heute eisfreien Höhlen(bereichen) belegen. Die Rede ist von so genannten kryogenen Karbonaten (griechisch *kryos* für Kälte, Frost), deren aktuelle Bildung u.a. in Höhlen im arktischen Teil Kanadas beobachtet wurde. Clark & Lauriol (1992) und Lauriol & Clark (1993) untersuchten Höhlen am Polarkreis im nördlichen Teil Yukons, wo die Jahresmitteltemperatur -10°C beträgt. Im Sommer kann relativ warme Luft in die annähernd horizontalen Höhlen eindringen und kondensiert an der kalten Höhlendecke. Dabei wird latente Wärme an die Felswand übertragen und die Null-Grad-Isotherme schiebt sich im Laufe des Sommers sukzessive Richtung Höhleninneres. Der Höhlenboden bleibt jedoch mit Ausnahme des eingangsnahen Bereichs unter der Nullgradgrenze.

DIE EISRIESENWELT (KAT. NR. 1511/24)

Diese annähernd 40 km lange Höhle liegt im Dachsteinkalk des westlichen Tennengebirges und ihr (unterer) Eingang ist auf einer Horizontalstrecke von ca.

Das Kondenswasser löst an der Höhlendecke den Kalkstein leicht an und tropft als mineralisiertes Wasser auf den Höhlenboden, wo es rasch gefriert und Bodeneis bzw. Eisstalagmiten bildet. Im Zuge des Ausfrierens dieses Wasserfilms kommt es zur Übersättigung an Kalzit, denn die gelösten Ionen können nicht in das sich bildende Eis eingebaut werden. Entsprechend der generellen Karbonatgleichung



muss durch das Ausfrieren des Wassers Kohlendioxid entweichen und ab Überschreiten des Löslichkeitsproduktes Kalzit auskristallisieren (die tief gestellten Buchstaben g und s bezeichnen den gasförmigen bzw. festen Aggregatzustand). Meistens bilden sich winzige Kristalle bzw. Kristallaggregate aus Kalzit (wenige Tausendstel bis einige Zehntel Millimeter groß), die fein verteilt im Eis eingeschlossen und mit dem freien Auge nicht zu erkennen sind (Žák et al., 2004, 2008; Lacelle, 2007). Neben diesem feinkörnigen Typ gibt es auch grobkristalline, bis zu 2 cm große perlenähnliche Formen in größerer Vielfalt (ebenfalls Kalzit), die bislang allerdings noch nicht in statu nascendi beobachtet werden konnten (siehe z.B. Richter et al., 2008). Nach derzeitigem Wissensstand entscheidet die Geschwindigkeit des Frierens darüber, welcher der beiden kryogenen Kalzitypen entsteht: Im Falle raschen Frierens bildet sich das feinkristalline Pulver, bei offenbar extrem langsamem Frieren hingegen die größeren Formen (Žák et al., 2008).

Der feinkörnige Typ der kryogenen Kalzite ist weit verbreitet, nicht nur in den oben genannten arktischen Höhlen Kanadas, sondern auch in Eishöhlen gemäßigter Breiten, z.B. in der bekannten Scarisoara Eishöhle in Rumänien (Žák et al., 2008) und in slowakischen Eishöhlen (Žák et al., 2004). Auch aus Eishöhlen des Schweizer Jura ist er beschrieben (Luetscher et al., 2007). Aus ostalpinen eisführenden Höhlen war er bislang nicht bekannt, was überrascht, denn diese zählen mit zu den größten dieser Erde. Im Zuge eines Forschungsprojektes zur Eisdynamik in der bekannten Eisriesenwelt bei Werfen wurde nun ein erstes Vorkommen festgestellt und wird hier vorgestellt.

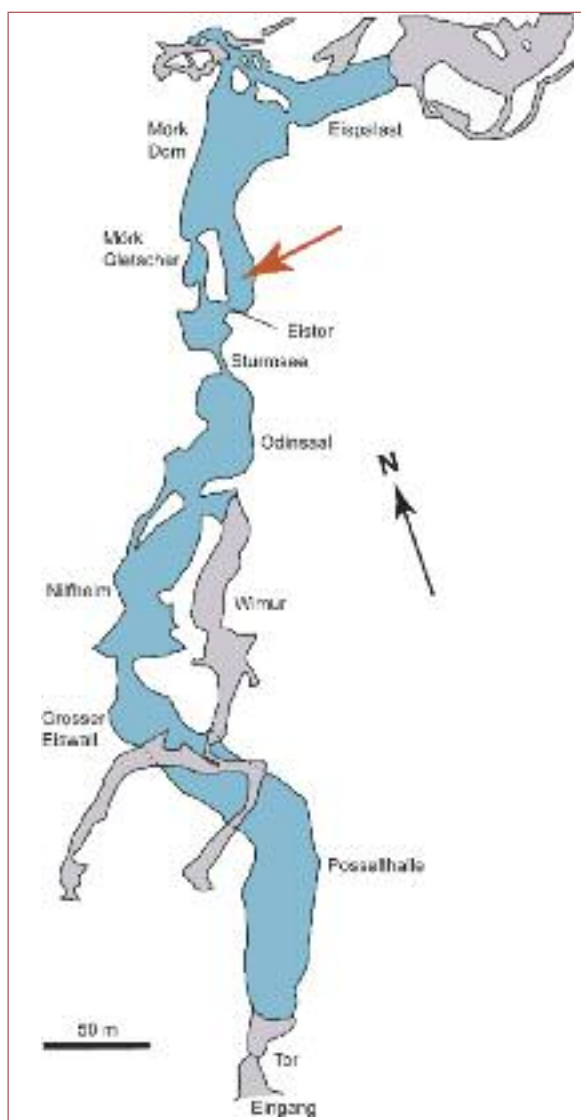


Abb. 1: Vereinfachter Grundriss des vorderen Abschnittes der Eisriesenwelt mit Lage des in diesem Artikel beschriebenen Vorkommens kryogener Karbonatsedimente (oranjer Pfeil). Die eisführenden Teile sind blau, die eisfreien Teile grau gehalten. Modifiziert nach dem Plan von Morocutti.

des Tennengebirges und der Höhlenluft im hinteren, eisfreien Teil diktiert wird. Im Winter wird die kalte Außenluft durch den unteren Eingang angesaugt und sorgt so für die Unterkühlung des eisführenden Teiles. In der warmen Jahreszeit dreht die Bewetterung auf tagwärts, und relativ wärmere Luft aus den hinteren Höhlenteilen zieht von hinten durch den Eisteil, kühlt dabei ab (bzw. erwärmt diesen etwas) und bläst als oft heftiger, kalter Höhlenwind am unteren Eingang hinaus. Die Hauptphase des Eisaufbaues findet im Frühjahr statt, wenn an der Oberfläche die Schneeschmelze einsetzt und Sickerwasser beim Eintritt in den unterkühlten Eisteil anfriert. Eisabbau findet im Sommer und Herbst statt, wobei sowohl die tagwärtige Luftbewegung (die im Zuge des Abkühlens am Eis kondensiert und so Wärme überträgt) als auch die lokal eindringenden Sommerniederschläge eine Rolle spielen. Auch im Winter kommt es zum Eisabbau, und zwar durch Sublimation an der Eisoberfläche, denn die einziehende kalte Außenluft erwärmt sich in der Höhle und kann somit Feuchtigkeit aufnehmen.



Abb. 2: Ausschnitt aus der Eiswand des Mörk-Gletschers mit mehreren markanten, hellbraunen Lagen und eingeeisten Gesteinsfragmenten. Bildhöhe ca. 2,5 m.

KRYOGENES KARBONATVORKOMMEN

Aufgrund der geschilderten Prozesse, die sich kaum von denen anderer dynamisch ventilierter Eishöhlen unterscheiden, dürften im Spätwinter jene Bedingungen herrschen, die für die Bildung kryogener Karbonate geeignet sind (dies wird auch durch aktuelle Beobachtungen im Frühjahr 2008 bestätigt). Die Höhle weist zudem einen eindrucksvollen Aufschluss von subfossilem kryogenem Karbonatpulver auf, das an einer Eiswand angeschnitten ist. Die Lokalität, der so genannte *Mörk-Gletscher*, befindet sich ca. 30 m hinter dem so genannten *Eistor* und kann direkt am

Führungsweg eingesehen werden (Abb. 1). Auf einer Höhe von 6,5 m ist eine fast senkrechte Eiswand durch die ablatierende (bzw. sublimierende) Tätigkeit des Höhlenwindes entstanden, die deutlich die horizontale Schichtung des Eises zeigt (Abb. 2). Unterstrichen wird dieser Lagenbau durch die Einlagerung eines weißen bis hellbraunen, mehlartigen Pulvers, nebst lokalen eckigen Steinen bis über Kopfgröße (Abb. 2). Auf den ersten Blick könnte man meinen, es handle sich bei diesen mineralischen Einlagerungen um feinen Gesteinsstaub, der durch die Zersetzung des

Dachsteinkalks in diesem kalten Lokalklima entstanden ist und zusammen mit den Gesteinsfragmenten zu gewissen Zeiten in der Vergangenheit auf dem Eis abgelagert und später eingeeist wurde (dies ist auch die frühere Meinung dazu – siehe z.B. Hauser &

Oedl, 1926). Dieser Staub besteht aus Kalzit, was scheinbar die Herkunft aus dem umgebenden Kalkstein erhärtet. Tatsächlich handelt es sich aber um kryogenes Kalzitpulver, wie im Folgenden ausgeführt wird.

VORKOMMEN UND ZUSAMMENSETZUNG

In der genannten Eiswand sind mindestens sieben weiße bis hellbraune Lagen zu erkennen, wobei die Mächtigkeit derselben von ca. 1 mm bis zu maximal etwa 1 cm variiert (Abb. 2, 3). Diese Lagen lassen sich über etliche Meter lateral verfolgen, zeigen aber generell eine Mächtigkeitsabnahme Richtung Höhleninneres. Die höchste sicher identifizierte Lage tritt in einer Höhe von 2 m auf; darüber scheinen solche Lagen zu fehlen. Das weiße bis hellbraune Sediment ist ausnahmslos feinkörnig und ist, abgesehen von den erwähnten großen, eckigen Steinen, gut sortiert.

Die mineralogische Analyse mehrerer dieser Lagen zeigt, dass diese fast ausschließlich aus Kalzit bestehen. Quantitative Untersuchungen der Röntgendiffraktometerdaten mit der Rietveld-Methode (Siroquant 3.0) zeigten nur Spuren (maximal 1 Gew.-%) an Quarz, sowie in einer Probe Spuren von Hellglimmer (weniger als 3 Gew.-%). Das Kristallgitter dieser Kalzite gleicht dem eines sehr gut geordneten Kalzits. Der Mg-Gehalt, errechnet aus den Gitterparametern unter Verwendung der Beziehungen von Bischoff et al. (1983), beträgt ca. 0,5 Mol% MgCO_3 (ca. 0,1 Gew.-% Mg), d.h. ein fast stöchiometrischer (Nieder-Mg-)Kalzit liegt vor. Aufgrund der Kleinheit der Kristalle wurden diese mittels Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie auf ihre Wachstumsformen hin untersucht. Dabei zeigte sich eine große Formenvielfalt, wobei die Partikelgröße meist zwischen ca. 30 und 200 μm liegt, d.h. in einem Größenbereich typisch für feinkörnige kryogene Karbonate anderer Eishöhlen (Žák et al., 2008). Alle Partikel sind Aggregate von Kristallen und zeigen feine Kristallenden sowie intakte Kristallflächen und -kanten. Eckige Partikel, wie sie durch Verwitterung von anstehendem Kalkstein entstehen, bzw. gerundete Körner, die als Hinweis auf äolischen Ferntransport gewertet werden könnten, wurden nicht gefunden. Folgende Partikeltypen wurden beobachtet:

- Bei weitem die häufigste Form sind Kristallaggregate mit oft strahliger Anordnung der zusammengewachsenen Einzelkristalle (Abb. 4). Diese Aggregate sind, soweit erkennbar, oft asymmetrisch aufgebaut und zeigen eine auffallend flache Oberseite und eine mit Kristallspitzen besetzte Unterseite. Die Oberseite der asymmetrischen Gebilde zeigt mitunter halb-



Abb. 3: Einlagerung pulverförmiger kryogener Karbonate im Profil des Mörk-Gletschers.

kugelige Löcher mit einem Durchmesser von 5-15 μm (Abb. 4C, D). Selten treten auch zopfförmige Kristallaggregate auf (Abb. 4E, F).

- Skelettkristalle bzw. Skelettkristallaggregate. Diese zeigen eine sehr hohe Mikroporosität und machen einen z.T. leicht angelösten Eindruck (Abb. 5). Es gibt alle Übergänge von Kristallaggregaten zu Skelettkristallen.
- Seltener fanden sich (hemi)sphärolithische Aggregate, d.h. solche mit einem annähernd konzentrischen Schalenbau. Diese haben häufig eine flache Oberseite und sind intern porös (Abb. 6). Auch hier gibt es Übergänge von sphärolithischen Formen zu Kristallaggregaten, d.h. solchen ohne konzentrische Internstruktur.

Ein Vergleich dieser Beobachtungen mit Vorkommen anderer feinkörniger kryogener Karbonate ist schwierig, da es keine eingehenden petrographischen Studien gibt.

Die wenigen existierenden petrographischen Arbeiten über kryogene Karbonate beschäftigen sich mit den grobkörnigen Formen, die jedoch z.T. analoge Formen zeigen. So beschreiben Schmidt (1992), Richter & Niggemann (2005) und Richter et al. (2008) aus norddeutschen Höhlen neben Skelettkristallen (bis mehrere mm) sphärolithische Partikel, aber auch zopfförmige Aggregate, die allesamt jedoch heute nicht mehr im Eis vorkommen und deutlich größer sind als die Partikel

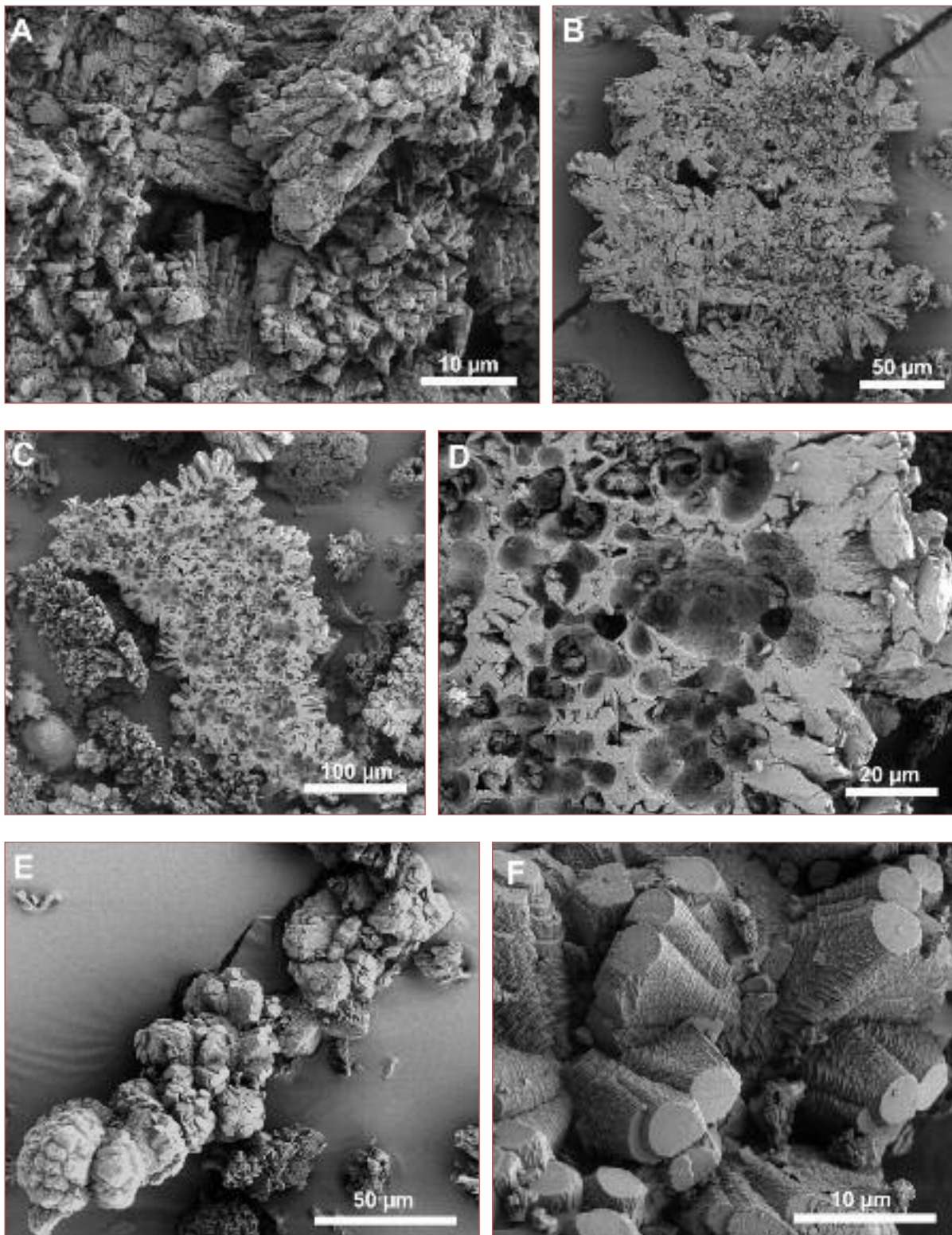


Abb. 4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen kryogener Kristallaggregate aus der Eisriesenwelt.

A: Typische Oberflächenstruktur innig miteinander verwachsener Kristalle.

B: Flache Oberseite eines Kristallaggregates.

C: Oberseite eines Kristallaggregates mit randlichen idiomorphen Kristallenden.

D: Detailaufnahme von C mit gut erkennbaren rundlichen Löchern, die vermutlich von winzigen Gasbläschen herrühren.

E: Zopfförmiges Kristallaggregat.

F: Detail von E mit treppenartigem Kristallwachstum als Folge von raschem bevorzugtem Wachstum an einzelnen Kristallflächen.

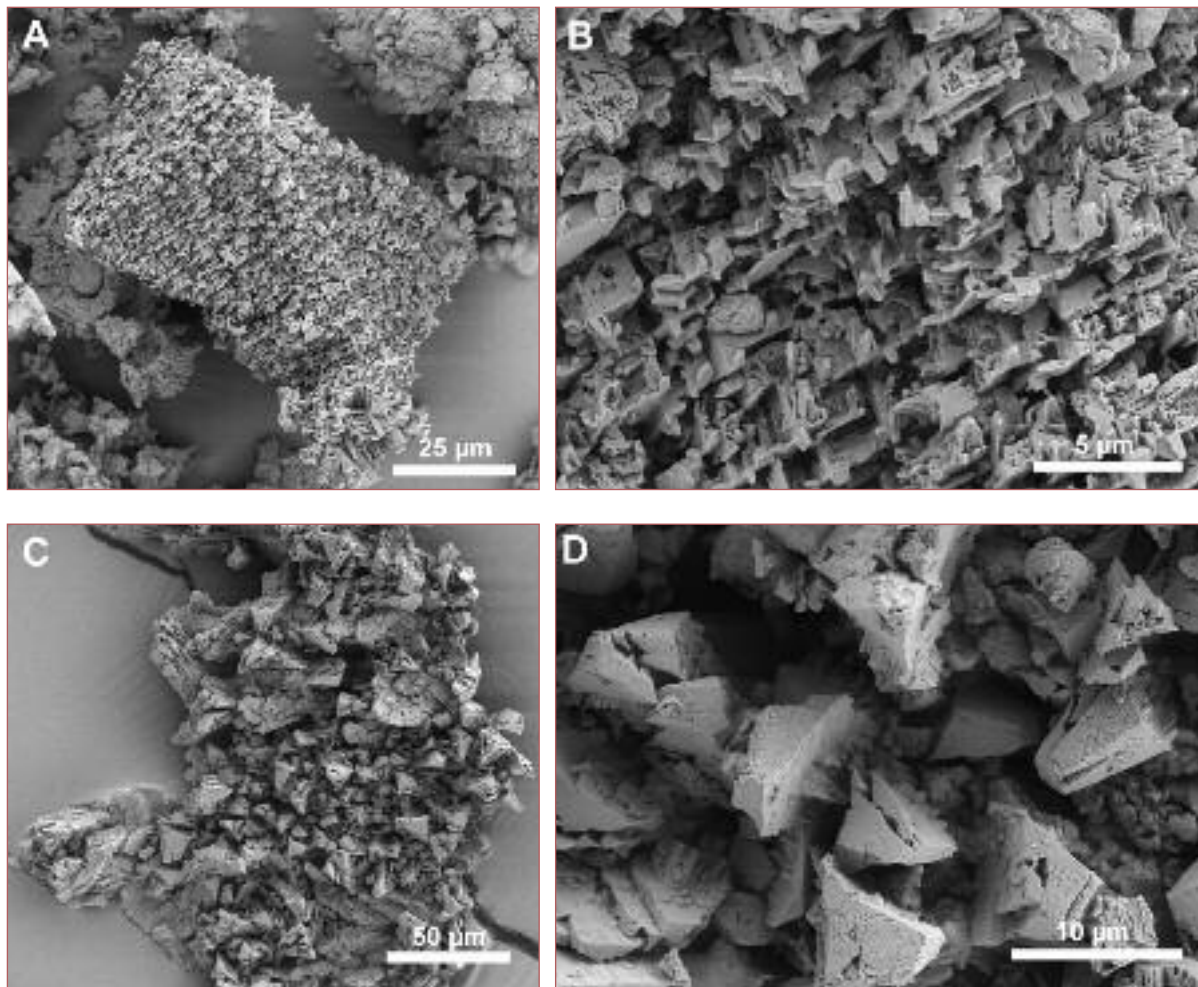


Abb. 5: Elektronenmikroskopische Aufnahmen kryogener Skelettkristalle aus der Eisriesenwelt.

A: Skelettkristall mit annähernd rechteckigem Umriss.

B: Detailaufnahme von A zeigt die enorm hohe intrakristalline Porosität sowie Hinweise auf leichte Anlösung.

C: Kristallaggregate mit idiomorphen Einzelkristallen.

D: Nahaufnahme von C zeigt Kristallspitzen mit einigen lokalen Defekten.

im Eis der Eisriesenwelt. Insbesondere die eingedellten rundlichen Formen, für die aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit dem napfförmigen Fruchtbecher der Eichel seit Schmidt (1992) der Begriff *Cupula* (Plural *Cupulae*) bzw. *Cupula-Sphärolith* in Verwendung ist, fehlen in den untersuchten Lagen der Eisriesenwelt. Eine Gemeinsamkeit zwischen den mikroskopischen und den makroskopischen Formen ist jedoch die häufige Ausbildung einer Asymmetrie in der Form annähernd hemisphärischer (Kristall)Aggregate, wobei die Oberseite flach ist (z.B. Žák et al., 2004).

Zur weiteren geochemischen Charakterisierung wurde die stabile Isotopenzusammensetzung der feinkörnigen Karbonate bestimmt. Die Verhältnisse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bzw. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im Kalzit, ausgedrückt als $\delta^{13}\text{C}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Wert, sind wichtige Indikatoren der Herkunft und Entstehung von Karbonatmineralen. Es wurden aus

den zwei dickeren unteren Karbonatlagen sowie aus zwei höheren Lagen in Summe acht Proben entnommen und davon jeweils mindestens 10 Teilproben analysiert, um so auch Auskunft über die Homogenität des Karbonatsediments zu erhalten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind hoch positiv (+6,5 bis +12,2 ‰, Mittelwert +10,6 \pm 1,1 ‰) und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte schwanken von -10,2 bis -5,8 ‰ (Mittelwert -7,0 \pm 0,8 ‰). Diese Werte unterscheiden sich deutlich von denen des umgebenden Dachsteinkalks, der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte knapp über Null Promille – typisch für marine Seichtwasserkarbonate – aufweist (Abb. 7). Die Werte passen auch nicht zu denen von „normalen“ Speläothemen alpiner Höhlen, die deutlich geringere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen, wenngleich es auch hier eine große Streubreite gibt (Abb. 7). Die aus der Eisriesenwelt gewonnenen Isotopendaten liegen vermittelnd zwischen denen feinkör-

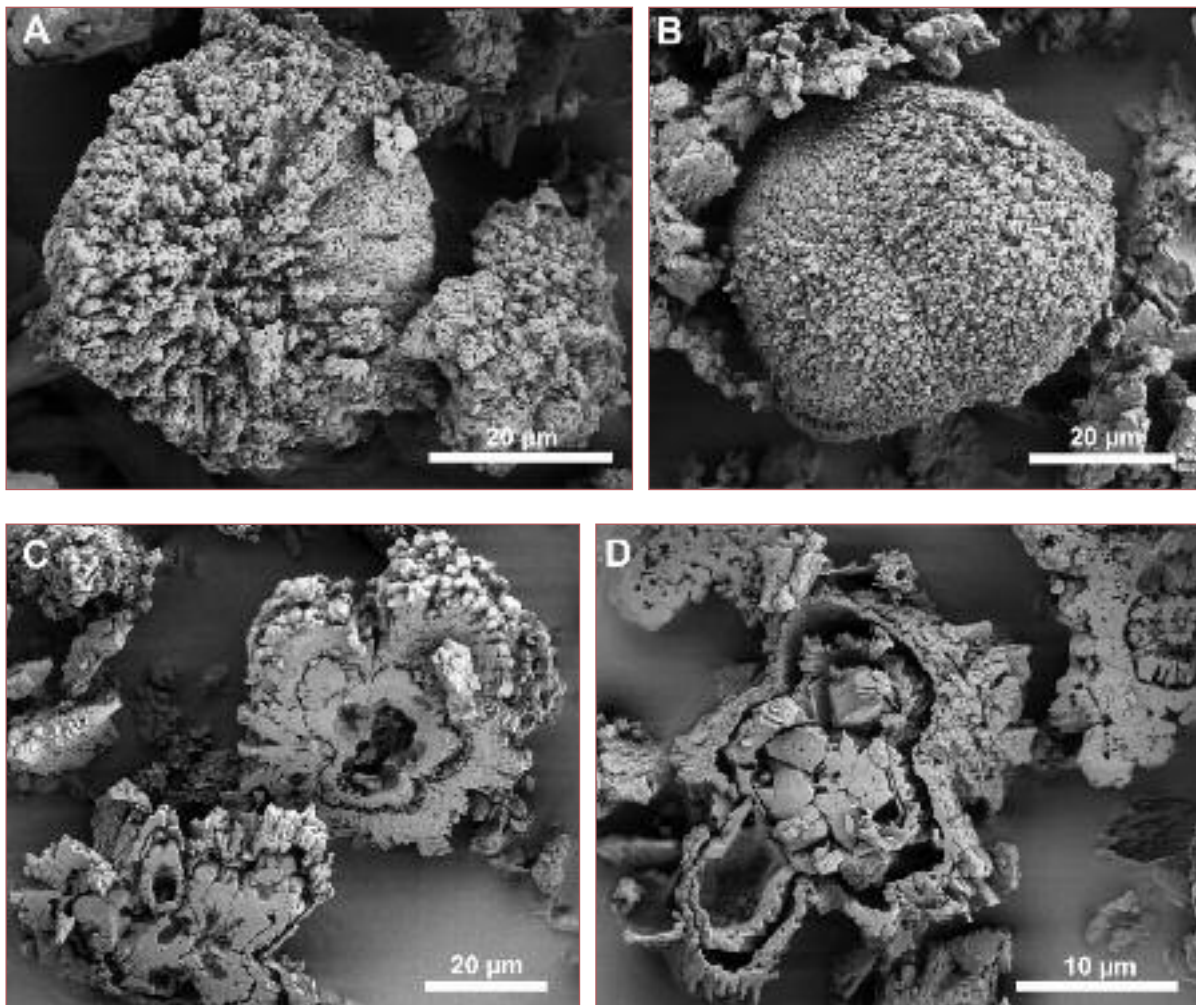


Abb. 6: Elektronenmikroskopische Aufnahmen (hemi)sphärischer, kryogener Kalzitpartikel aus der Eisriesenwelt. A und B: Rundliche Partikel mit angedeutet radialstrahliger Internstruktur, vermutlich sphärolithisch aufgebaut. C und D: Hemisphärolithische Partikel mit auffallend flacher Oberseite. Solche Partikel dürften schwimmend an der Wasseroberfläche nach unten gewachsen sein.

niger kryogener Karbonate rumänischer Eishöhlen und denen in Höhlen im arktischen Teil Kanadas (Abb. 7). Diese Werte sind deutlich verschieden von

denen grobkörniger kryogener Kalzite, die einen Trend hin zu stark negativen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zeigen (Abb. 7).

GENESE

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden zeigen übereinstimmend, dass die auffallenden siltig-feinsandigen Karbonatlagen im *Mörk-Gletscher* der Eisriesenwelt chemisch gefällte Kristalle bzw. Sedimente daraus sind. Beimengungen detritischer Minerale sind äußerst gering (maximal 1% Quarz, lokal Spuren von Hellglimmer); diese dürften durch Tropfwässer von der Oberfläche (Bodenhorizont) eingetragen worden sein. Ein Transport durch den Höhlenwind aus hinteren, eisfreien und lehmführenden Höhlenteilen ist un-

wahrscheinlich, da die Windgeschwindigkeiten vor Eintritt in den eisführenden Teil aufgrund der Größe der Gänge vermutlich zu gering sind, um mineralische Partikel in der Luft zu halten (um ein 10 µm großes Quarzkörnchen in der Luft zu halten benötigt es eine Windgeschwindigkeit von mindestens ca. 1 m/s – z.B. Bahlburg & Breitkreuz, 2008). Dass de facto kein Zerreibsel von Dachsteinkalk in diesen Sedimenten vorkommt, belegen sowohl die idiomorphen Kristallformen als auch die Isotopensignaturen.

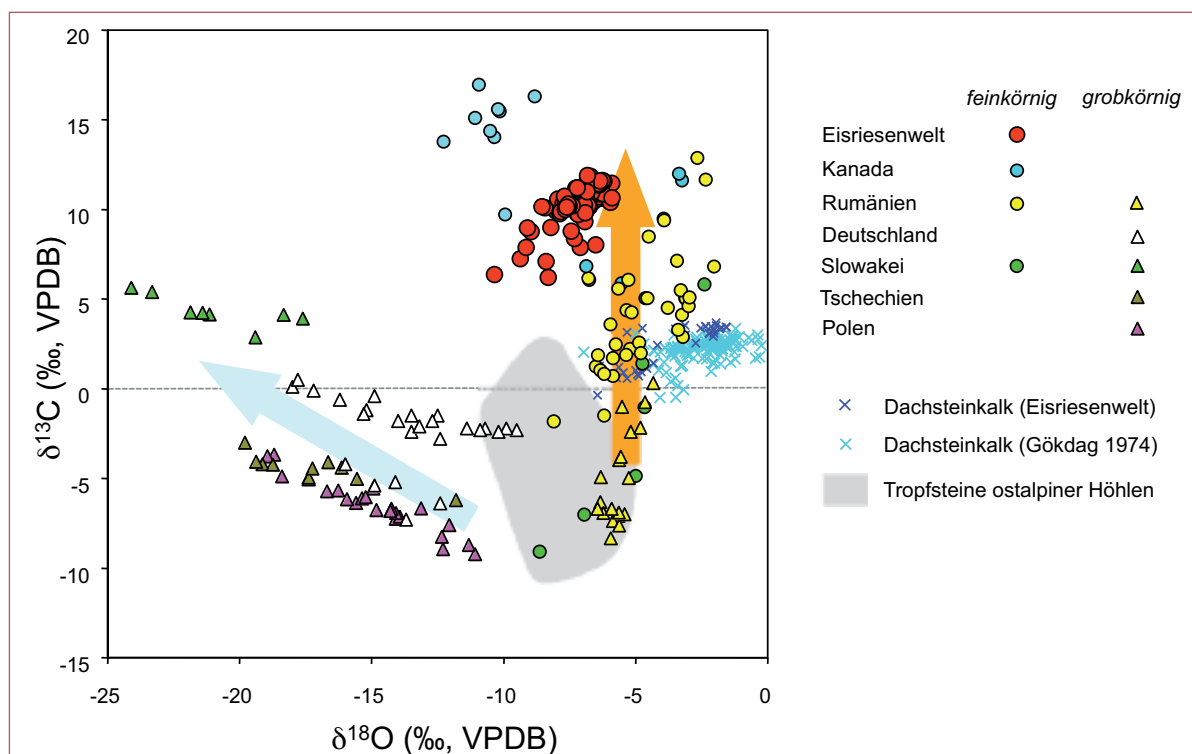


Abb. 7: Stabile Kohlen- und Sauerstoffisotopie – bezogen auf den internationalen VPDB Standard – kryogener Karbonate aus Eishöhlen bzw. ehemals eisführenden Höhlen. Das Diagramm zeigt u.a. 96 Einzelproben aus der Eisriesenwelt, die nur eine geringe Variation zeigen (siehe Text; viele Probenpunkte liegen daher übereinander) und auf dem Trend raschen Ausfrierens (oranjer Pfeil) liegen, welcher zu einer starken kinetischen Fraktionierung der C-Isotope führt. Die Folge sind feinkörnige Kristalle mit hoch positiven ^{13}C -Werten. Im Gegensatz dazu sprechen die Isotopenwerte grobkörniger kryogener Karbonate für sehr konstante Bedingungen hart an der Nullgradgrenze, d.h. die Kristalle hatten Zeit, größere Partikel zu bilden, die bis 2 cm Durchmesser erreichen können (hellblauer Pfeil). Beachte, dass anhand dieser Isotopenwerte die Proben aus der Eisriesenwelt sowohl klar von feinkörnigem Gesteinspulver aus Dachsteinkalk (eigene Daten aus der Eisriesenwelt sowie Werte von Gökdag (1974), von den Loferer Steinbergen und der Reiteralm) als auch von „normalen“ Tropfsteinen (Daten holozäner Stalagmiten und Bodensinter aus der Obir Tropfsteinhöhle, der Entrischen Kirche, dem Blasloch, der Gassel-Tropfsteinhöhle, der Spannagelhöhle und dem Hölloch – eigene Daten) unterschieden werden können.

Der Großteil der Partikel besteht aus Kristallaggregaten hochreinen Kalzits mit häufig ausgebildeter Asymmetrie. Die auch unter sehr hoher Vergrößerung im Rasterelektronenmikroskop auffallend glatte Oberseite der Kristallaggregate wird mit der Bildungsweise in Zusammenhang gebracht: Die Kristallisation dürfte knapp unter der Wasseroberfläche stattgefunden haben, wobei die Kristalle nach unten bzw. seitlich in die ausfrierende Wasserschicht gewachsen sind. An der Wasser-Luft-Grenze konnte hingegen kein Wachstum stattfinden, sodass sich schwimmende Partikel mit flacher Oberseite ausbildeten. Das Ausfrieren der vermutlich sehr seichten Eiswasserpfützen ist nach den Isotopendaten zu urteilen rasch vonstatten gegangen (oranjer Pfeil in Abb. 7). Die filigranen Kristallaggregate erreichten je nach Dauer dieses Prozesses leicht unterschiedliche Durchmesser und wurden anschließend im Eis eingeschlossen. Ganz offenbar währte dieses Ausfrieren und Aufkonzentrieren der wässrigen Lösungen aber nie lange genug, um mm-große Partikel

hervorzubringen, was im übrigen auch durch die Isotopendaten seine Bestätigung findet (s. Abb. 7). Es ist nahe liegend, den Grund dafür im ausgeprägten jahreszeitlichen Zirkulationswechsel, den die Eisriesenwelt aufweist (und sicher auch zur Zeit der Bildung dieser Karbonate aufgewiesen hat), zu suchen. Im Übrigen weisen diese asymmetrischen Kristallaggregate Ähnlichkeiten mit den von Sinterbecken eisfreier Höhlen bekannten filigranen Schwimmkrusten auf, die ebenfalls ein nach unten gerichtetes Kristallwachstum zeigen (z.B. Tietz, 1988; Mergner et al., 1992). Eine genaue Untersuchung solcher in der angelsächsischen Literatur als *rafts* bezeichneten Kristallkrusten in einer texanischen Höhle (Gorman Cave) ergab, dass sich der Kristallhabitus mit zunehmender Übersättigung der Lösung an Kalzit ändert: Bei annähernden Gleichgewichtsbedingungen bilden sich fast isometrische, rhomboedrische Kristalle, die bei höherer Übersättigung von länglich-prismatischen Kristallen und schließlich bei höchster Übersättigung von radial-

strahligem Kristallwachstum abgelöst werden (Taylor & Chafetz, 2004). Diese Beobachtungen können auf die Eisriesenwelt umgelegt werden und sprechen dafür, dass dort im Wesentlichen eine hohe bis sehr hohe Übersättigung an Kalzit herrschte, denn isometrische Kristallformen sind selten und radialstrahlige Formen sind die Norm. Vermutlich kam es daher wohl erst in der allerletzten Phase des Zufrierens von Eiswasserbereichen zum Überschreiten des Löslichkeitsproduktes und zur Nukleation bzw. zum raschen Kristallwachstum. Noch eine weitere Erscheinung haben die feinkörnigen Kalzite der Eisriesenwelt mit den texanischen (und vermutlich anderen) Schwimmkrusten gemeinsam: Zumindest einige davon zeigen ebenfalls hemisphärische Löcher, deren Durchmesser ähnlich ist (Gorman Cave: ca. 9 μm , Eisriesenwelt: 5-15 μm – Abb. 4D). Taylor & Chafetz (2004) führen diese auf winzige Gasbläschen zurück – im Vergleich dazu hat ein menschliches Haar einen mittleren Durchmesser von ca. 70 μm – um die herum sich Kalzitkristalle bildeten. Bei diesem Gas dürfte es sich vermutlich um CO_2 handeln.

Es braucht jedoch noch einen zweiten Prozess, um die bis zu cm-mächtigen Lagen, die ausschließlich aus feinsandig-siltigem, kryogenem Kalzit bestehen, zu bilden. Es muss ganz offensichtlich zur Wiederauflösung von Eisschichten gekommen sein, in deren Zug die Karbonatkristalle freigesetzt und lokal aufkonzentriert wurden. In kanadischen Höhlen wurde beobachtet, dass die feinst im Eis verteilten Kalzitpartikel durch Sublimation des Eises, also durch den direkten Übergang von fest zu gasförmig wieder freigesetzt werden. Dazu kommt es dort im Winter, wenn die sehr kalte Außenluft am Boden entlang in diese wenig beweterten Höhlen eindringt und die dort vorhandene etwas wärmere Luft nach oben verdrängt. Die kalte Luft ist sehr trocken, erwärmt sich leicht in der Höhle, und es kommt zur Sublimation von Eis. Dies manifestiert sich in Form von korrodierten Eisfiguren (wobei es aber nie zur Schmelze kommt). Zurück bleibt ein pulveriger Rückstand, der aus kryogenem Kalzit besteht und eine bis zu 5 cm dicke Schicht bildet (Lauriol & Clark, 1993). Auch wenn diese Beobachtungen nicht direkt auf die stark beweterte Eisriesenwelt übertragbar sind – die Prozesse dürften da wie dort prinzipiell vergleichbar sein. In diesem Zusammenhang sind jene Beobachtungen aufschlussreich, die seinerzeit im

Zuge der umfangreichen, von der Akademie der Wissenschaften finanzierten wissenschaftlichen Expedition des Jahres 1921 getätigt wurden. Damals war die Eisriesenwelt de facto noch im natürlichen Zustand, ein Umstand, der trotz schonenden Ausbaus zur Schauhöhle seither nicht mehr existiert. In diesem Bericht liest man: „Gerade um die Frühjahrszeit wo der Spaltenfrost auch in der Höhle seine gesteinszerbröckelnde Kraft am meisten ausübt, wird viel feiner Staub durch den Wind zusammengetragen. Beim Sturmsee trafen wir hier besonders reichlich diesen mehlartigen Staub oft in fingerdicken Lagen an. Durch das reichliche Zuströmen des Schmelzwassers wird er dann eingefroren und je heftiger der Wassereinbruch erfolgt, desto dicker wird die klare zweite Eisschicht, die sich dann über das trübe Eis, das Staub enthält, abgelagert“ (Hauser & Oedl, 1923: 89). Mit großer Wahrscheinlichkeit handelte es sich bei dem beschriebenen mehlartigen Staub nicht um zerriebenen Dachsteinkalk, sondern um umgelagerte feinkörnige kryogene Karbonate. Diese alten Beobachtungen können uns helfen, die Entstehung der markanten Lagen im *Mörk-Gletscher* zu verstehen. Ganz offenbar kam es im Winter zur Sublimation von Eis, die darin eingeschlossenen Kalzitkristalle wurden lose und durch den Höhlenwind lokal verfrachtet und zu cm-dicken Lagen angehäuft (dies wurde aktuell im Frühjahr 2008 auch an anderer Stelle in der Eisriesenwelt beobachtet). Die Fundstelle der kryogenen Sedimentlagen liegt unmittelbar hinter, d.h. bergwärts der Engstelle des so genannten *Eistors* (Abb. 1). Es ist vorstellbar, dass die bergwärts ziehende kalte Winterluft im Zuge der Sublimation Kalzitkristalle freisetzt und dass dieser Karbonatstaub äolisch bergwärts transportiert und im Lee der beiden Düsen (*Sturmsee* und *Eistor*) bei nachlassender Windgeschwindigkeit deponiert und anschließend dauerhaft eingeeist wurde. Die Dicke der Karbonatlagen könnte so ein Maß für die Intensität der Winterbewetterung sein, d.h. kalte und lange Winter führen zu verstärkter Sublimation des Höhleneises und setzen somit vermehrt fein im Eis verteiltes Karbonat frei. Ob die markanten Lagen im *Mörk-Gletscher* somit vielleicht Zeugen der bekannten „Kleinen Eiszeit“ (ca. 14. bis Mitte des 19. Jahrhunderts) sind, muss bis zum Vorliegen einer verlässlichen zeitlichen Einstufung dieses Eisprofils Spekulation bleiben.

DIE FRAGE DES ALTERS

Prinzipiell ist die Datierung von solchen neu gebildeten Karbonaten mit der Radiokarbon-Methode denkbar, und dies wurde auch an zwei Vorkommen in

kanadischen Eishöhlen getestet (Lauriol & Clark, 1993). Die Schwierigkeit dabei ist, dass der Anteil an Kohlenstoff, der biogenen Ursprungs ist und aus dem

Bodenhorizont über der Höhle über das Sickerwasser in das Karstsystem gelangt und an der Ausfällung von Kalzit teilnimmt, nicht konstant ist, sprich verschiedene Korrekturen und Annahmen getroffen werden müssen, die insgesamt zu einer recht unsicheren Alters-einstufung führen. Mehr verspricht hier die Uran-Thorium-Methode, mit der auch routinemäßig Tropfsteine präzise altersbestimmt werden (siehe Spötl et al., 2007 für eine kurz gefasste Einführung in diese Methode). Bislang liegen Daten von grobkörnigen kryogenen Karbonaten aus polnischen, tschechischen, slowakischen und deutschen Höhlen vor. Diese Messungen wurden mittels der heute nicht mehr üblichen alpha-Spektrometrie gewonnen und ergaben Alter zwischen ca. 21.000 und 61.000 Jahren vor heute (Žák et al., 2004). Die Werte sprechen dafür, dass diese grobkristallinen Bildungen während der letzten Eiszeit entstanden sind, als diese heute eisfreien Höhlen in der Permafrostzone lagen. Neuerdings wurden auch erste U-Th-Alter, die mit Massenspektrometrie gemessen wurden, aus dem Malachitdom, einer Höhle in Nordrhein-Westfalen, berichtet (Riechelmann & Richter, 2008). Es wurden dort ebenfalls mm-große, runde Partikel (Cupulae) beobachtet, die charakteristisch für sehr langsames Ausfrieren sind. Diese Kalzite entstanden zwischen ca. 15.600 und 14.500 Jahren vor heute und dürften jenen Zeitpunkt markieren, als die dortige Eishöhle am Ende der letzten Eiszeit langsam in die Nullgradzone kam.

Bislang liegen noch keine U-Th-Altersbestimmungen an feinkörnigen kryogenen Kalziten vor. Wir haben den Versuch unternommen, eine Probe aus der Eisriesenwelt zu datieren. Die Messung wurde an der Heidelberger Akademie der Wissenschaften im Labor von Prof. A. Mangini durchgeführt und ergab einen hohen Gehalt an detritischem Thorium (111 ng/g ^{232}Th), d.h. diese feinkörnigen Kalzite enthalten zu viel Verunreinigung, als dass eine genaue Altersbestimmung möglich wäre (vgl. 0,745 pg/g ^{230}Th). Das $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ Aktivitätsverhältnis ist mit 1,3 weit unter jenem Wert, der generell als Grenzwert für eine „saubere“ Probe angesehen wird (ca. 20 – Bischoff & Fitzpatrick, 1991). Dies verwundert angesichts der sehr großen inneren Oberfläche dieser feinen Kristalle nicht und passt auch zur

meist hellbräunlichen Färbung des Pulvers. Diese Form der Verunreinigung ist insbesondere gravierend, da der Uran-Gehalt dieser Kalzite erwartungsgemäß gering ist (0,272 ng/g ^{238}U , etwa doppelt so hoch wie der U-Gehalt des Dachsteinkalks) und das erwartete Alter nieder ist. Das Ergebnis (14.100 Jahre) kann zwar rein rechnerisch für diese Verunreinigung korrigiert werden, ist aber stark abhängig von Annahmen und weist einen zu großen analytischen Unsicherheitsbereich auf. Aufgrund dieser ersten Messung kann derzeit nur gesagt werden, dass diese feinkörnigen kryogenen Karbonate schwierig zu datieren sind und dass das Alter derselben in der Eisriesenwelt höchstens ein paar Tausend Jahre beträgt, möglicherweise aber deutlich jünger ist.

Trotz dieses ernüchternden Resultats besteht die prinzipielle Hoffnung, dass in Zukunft z.B. durch präparative Maßnahmen ein Teil dieser Verunreinigungen entfernt werden bzw. dass durch Anwendung von so genannten Isochronenmethoden das Bildungsalter dieser Karbonate besser bestimmt werden kann. Hochpräzise werden diese Altersangaben mit Sicherheit jedoch nicht sein; dennoch wären sie wichtige Anhaltspunkte zur Klärung der Frage, wie viel Zeit in den viele Meter mächtigen Eisabfolgen alpiner Eishöhlen steckt und zu welchen Klimaphasen die Bildung der markanten Lagen im *Mörk-Gletscher* stattfand. Fest steht jedoch, dass der Aufschluss selbst, also die 6,5 m hohe, fast senkrechte Eiswand hinter dem *Eistor*, vor einem Jahrhundert noch gar nicht in dieser Form existierte. Das Eis des *Mörk-Gletschers* reichte damals bis zur östlichen Felsbegrenzung, und Alexander von Mörk, der mit einem eigens angefertigten Taucheranzug als erster 1913 den *Sturmsee* überwunden hatte, musste damals zwischen dem Eis der *Utgardsburg* und der Höhlendecke kriechen, um in den später nach ihm benannten hintersten Eisteil (*Mörk-Dom*) zu gelangen (vgl. Abb. 1). Erst 1919 hatte sich die Randkluft beim *Eistor* so stark erweitert, dass sie passierbar wurde. In wenigen Jahren erweiterte sich diese durch Winderosion (genauer gesagt Sublimation) auf ca. 2 m (Hauser & Oedl, 1926: 88), heute beträgt der Abstand des eindrucksvollen Kliffs zur Felswand 7,5 m.

DANKSAGUNG

Für die Mithilfe bei den laufenden Untersuchungen in der Eisriesenwelt danke ich F. Oedl und A. Rettenbacher sowie der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Programm Alpenforschung. K. Pfaller half bei den FE-SEM-Untersuchungen, M. Wimmer im

Isotopenlabor, K. Žák stellte Isotopendaten anderer Vorkommen zur Verfügung, A. Mangini und R. Eichstädter fertigten eine U-Th-TIMS-Analyse an und D.K. Richter, R. Seemann und U. Kolitsch halfen, das Manuskript zu verbessern.

LITERATUR

- Bahlburg, H. & Breitkreuz, C. (2008): Grundlagen der Geologie. – 3. Aufl., 411 S., München, Spektrum Akademischer Verlag.
- Baker, A., Genty, D., Dreybrodt, W., Barnes, W.L., Mockler, N.J. & Grapes, J. (1998): Testing theoretically predicted stalagmite growth rate with recent annually laminated samples: implications for past stalagmite deposition. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 393-404.
- Bischoff, W.D., Bishop, F.C. & Mackenzie, F.T. (1983): Biogenically produced magnesian calcite: inhomogeneities in chemical and physical properties; comparison with synthetic phases. – *Amer. Mineral.*, 68: 1183-1188.
- Boch, R. (2008): Stalagmites from Katerloch Cave, Austria: Growth dynamics and high-resolution records of climate change. – Unveröff. Diss. Univ. Innsbruck, 223 S.
- Clark, I.D. & Lauriol, B. (1992): Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites. - *Chem. Geol. (Isotope Geosci. Sect.)*, 102: 217-228.
- Gökdag, H. (1974): Sedimentpetrographische und isotopenchemische (O18, C13) Untersuchungen im Dachsteinkalk (Oberror-Rät) der Nördlichen Kalkalpen. - Inaugural-Diss. Univ. Marburg/Lahn, 156 S.
- Hauser, E. & Oedl, R. (1923): Die große Eishöhle im Tennengebirge (Salzburg). (Eisriesenwelt). V. Eisbildungen und meteorologische Beobachtungen. - *Speläol. Jb.*, 4: 17-47.
- Hauser, E. & Oedl, R. (1926): Eisbildungen und meteorologische Beobachtungen. - In: Angermayer, E., Asal, A., Czörnig-Czernhausen, W., Hauser, E., Lehmann, O., Oedl, R., Pia, J. & Wettstein-Westersheim, O.: Die Eisriesenwelt im Tennengebirge (Salzburg). - *Speläol. Monogr.*, 6: 77-105, Wien (Verlag Speläol. Inst.).
- Lacelle, D. (2007): Environmental setting, (micro)morphologies and stable C-O isotope composition of cold climate carbonate precipitates - a review and evaluation of their potential as paleoclimatic proxies. - *Quat. Sci. Rev.*, 26: 1670-1689.
- Lauriol, B. & Clark, I.D. (1993): An approach to determine the origin and age of massive ice blockages in two Arctic caves. - *Permafrost Periglacial Proc.*, 4: 77-85.
- Luetscher, M., Bolius, D., Schwikowski, M., Schotterer, U. & Smart, P.L. (2007): Comparison of techniques for dating of subsurface ice from Monlesi ice cave, Switzerland. - *J. Glaciol.*, 53: 374-384.
- Mergner, W., Brix, M.R., Hagemann, P., Oelze, R. & Richter, D.K. (1992): Sinterbecken im Malachitdom mit wasserspiegelparallelen Carbonatkrusten. - In: Der Malachitdom. Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland, 151-173, Krefeld (Geol. Landesamt Nordrhein-Westfalen).
- Richter, D.K. & Niggemann, S. (2005): Kryogene Calcite in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges. - *Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforsch.*, 51: 129-132.
- Richter, D.K., Neuser, R.D., Voigt, S. (2008): Kryogene Calcitpartikel aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal (NE Bergisches Land/Nordrhein-Westfalen) – Die Höhle, 59 (in Druck).
- Riechelmann, D.F.C. & Richter, D.K. (2008): Upper Pleistocene cryogenic spherulites with unusual calcite structure and C/O-isotopic composition: Cupulas of the Malachitdom cave (Sauerland/ NRW Germany). – *Geophys. Res. Abstr.*, 10: EGU2008-A-08414.
- Schmidt, F.X. (1992): Mineralogische Besonderheiten aus dem Höhlensystem Kreiselhalle-Malachitdom. - In: Der Malachitdom. Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland, 91-104, Krefeld (Geol. Landesamt Nordrhein-Westfalen).
- Spötl, C., Fairchild, I.J. & Tooth, A.F. (2005): Speleothem deposition in a dynamically ventilated cave, Obir Caves (Austrian Alps). Evidence from modern cave air and drip water monitoring. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69: 2451-2468.
- Spötl, C., Offenbecher, K.-H., Boch, R., Meyer, M., Mangini, A., Kramers, J. & Pavuza, R. (2007): Tropfstein-Forschung in österreichischen Höhlen – ein Überblick. – *Jahrb. Geol. Bundesanst. (Festschrift H.-P. Schönlaub)*, 147: 117-167.
- Taylor, P.M. & Chafetz, H.S. (2004): Floating rafts of calcite crystals in cave pools, central Texas, U.S.A.: crystal habit vs. saturation state. - *J. Sed. Res.*, 74: 328-341.
- Tietz, G.F. (1988): Zur Genese rezenter Karbonatbildungen in Dolomithöhlen Frankens. - *Karst und Höhle*, 1988: 7-79.
- Žák, K., Urban, J., Cilek, V. & Hercman, H. (2004): Cryogenic cave calcite from several Central European caves: ages, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. – *Chem. Geol.*, 206: 119-136.
- Žák, K., Onac, B.P. & Persoiu, A. (2008): Cryogenic carbonates in cave environments: a review. – *Quat. Intern. (in Druck)*.