

## ESEM-Untersuchungen des dunklen Belages aus dem Blautopf und Schlussfolgerungen für die Interpretation von Lösungsratenexperimenten mit Rocktablets

von

Stephan Kempe, Martin Ebert &amp; Wolfgang Morlock

Im Zuge der Blautopf-Untersuchungen der Arbeitsgemeinschaft Blautopf (Bohnert, 2002) wurden Rocktablets in der Höhle ausgesetzt. Mit ihnen sollte der Abtrag in der Höhle gemessen werden. Einer der Tablets stammte aus einer Kalkplatte, die aus dem Blautopf unterhalb der Düse geborgen worden war. Aus diesem Stück wurden in der Präparation unseres Institutes rechteckige Klötzchen geschnitten. Klotz 6 hatte die Größe von 4,30\*2,92\*1,41 cm. An einer Ecke wurde ein Loch von 0,6 cm Durchmesser gebohrt. Dieses Klötzchen wurde am 3.10.1997 in der Blautopfhöhle mit einem Nagel in einer Ritze eines großen Steines am Boden unterhalb der Düse in 27 m Wassertiefe befestigt. Der Nagel war mit Isolierband abgeklebt, so dass der Klotz fest am Nagel saß. Nach der Befestigung hatte der Klotz einen Abstand von wenigen Millimetern von der Gesteinsoberfläche des Blockes, so dass er voll umströmt werden konnte, ohne zu wackeln. Ein zweites Klötzchen ging leider während des Tauchganges verloren.

Am 25.08.2001 wurde die Probe geborgen. Sie war leicht bräunlich gefärbt und zeigte dunkelbraune Streifen und Flecken auf allen Seiten.

Die Klotzoberfläche betrug  $(2 \cdot 4,3 \cdot 2,92 + 2 \cdot 4,3 \cdot 1,41 + 2 \cdot 2,93 \cdot 1,41 - 2 \cdot \pi \cdot (0,6/2)^2) = 44,90 \text{ cm}^2$ . Die Innenflächen der zylindrischen Bohrung waren durch das Isolierband geschützt und werden bei der Abtragsberechnung nicht berücksichtigt. Das Gewicht des Klotzes nach 24-stündigem Trocknen betrug vor dem Experiment 41,29 g, und nachher 41,2552 g (luftgetrocknet) beziehungsweise 41,1931 g nach 7-tägiger Trocknung bei 40°C. Der Gewichtsverlust betrug somit mindestens 34,8 oder höchstens 96,9 mg. Dies entspricht einer Abtragsrate von 0,775 bzw. 2,158 mg/cm<sup>2</sup>. Bei einem spezifischen Gewicht von 2,4 g/cm<sup>3</sup> ist dies ein Abtrag von 3,22 oder 8,99 µm. Die Exponierungszeit betrug 3,8986 Jahre, d.h. der Abtrag lag zwischen 0,825 und 2,309 bzw. abgerundet zwischen 0,8 und 2,3 µm/Jahr. Diese Rate ist im Rahmen der Abtragungsbeträge, die auch an den anderen, lediglich ein Jahr exponierten Tablets gemessen wurden (s. Bohnert, 2002, Tab. 1).

Allerdings sind diese Raten mit großer Skepsis zu betrachten. Die gemessenen Gewichtsänderungen sind sehr klein und fallen in den Bereich der Feuchtigkeitsänderungen. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass es durch das Handling der Rocktablets beim Transport, beim Aussetzen in der Höhle oder während der Exponierung zu Kantenbeschädigungen gekommen ist, so dass ein Abtrag nur vorge-täuscht ist.

Wir bereiten zur Zeit eine zweite Serie vor, bei der wir die Trocknungsbedingungen vor und nach dem Aussetzen besser kontrollieren und mehr auf mögliche Kantenverluste achten werden, um so die bisher erzielten Ergebnisse abzusichern.

Viel interessanter war allerdings die Beobachtung, dass das ausgesetzte Klötzchen braun angelaufen war. Die Vermutung lag nahe, dass es sich um einen Fe/Mn-Belag handelt. Um dies abzusichern, wurde das ganze Klötzchen im Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) des Institutes mit angeschlossener EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Rays) ohne Bedampfung untersucht. Tabelle 1 zeigt die Resultate von sechs charakteristischen EDAX-Analysen, die vier verschiede-

ne Arten von Flecken repräsentieren. Die SCAN-Aufnahmen wurden im BSE-Modus (Backscattered Electrons) gemacht. Dabei streuen schwere Elemente stärker rück als leichte, Eisen erscheint also heller als Calcium und wesentlich heller als Kohlenstoff.

**Tabelle 1: Semiquantitative Atom-Prozente der Überzüge am Klötzchen No. 6 aus der Blautopfhöhle nach EDAX ZAF-Quantifizierung ohne Standard.**

Bild	Bild 2	Bild 2a	Bild 3		Bild 5	Bild 6
EDAX No	13	14	9	9°	10	11
Objekt	Bio-film	Diatomee	Bio-film	Fe-Partikel	Fe-O Fleck	Ex-Pyrit
C	69,19	51,86	80,43	65,65	13,92	17,90
O	25,23	41,28	16,19	29,89	64,11	63,49
Na	0,33	0,96	0,17	0,13	0,65	1,15
Mg	0,16	0,24	0,17	0,22	0,75	0,82
Al	0,29	0,33	0,23	0,22	1,33	2,48
Si	0,48	3,51	0,27	0,30	1,42	2,01
P	0,08	0,10				
S	0,24	0,47	0,23	0,17	0,27	0,14
Cl	0,26	0,49				
K	0,06	0,16	0,02	0,03	0,11	0,07
Ca	3,47	0,41	2,18	2,40	2,00	0,94
Ti	0,00	0,03	0,04	0,03	0,00	0,11
Cr	0,00	0,07	0,01	0,02	0,03	0,10
Fe	0,10	0,05	0,07	0,95	15,41	10,78
Mn	0,06	0,06				
Zr	0,05	0,00				
Total	100	100,02	100	100	100	100

Die Übersichtsaufnahme (Abb. 1) zeigt einen Ausschnitt der Tablet-Oberfläche von etwa 1 mm<sup>2</sup>. Überraschenderweise gibt es weit mehr dunkle (also C-haltige) als helle (also schwere Elemente enthaltende) Flecken. Den Bildhintergrund mit mittlerer Helligkeit bilden die Calcitkristallite des mikritischen Kalksteines der Tablet-Oberfläche. Abb. 2 zeigt einen der dunklen Flecken von ca. 100µm Durchmesser. Die Ränder sind durch das Trocknen der Probe deutlich zusammengeschrumpft. Die dazugehörige EDAX-Analyse (No. 13) zeigt, dass der Film im Wesentlichen aus Kohlenstoff besteht. Da Zucker die Grundzusammensetzung C<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> haben, also das Atomverhältnis C:O = 1 ist, muss es sich hier in der Hauptsache um Kohlenwasserstoffe, wie z.B. um Lipide aus den Zellwänden von Bakterien handeln. Da die Probe sehr lange im Trockenschrank gelegen hatte, waren alle vielleicht ursprünglich vorhandenen Bakterien eingetrocknet und damit unkenntlich. Allerdings findet sich in der Mitte des Filmes interessanterweise ein Diatomeen-Bruchstück, kenntlich an dem erhöhtem Si-Gehalt in der Analyse 14. Ob es sich um ein mit dem Grundwasser heran geführtes Bruchstück handelt, oder ob es beim Auftauchen im Quelltopf auf die Probe gekommen ist, bleibt unklar.

Als einziges Kation erreicht Ca-Konzentrationen über 1 % in den organischen Flecken. Es ist vermutlich an die organische Substanz des Biofilmes gebunden, so wie wir es immer wieder bei der Analyse von Bakterien EPS (Extrazelluläre Polymerische Substanz) vor allem bei Cyanobakterien finden.

Abb. 1: ESEM Übersichtsaufnahme der Oberfläche eines für vier Jahre im Blautopf ausgesetzten Rocktablets.

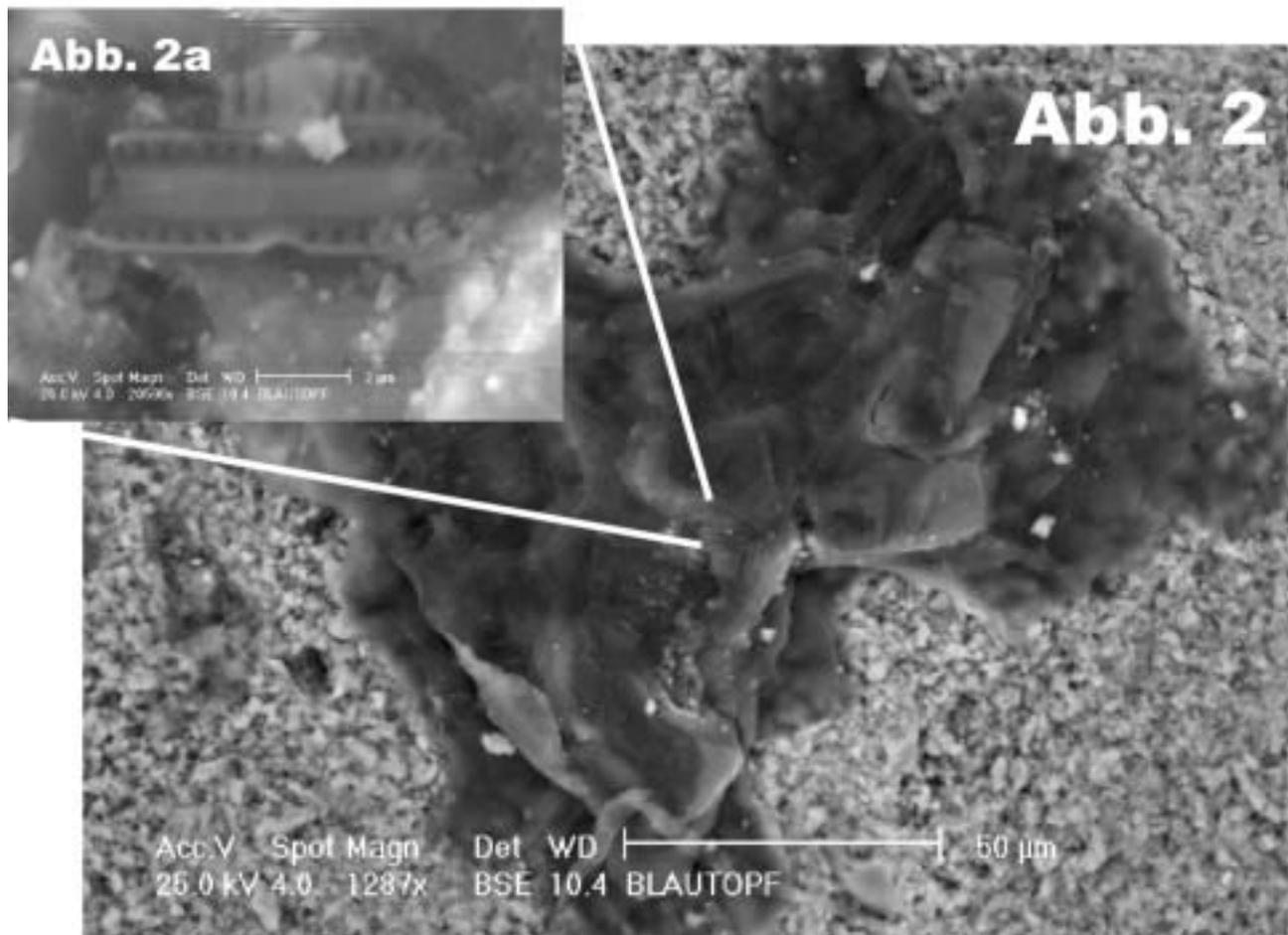
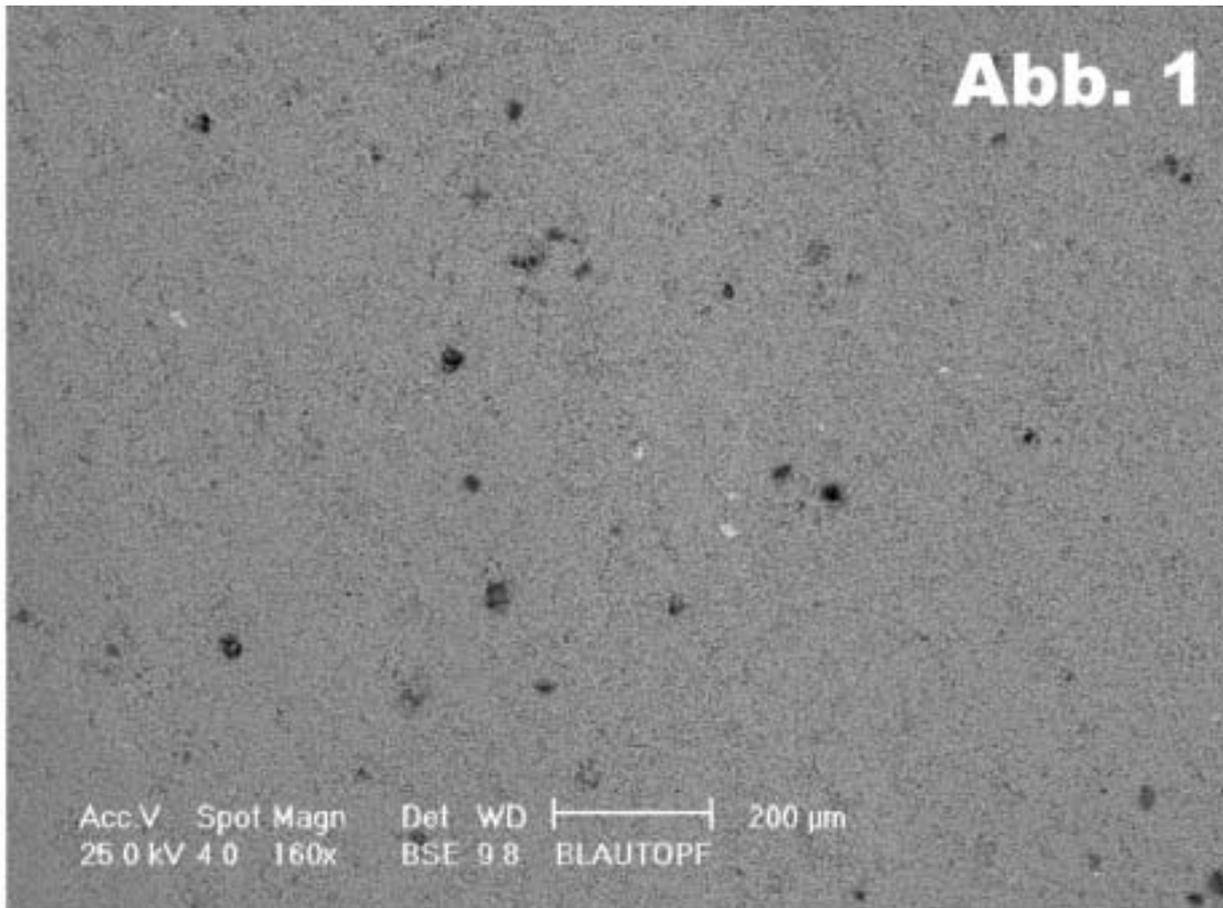


Abb. 2: Typischer durch Trocknung geschrumpfter Biofilm an dem (Einsatz) ein Diatomeen-Rest haftet.

Abb. 3 zeigt einen weiteren großen dunklen Fleck, dessen C-Gehalt noch höher liegt (Analyse 9) als der in Analyse 13 und die Aussage unterstreicht, dass der Film hauptsächlich aus Lipiden aufgebaut ist. In der Mitte des Fleckes ist ein sehr kleiner, sehr heller Partikel zu sehen (Bild, 3, Analyse 9a). Es enthält deutlich mehr Eisen, wegen der geringen Größe des Partikels erfasst aber die Analyse auch Teile des unterliegenden Biofilmes. Bild 4 zeigt einen besonders strukturierten Biofilm, der morphologisch Knospen wie Doughnuts aufweist (Bild 4). Nur wenige Flecken sind im BSE-Bild heller als der mikritische Calcit (s. Abb. 1). Abb. 5 zeigt einen solchen hellen Fleck. Die Analyse zeigt hier hohe Eisen- und deutlich erniedrigte C-Werte (No. 10). Dieser Film besteht also aus einem hydratisiertem Eisenoxid mit merklichem biogenen C-Anteil.

Eine dritte Fleckengruppe (Analyse 11) zeigt ebenfalls hohe Eisenoxidwerte. Die Morphologie (Bild 6) zeigt aber, dass es sich ursprünglich um Framboide („Erdbeer“-körperchen) handelt, also um die typische Morphologie von Pyriten. Die Eisenoxide haben die Form der ursprünglichen Pyrit-Framboide bewahrt (d.h. sie sind pseudomorph nach Pyrit). Diese Oxide sind Bestandteile des Kalkes, nicht der sekundären Filme und sind vermutlich lediglich zufällig beim Schneiden des Kalkes freigelegt worden.

Bemerkenswert ist vor allem das Fehlen von Mangan in allen an dem Rocktablet durchgeführten Analysen. Nur in Analyse 13 kam der Mn-Peak ein wenig über den Hintergrund hinaus, in den anderen Proben war er nicht auszuwerten. Diese Beobachtung steht (zunächst) im Widerspruch zu der EDAX Analyse von H. Jantschke, die von Bohnert (2002) veröffentlicht wurde, in der der dunkle Belag aus dem Blautopf einen sehr deutlichen Mn-Peak zeigt.

Wir haben daher von einem Stein, der aus der Düse des Blautopfes stammt, ebenfalls eine Belagprobe unter dem ESEM analysiert. Diese Kruste zeigt tatsächlich deutliche Mn- und Fe-Peaks (Abb. 7). Allerdings ist auch hier der C-Peak sehr hoch und es kommen regelmäßig merkbare Konzentrationen von Al, Si und Ca dazu, wie auch auf dem Spektrum bei Bohnert zu erkennen. Außerdem ist überall ein kleiner, aber deutlicher P-Peak zu erkennen, der beim Spektrum von Bohnert unter dem großen Au-Peak der Bedampfung verloren ging. Diese Elementkombination ist typisch für alle Stellen des Belags, die wir untersucht haben (Tabelle 2; Abb. 7). Sie deutet, zusammen mit den messbaren Phosphorgehalten, darauf hin, dass der Belag im Wesentlichen eine organische Matrix ist, in der verschiedene Kationen gebunden sind.

**Tabelle 2: Semiquantitative Atom-Prozente der Überzüge von einem Stein aus der Blautopfhöhle nach EDAX ZAF-Quantifizierung ohne Standard. EDAX 17 ist die Analyse über die ganze Breite des Belages, die Messungen 18a,b,c sind Spotmessungen des Belages an drei Stellen. Für die drei Proben 18a,b,c, wurde der Mittelwert und die Standardabweichung gerechnet. Das Mittel aus 18 ist ähnlich der Messung 17.**

EDAX No	17	18a°	18b	18c	Mittel	s
Objekt	Belag Gesamt	Belag oben	Belag Mitte	Belag unten	Belag 18	Belag 18
<b>C</b>	65,19	76,98	60,4	70,15	69,18	8,33
<b>O</b>	29,75	16,47	33,42	25,94	25,28	8,49
<b>Al</b>	0,76	0,48	1,01	0,61	0,70	0,28
<b>Si</b>	0,26	0,24	0,38	0,22	0,28	0,09
<b>P</b>	0,2	0,23	0,44	0,18	0,28	0,14
<b>S</b>	0,09	0,14	0,22	0,1	0,15	0,06
<b>K</b>	0,03	0,08	0,02	0,02	0,04	0,03
<b>Ca</b>	1,05	1,24	1,1	1,04	1,13	0,10
<b>Mn</b>	1,96	3,02	2,32	1,24	2,19	0,90
<b>Fe</b>	0,71	1,08	0,69	0,46	0,74	0,31
<b>Total</b>	100	100,02	100	100	99,97	

An der Oberfläche des Filmes ist der C-Gehalt, aber auch der Gehalt an Ca, Mn und Fe am höchsten. Dies könnte mit der Frische des Schleimüberzuges auf der Oberfläche der mikrobiellen Matte zu tun haben. Nach unten nimmt der O-Gehalt zu, das Material ist stärker abgebaut, verliert vor allem die Lipidfraktion und das C/O-Verhältnis sinkt. Dabei wurde möglicherweise das Mn und Fe teils reduziert, in Lösung gebracht und an der Oberfläche der Matte erneut gefällt und so dort aufkonzentriert. Die Gehalte an Al, Si und P sind dagegen in der Mitte am höchsten, ebenfalls mit einem Abbaumodell vereinbar, bei dem vor allem Al und Si als residuale Elemente in der restlichen organischen Substanz angereichert würden. Diese Aussagen sind natürlich mit aller Vorsicht gemacht, denn das EDAX-Verfahren gilt nur als „halbquantitatives“ Verfahren mit geringem Anspruch auf Genauigkeit. Dennoch könnten die Daten eine erste Vorstellung vom biogeochemischen Aufbau der Blautopf-Beläge geben.

Auch die visuelle Inspektion unter dem ESEM ergibt, dass die Matten strukturiert sind. Abb. 8 zeigt die 30-50 µm dicke dunkle Kruste im Bruch. Die Oberfläche ist kompakt und buckelig strukturiert, sie wirkt wie mit getrocknetem Schleim überzogen. Der Hauptteil der Schicht ist dagegen ein schwammig-zelliges Gewebe aus sehr dünnen Wänden, an die gelegentlich Körnchen angelagert sind. Diese Körnchen scheinen sich nach unten hin zu verdichten. Nach den EDAX-Analysen handelt es sich vermutlich nicht um distinkte Mineralkörner, sondern nur um Klumpen organischer Substanz der gleichen Zusammensetzung wie der Rest des Belages. Die Unterseite besteht aus dichteren Kornlagen, zu denen an einigen Stellen dünne Blättchen hinzutreten.

Es zeigt sich also, dass die schwarzen Beläge in der Höhle als Biofilme zu klassifizieren sind, die sich erst im Laufe ihrer Entwicklung, d.h. nach mehreren Jahren, mit Mangan und Eisen anreichern. Dies Eisen und Mangan kann entweder aus dem Kalk selbst stammen (geliefert durch fortschreitende Anlösung der Oberfläche), oder es könnte an Huminstoffe gebunden mit dem Karstwasser zugeführt werden.

In diesem Licht müssen auch die gemessenen Lösungsdaten, so fern sie nicht Messartefakte sind, diskutiert werden. Einerseits könnte der Belag, nachdem er sich entwickelt hat, das Gestein vor weiterer Anlösung schützen, andererseits könnten die Biofilme bei ihrer heterotrophen Zersetzung CO<sub>2</sub> an der Gesteinsoberfläche freisetzen, das die Lösung erst ermöglicht. Es muss auch berücksichtigt werden, dass die ausgesetzten Tablets frische Gesteinsoberflächen hatten, die abgetragen werden können, während die alten, mit Belägen bedeckten Flächen nicht im gleichen Maß abgetragen werden. Mit anderen Worten, die an den Tablets gemessenen Abtragsraten müssen nicht unbedingt auf die ganze Höhle übertragbar sein.

Diese Diskussion zeigt, dass wir das System Blautopf noch nicht verstehen und dass die mikrobiellen Prozesse offenbar wesentlich für die Erweiterung (oder nicht-Erweiterung) der Höhle zu sein scheinen. Wir können gespannt darauf sein, was die weiteren Untersuchungen zeigen werden.

## Literatur

Bohnert, J., 2002: Ergebnisse der Tauchforschungen der Arbeitsgemeinschaft Blautopf in der Blautopfhöhle (524/34) von 1997 bis 2001. - Mitt. Verb. Dt. Höhlen- u. Karstforsch. 48(1), 10-17.

## Anschrift der Autoren:

Prof. Dr. Stephan Kempe, Inst. für Angewandte Geowissenschaften, TU-Darmstadt, Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt, email kempe@geo.tu-darmstadt.de;

Dr. Martin Ebert, Inst. für Angewandte Geowissenschaften, TU-Darmstadt, Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt;

W. Morlock, Arge Blautopf, Bilfinger Str. 79, 71691 Freiberg.

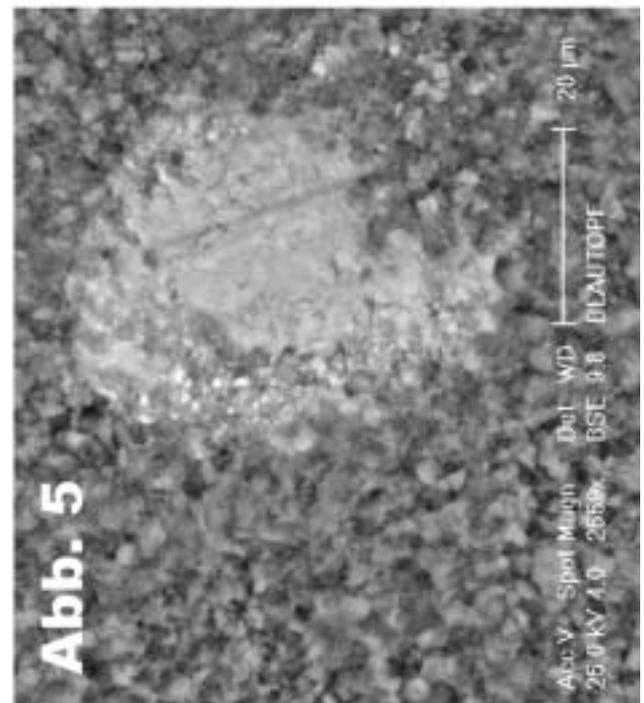
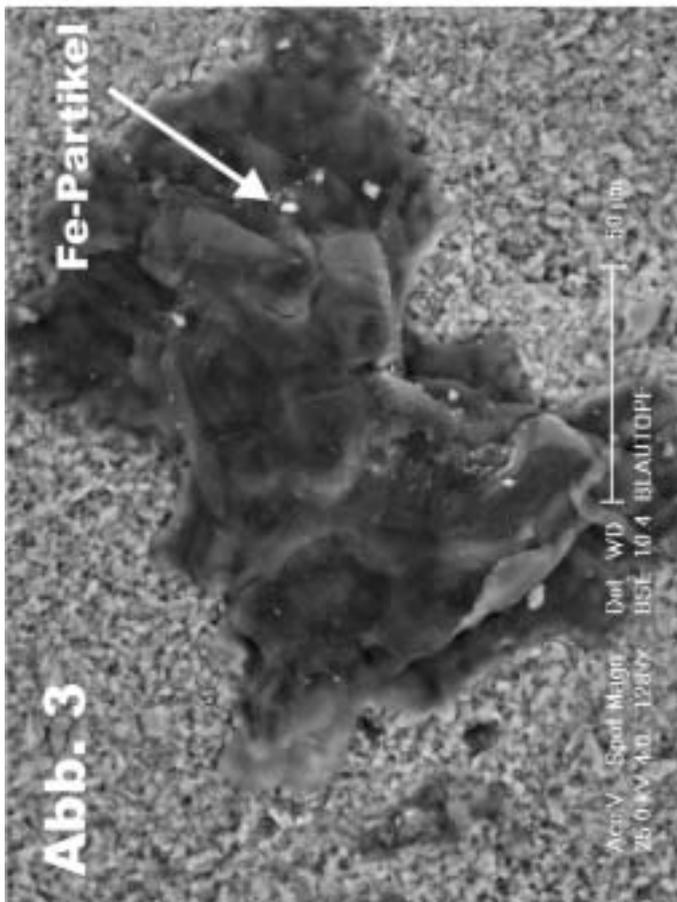
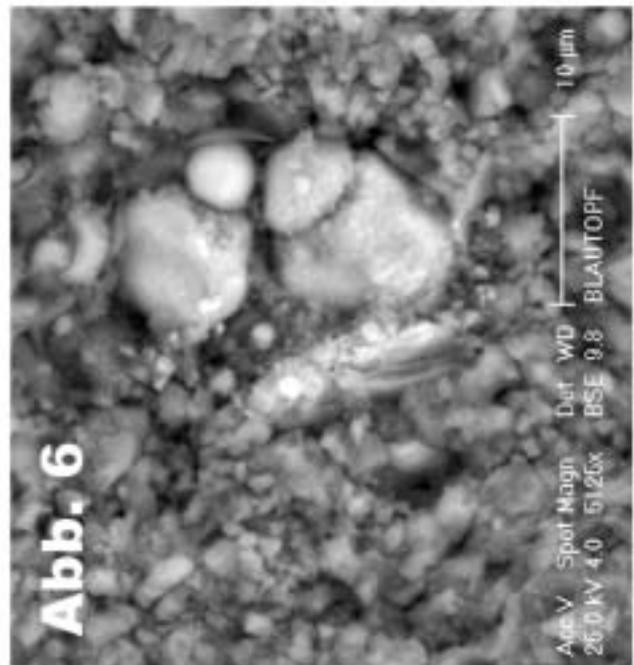
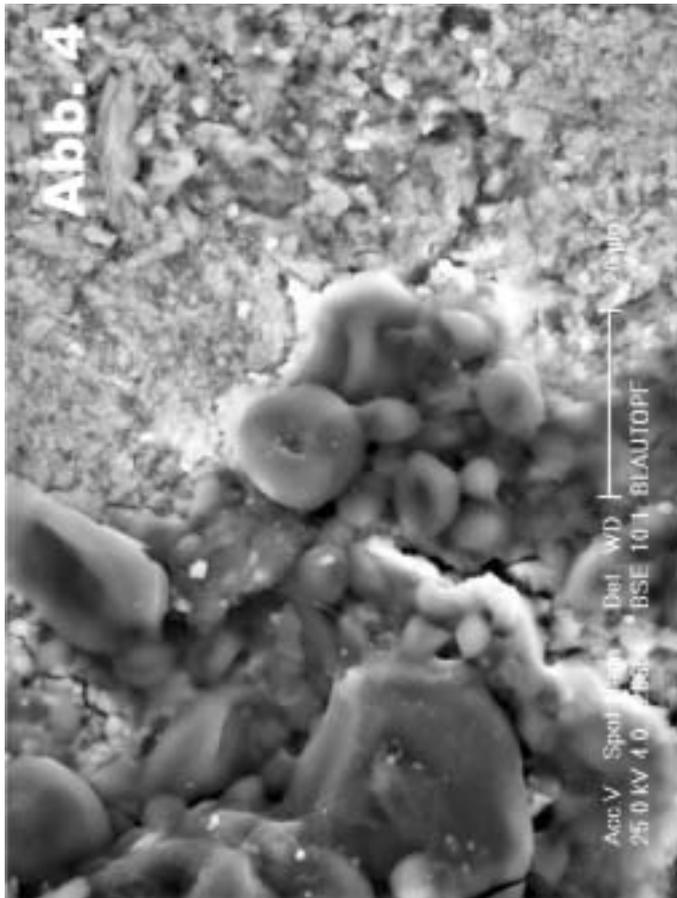


Abb. 3: Geschrumpfter Biofilm mit einzelnen (im BSE Modus hell erscheinenden) anhaftenden Fe-haltigen Partikeln.  
 Abb. 4: Zu Doughnut-artigen Strukturen geschrumpfter Biofilm auf dem Rocktable.  
 Abb. 5: Im BSE Modus heller, eisenhaltiger Fleck, möglicherweise ein beim Sägen zerriebener, verwitterter Pyritframboid.  
 Abb. 6: Eisenoxidgehäufungen im Kalk der Rocktabletooberfläche liegend, die noch erkennen lassen, dass es sich hier um ehemalige Pyritframboide handelt.

Unterseite

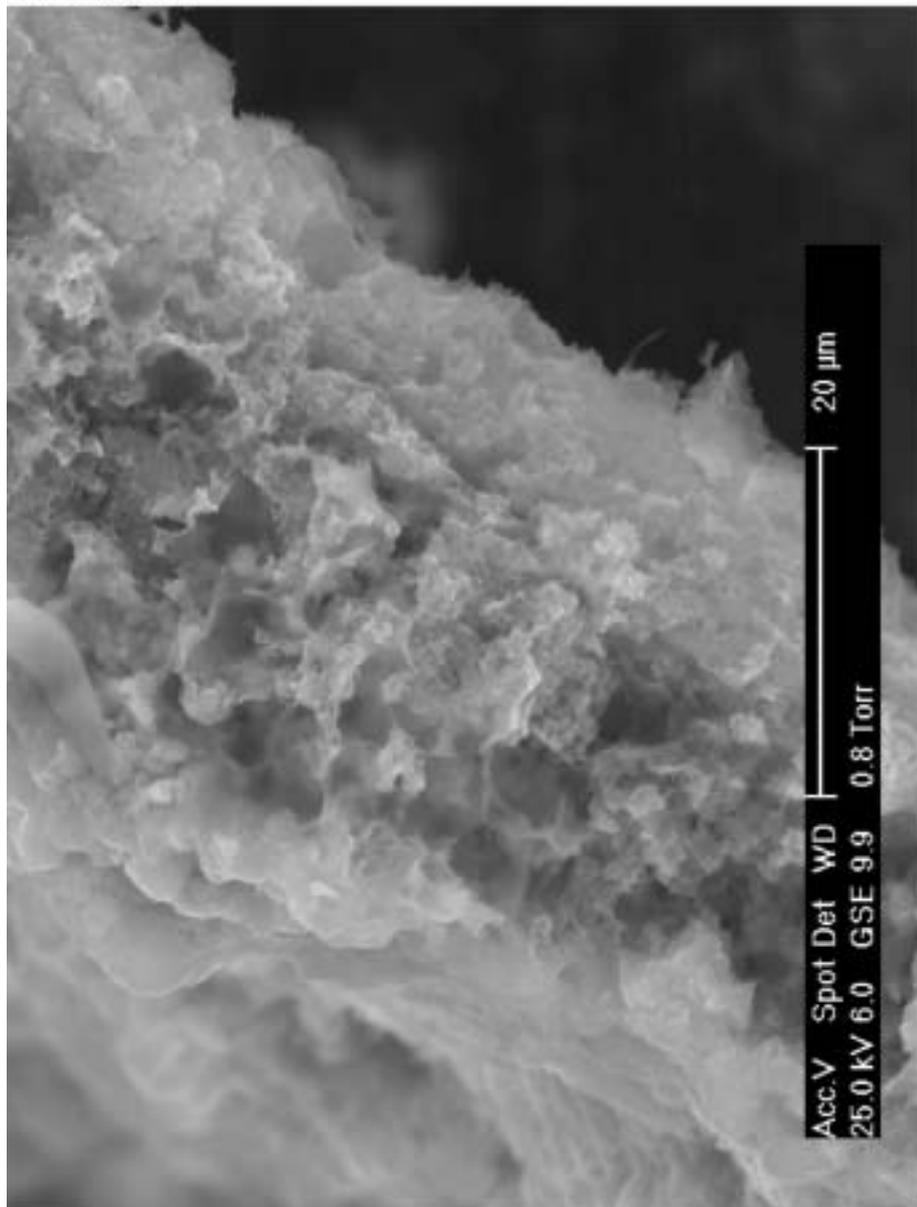
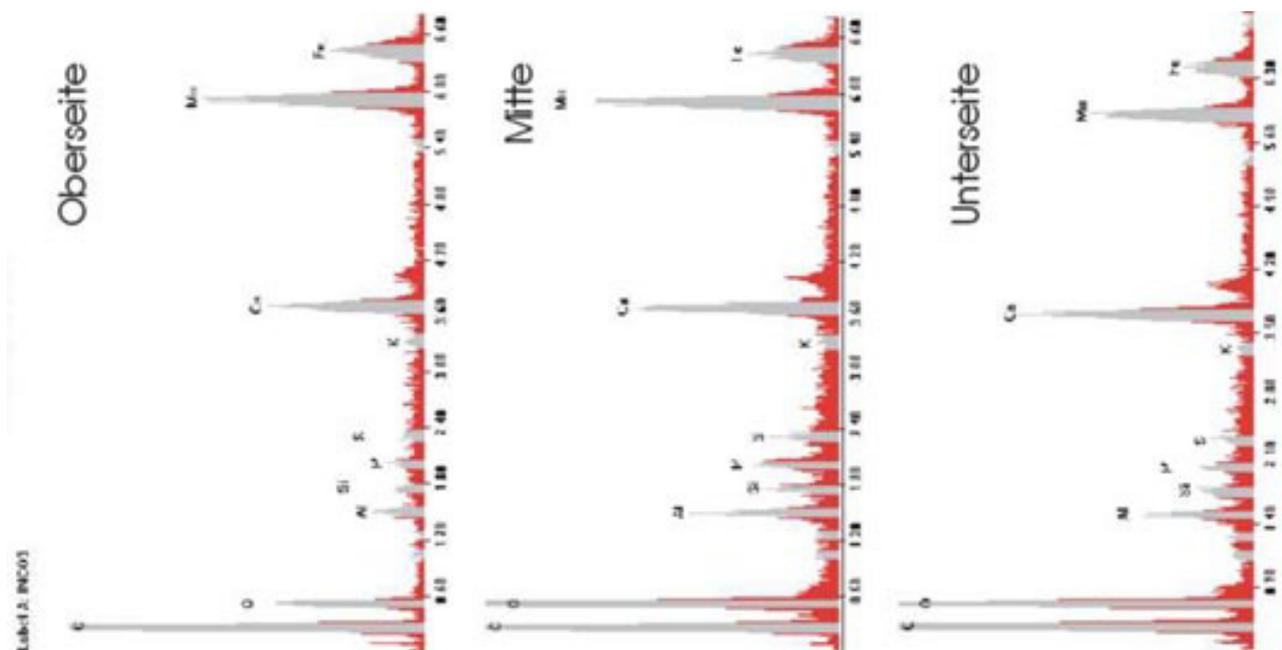


Abb. 8: Blick auf die Bruchfläche des gealterten, 30-50 µm dicken, Belages mit buckeliger Oberfläche und zelligem, schwammigen und hoch porösem Gefüge. Diese Struktur kann auf Zellwände eines bakteriellen Biofilmes gedeutet werden. Nach unten nimmt die Anzahl der Körnchen zu. (Oberseite links, Unterseite rechts).

Oberseite



7: EDAX Spektren des „gereiften“ Belages an einer Probe (Abb. 8) ohne Bedampfung. Alle Spektren zeigen eine sehr ähnliche Zusammensetzung des Belages an seiner Oberseite, in der Mitte und an seiner Unterseite.