

Institut für Geowissenschaften

Rekonstruktion des MIS 3 anhand von Wachstumsphasen  
eines präzise datierten Speläothems aus der Bleißberghöhle

Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science

Stephan Bojack

Matrikelnummer: 2738303

Erstgutachter: Prof. Dr. Denis Scholz

Zweitgutachter: Dr. Dana Riechelmann

Abgabe: 2. Juni 2022

## Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	3
Tabellenverzeichnis .....	4
Kurzfassung .....	5
Einleitung.....	6
Grundlagen .....	8
Bildung von Speläothemen .....	8
Prinzip der Altersbestimmung.....	9
Marines Isotopenstadium 3 .....	11
Lokation.....	13
Klima.....	15
Probenbeschreibung .....	16
Probenaufbereitung .....	17
Datierung der Proben.....	19
Altersauswertung .....	21
StalAge Funktionsweise.....	22
Ergebnisse .....	23
Übersicht über Daten.....	23
Korrektur der Alter .....	27
Alter und Wachstumsphasen innerhalb des Flowstones BB-15 .....	28
Diskussion und Interpretation.....	31
Wachstum während des Marinen Isotopenstadiums 3 .....	32
Wachstum während des Marinen Isotopenstadiums 1 .....	34
Vergleich mit anderen Klimazeitreihen des MIS 3 .....	34
Fazit .....	39
Ausblick .....	40
Danksagung .....	41
Eidesstaatliche Erklärung .....	42
Literaturverzeichnis.....	43

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die Temperaturänderungen des Eisbohrkerns Dome C sind rot und die $\delta^{18}O$ -Werte von NGRIP sind grün. Zusätzlich wurden die Dansgaard-Oeschger-Ereignisse und die Marinen Isotopenstadien eingetragen (Jouzel et al. 2007). ....	6
Abbildung 2: Modell eines Karstsystems mit Wasserfluss und $CO_2$ -Transport (Fairchild et al. 2006)....	8
Abbildung 3: Schematische Darstellung der Zerfallsreihe von $^{238}U$ . Die Halbwertszeiten sind in den Boxen angegeben (Seelmann-Eggebert et al. 1981). ....	9
Abbildung 4: Graphische Darstellung der Verhältnisse von $(^{230}Th/^{238}U)$ zu $(^{234}U/^{238}U)$ . Zusätzlich wurden verschiedene Isochronen dargestellt (Scholz und Hoffmann 2008). ....	11
Abbildung 5: 1: Karte von Nordwest Europa mit den Lokationen von Klimazeitreihen des MIS 3 von der Bunkerhöhle (A) (Weber et al. 2018), Crag Höhle (B) (Fankhauser et al. 2016), Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche (C) (Pons-Branchu et al. 2010), Villars-Höhle (D) (Genty et al. 2003), Hölloch (E) (Moseley et al. 2014), Klee gruben Höhle (F) (Spötl et al. 2006), Maaren der Eifel (G) (Sirocko et al. 2016) und der Bleißberghöhle (H) (Weber et al. 2018).....	13
Abbildung 6: Der Flowstone BB-15 stammt aus einer Kernbohrung aus einem flächigen Wandsinter neben der „Hochzeitstorte“. Diese liegt in der Osthöhle der Bleißberghöhle (BB-15 – Science@Bleißberghöhle 2022). ....	14
Abbildung 7: Flowstone BB-15 mit zugehörigem Maßstab.....	16
Abbildung 8: Das Thorium wurde mit Hilfe der Säulenchemie herausgespült und in den Bechern aufgefangen.....	18
Abbildung 9: Thermo Fisher Scientific Neptune Plus Multicollector ICP-MS.....	19
Abbildung 10: Flowstone BB-15 mit korrigierten Altern und den dazugehörigen DFTs und Fehlern...	26
Abbildung 11: Übersicht über die Probenalter mit Fehlerbalken. Korrigierte Alter sind grün und unkorrigierte Alter sind rot dargestellt. ....	27
Abbildung 12: StalAge Altersmodell von der 1. Wachstumsphase mit einem Alter von $58,638 \pm 0,096$ bis $6,853 \pm 0,012$ ka und einer DFT von 20,8 bis 19,0 cm. Links: Altersmodell mit erweiterten Fehlern, rechts: Altersmodell mit originalen Fehlern.....	28
Abbildung 13: StalAge Altersmodell von der 2. Wachstumsphase mit einem Alter von $37,859 \pm 0,101$ bis $37,274 \pm 0,070$ ka und einer DFT von 18,5 bis 18,0 cm und der 3. Wachstumsphase mit einem Alter von $34,514 \pm 0,129$ ka bei einer DFT von 17,8 cm. Das Altersmodell lässt sich nicht berechnen. ....	29
Abbildung 14: DFT StalAge Altersmodell der 4. Wachstumsphase mit einem Alter von $14,217 \pm 0,040$ bis $6,853 \pm 0,012$ ka und einer DFT von 17,2 bis 0,4 cm. Links: Altersmodell mit erweiterten Fehlern, rechts: Altersmodell mit originalen Fehlern.....	29

Abbildung 15: Gesamtes StalAge-Altersmodell des Flowstone BB-15. Wachstumsphase 1 (gelb), Wachstumsphase 2 (lila), Wachstumsphase 3 (grün) und Wachstumsphase 4 (hellblau). Das Altersmodell ist schwarz und die sind Fehler rot. ....	31
Abbildung 16: 20-Jahresdurchschnitt der $\delta^{18}O$ - und $[Ca^{2+}]$ -Werte von GRIP (rot), GISP2 (grün) und NGRIP (blau) auf der GICC05modelext Zeitskala. Die grauen Balken stehen für die Greenland Interstadials (GI) (Rasmussen et al. 2014).....	32
Abbildung 17: (auf Seite 35) Vergleich mit anderen Klimazeitreihen des MIS 3. NGRIP (hellblau) (Seierstad et al. 2014; Rasmussen et al. 2014), Greenland Interstadials mit schwarzen Strichen (Rasmussen et al. 2014), Bunkerhöhle (braun) (Weber et al. 2018), Crag Höhle (lila) (Fankhauser et al. 2016), Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche (rot) (Pons-Branchu et al. 2010), Villars-Höhle (grün) (Genty et al. 2010), Hölloch (gelb) (Moseley et al. 2014), Klee gruben Höhle (dunkelblau) (Spötl et al. 2006) und der Bleißberghöhle (orange). Alle Alter sind mit den $2\sigma$ -Fehlerbalken angegeben. ....	36
Abbildung 18: Wachstumsraten der Stalagmiten Vil-stm27 (blau), Vil-stm9 (rot) und Vil-stm14 (braun) aus der Villars-Höhle mit $2\sigma$ -Fehlerbalken (Genty et al. 2010).....	37

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Konzentrationen von $^{238}U$ und $^{232}Th$ mit $2\sigma$ -Fehler sowie die entsprechenden Sample-IDs und DFTs des Flowstones BB-15.....	23
Tabelle 2: Korrigierte Aktivitätsverhältnisse von ( $^{234}U/^{238}U$ ), ( $^{230}Th/^{238}U$ ) und ( $^{234}U/^{238}U$ ) initial mit $2\sigma$ -Fehler sowie die entsprechenden Sample-IDs und DFTs des Flowstones BB-15. ....	24
Tabelle 3: Unkorrigierte und korrigierte Alter mit $2\sigma$ -Fehler sowie die entsprechenden Sample-IDs, DFTs und die zugeordneten Marinen Isotopenstadien (MIS) des Flowstones BB-15. ....	25
Tabelle 4: Die Wachstumsraten wurden für die Wachstumsphasen 1,2 und 4 von den gemessenen U/Th-Altern und aus dem StalAge-Altersmodell berechnet. ....	30

## Kurzfassung

Das Marine Isotopenstadium 3 (MIS 3) ist ein Interglazial, das von 60 bis 25 ka stattfand. Das MIS 3 ist für ein Interglazial relativ kalt gewesen. Somit sind Speläotheme aus dem MIS 3 in Mitteleuropa sehr selten, da es im MIS 3 für das Wachstum von Speläothemen meistens zu kalt und trocken war.

In dieser Arbeit wurde das Alter des Flowstones BB-15 aus der Bleißberghöhle, welche in Thüringen liegt, mit Hilfe der Uran-Thorium-Datierung bestimmt. Dazu wurden erst Proben aus dem Flowstone gebohrt und anschließend wurde mit Hilfe einer Säulenchemie das Uran von Thorium getrennt. Danach wurden im Massenspektrometer die jeweiligen Konzentrationen der Uran- und Thorium-Isotope bestimmt und daraus die Alter berechnet. Anschließend wurde basierend auf den errechneten Altern ein Altersmodell mit Hilfe von StalAge erstellt.

Der Flowstone BB-15 hat ein Alter von  $58,638 \pm 0,096$  bis  $6,853 \pm 0,012$  ka und zeigt damit auch Wachstumsphasen während des MIS 3 auf. Im MIS 2 ist er nicht gewachsen. Er ist jedoch noch bis in das MIS 1 gewachsen, welches auch noch die jüngere Dryas und das Holozän umfasst.

Mit den Altersdaten, dem Altersmodell und dem Erkennen von Hiaten (Wachstumsstopps) wurden nun die Wachstumsphasen des Flowstones BB-15 bestimmt. Diese wurden dann mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Eisbohrkerns NGRIP verglichen und somit den Greenland Interstadials (GI) zugeordnet. GI werden auch als Dansgaard-Oeschger-Ereignisse (DO-Ereignisse) bezeichnet und sind abrupte Änderungen von kaltem, stadialem Klima zu mildem, interstadialem Klima. Damit konnte gezeigt werden, dass der Flowstone BB-15 überwiegend in den warmen und feuchten Phasen des MIS 3 gewachsen ist. Außerdem wurden die Wachstumsphasen des Flowstones BB-15 auch noch mit Wachstumsphasen anderer Speläotheme im MIS 3 aus anderen Höhlen in Europa verglichen.

## Einleitung

Speläotheme (Tropfsteine) eignen sich neben klassischen Klimaarchiven wie zum Beispiel Eisbohrkernen, Baumringen (Dendrochronologie) und Sedimentkernen besonders gut für die Erforschung des Klimas, da es sie in fast allen kontinentalen Bereichen auf der Welt gibt und sie durch ihre geschützte Lage wenig durch äußere Einflüsse gestört werden. Sie haben den Vorteil, dass sie absolut datiert werden können und man Proxys, wie zum Beispiel  $\delta^{18}\text{O}$  oder  $\delta^{13}\text{C}$ , direkt messen kann (Richards und Dorale 2003). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind ein Proxy für die Temperatur (Siddall et al. 2008) und die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind ein Proxy für die Vegetation (Genty et al. 2010).

Mit diesen Daten lassen sich Rückschlüsse auf das Klima ziehen, da Speläotheme hauptsächlich bei warmem und feuchtem Klima wachsen, da bei diesem Klima mehr  $\text{CO}_2$  produziert wird und die Höhle auch mit ausreichend Tropfwasser gespeist wird (Baker et al. 1993; Dörr und Münnich 1986).

Das Marine Isotopenstadium 3 (MIS 3) war von 60 bis 25 ka BP (Siddall et al. 2008). Die Marinen Isotopenstadien definieren sich nach Änderungen in den Sauerstoffisotopen in marinen Sedimentkernen. Die Hochpunkte stehen dabei für Interglaziale, also die Warmphasen, und die Tiefpunkte stehen für Glaziale, also Eiszeiten. Bei dem MIS 3 handelt es sich um ein Interglazial, welches jedoch relativ kalt war (Siddall et al. 2008).

Die warmen und feuchten Phasen lassen sich mit hohen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Eisbohrkerns NGRIP in Verbindung bringen und somit den Greenland Interstadials (GI) zuordnen. GI werden auch als Dansgaard-Oeschger-Ereignisse (DO-Ereignisse) bezeichnet und sind abrupte Änderungen von kaltem, stadialem Klima zu mildem, interstadialem Klima (van Meerbeeck et al. 2009; Rasmussen et al. 2014).

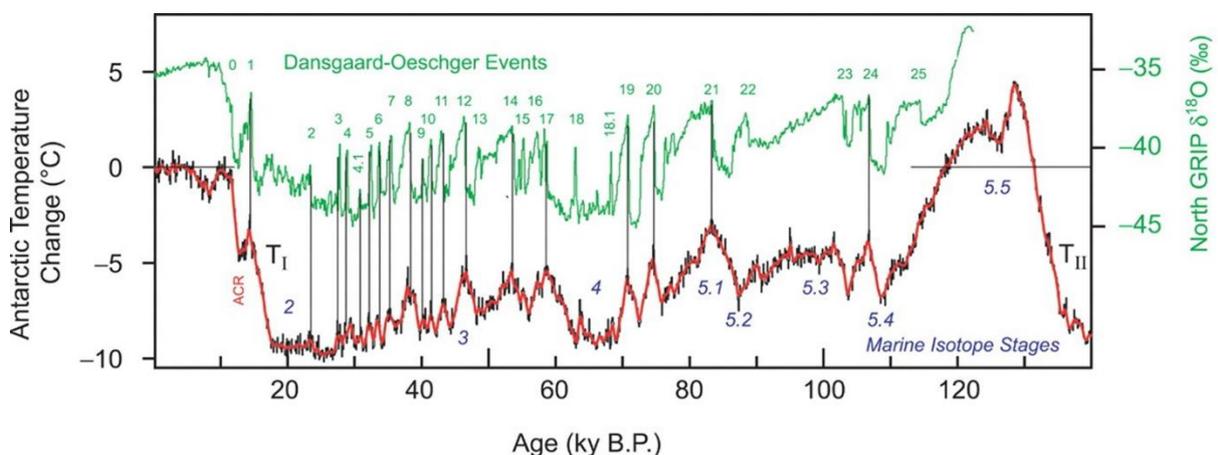


Abbildung 1: Die Temperaturänderungen des Eisbohrkerns Dome C sind rot und die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von NGRIP sind grün. Zusätzlich wurden die Dansgaard-Oeschger-Ereignisse und die Marinen Isotopenstadien eingetragen (Jouzel et al. 2007).

Der Flowstone BB-15 aus der Bleißberghöhle hat einen Altersbereich von  $58,638 \pm 0,096$  bis  $6,853 \pm 0,012$  ka und liegt damit im Altersbereich des MIS 3 und ist auch nach dem MIS 3 in Phasen bis in das Holozän gewachsen. Somit eignet sich dieser Flowstone sehr gut zur Erforschung des Klimas im MIS 3, auf welches sich diese Arbeit bezieht. Speläotheme aus dem MIS 3 in Mitteleuropa sind selten, da es dort für ein gutes Wachstum zu kalt und trocken war. Es gibt jedoch noch andere Speläotheme in Mitteleuropa, welche im MIS 3 wachsen konnten, wie zum Beispiel Speläotheme aus der Bunkerhöhle, welche sich wie die Bleißberghöhle auch in Deutschland befindet (Weber et al. 2018). Es gibt auch noch Speläotheme aus der Crag Höhle in Südwest Irland (Fankhauser et al. 2016), Speläotheme aus der Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche im Nordosten Frankreichs (Pons-Branchu et al. 2010), Speläotheme aus der Villars-Höhle im Südwesten Frankreichs (Genty et al. 2010), Speläotheme aus dem Hölloch in der Schweiz (Moseley et al. 2014) und Speläotheme aus der Kleegruben Höhle in den österreichischen Alpen (Spötl et al. 2006). Diese lassen sich auch gut miteinander vergleichen.

Die Uran-Thorium-Datierung ist eine absolute Datierungsmethode, welche auf dem radioaktiven Zerfall von  $^{238}\text{U}$  zu  $^{234}\text{U}$  und zu  $^{230}\text{Th}$  basiert. Dies gelingt, da ausschließlich Uran wasserlöslich ist und somit kein Thorium ins Tropfwasser gelangt und man bei der Messung weiß, dass das Thorium nur aus dem radioaktiven Zerfall stammt. Fehler hierbei können jedoch bei der Detrituskorrektur mit Hilfe von  $^{232}\text{Th}$  korrigiert werden (Scholz und Hoffmann 2008).

Die nachfolgende Arbeit beschäftigt sich mit der Altersbestimmung eines Speläothems aus der Bleißberghöhle, welche man beim Tunnelbau durch den Bleißberg in Thüringen für den Neubau der ICE-Strecke zwischen Nürnberg und Erfurt entdeckt hat (Benedikt et al. 2009; Breitenbach et al. 2019).

Der in dieser Arbeit zu datierende Flowstone BB-15 wurde bereits mit TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry) vordatiert (Sierralta et al. 2015). Diese Datierungen waren jedoch noch nicht präzise genug. Deshalb wurde der Flowstone nochmal um einiges präziser mit Hilfe eines MC-ICP-MS (Multicollector - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) datiert.

## Grundlagen

Speläotheme sind sehr gut erhaltene Archive für das vergangene Klima, die Vegetation, die Hydrologie, den Meeresspiegel, die Nuklidmigration, die Interaktionen zwischen Wasser und Gesteinen, die Entwicklung von Landschaften, die Tektonik und menschliche Aktionen. Speläotheme lassen sich in fast allen kontinentalen Bereichen finden und lassen sich präzise mit Uran-Thorium-Messungen datieren (Richards und Dorale 2003).

### Bildung von Speläothemen

Speläotheme entstehen in sogenannten Karstgebieten. Wenn Regenwasser versickert und mit dem  $\text{CO}_2$  reagiert, dann entsteht Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ ). Das  $\text{CO}_2$ , welches im Boden vorhanden ist, wird durch mikrobielle Zersetzung von organischem Material und Wurzelatmung produziert (Baker et al. 1993; Dörr und Münnich 1986). Die Kohlensäure löst nun aus dem Muttergestein das Calciumcarbonat. Wenn sehr viel  $\text{CaCO}_3$  aufgelöst wird, dann entstehen dort Höhlen. Aus dem Calciumcarbonat und der Kohlensäure entstehen nun  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und Hydrogencarbonat-Ionen ( $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ ). Diese Lösung versickert nun weiter (Fairchild et al. 2006). Wenn die Lösung nun auf eine Höhle trifft, dann gast  $\text{CO}_2$  aus. Dies geschieht, weil dort ein viel niedrigerer  $\text{CO}_2$ -Druck herrscht. Außerdem fällt das  $\text{CaCO}_3$  wieder aus und bildet damit Speläotheme ( $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) (Fairchild und Baker 2012).

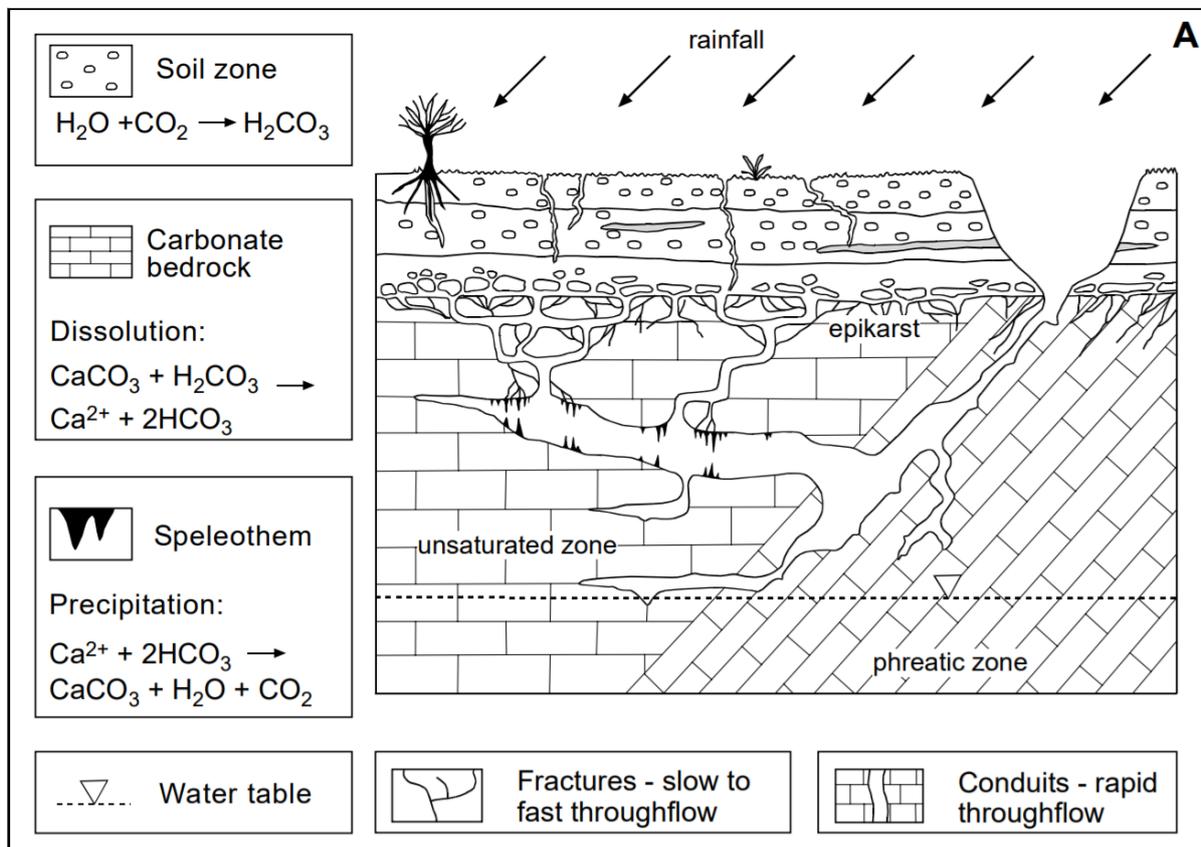


Abbildung 2: Modell eines Karstsystems mit Wasserfluss und  $\text{CO}_2$ -Transport (Fairchild et al. 2006).

Die drei bekanntesten Arten von Speläothemen sind Stalaktiten, Stalagmiten und Flowstones. Stalaktiten wachsen von der Decke der Höhle durch das Tropfwasser von oben nach unten. Stalagmiten wachsen genau andersherum. Sie wachsen vom Höhlenboden mit Hilfe des Tropfwassers nach oben. Flowstones wachsen am Boden oder an Wänden. Das Tropfwasser, welches zur Bildung der Flowstones benötigt wird, kommt von dünnen Wasserflüssen. Stalagmiten und Flowstones eignen sich gut für die Altersdatierung, Stalaktiten jedoch nicht, weil sie durch ihr Wachstum nicht so eindeutige Lagen ausbilden (Fairchild et al. 2006).

### Prinzip der Altersbestimmung

Die Uran-Thorium-Datierung ist eine absolute Datierungsmethode, welche auf dem radioaktiven Zerfall von  $^{238}\text{U}$  zu  $^{234}\text{U}$  und zu  $^{230}\text{Th}$  basiert (Scholz und Hoffmann 2008).

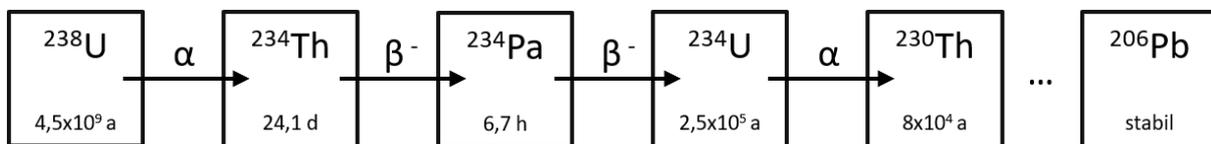


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Zerfallsreihe von  $^{238}\text{U}$ . Die Halbwertszeiten sind in den Boxen angegeben (Seelmann-Eggebert et al. 1981).

Die Halbwertszeiten der Mutternuklide  $^{235}\text{U}$  ( $7,0381 \times 10^8$  a),  $^{238}\text{U}$  ( $4,4683 \times 10^9$  a) (Jaffey et al. 1971) und  $^{232}\text{Th}$  ( $1,4 \times 10^{10}$  a) (Holden 1990) sind wesentlich länger als die der Tochternuklide. Wenn das Material ungestört ist, dann stellt sich nach einigen Millionen Jahren ein säkulares Gleichgewicht ein. Dies bedeutet, dass sich die Aktivität des Tochternuklids der Aktivität des Mutternuklids annähert. Dies geschieht, weil immer nur so viele Kerne vom Tochternuklid zerfallen können, wie vom Mutternuklid nachgeliefert werden. Natürliche Prozesse können jedoch dieses Gleichgewicht stören. Die Uran-Thorium-Datierung funktioniert auch nach diesem Prinzip. Eine Störung des Gleichgewichts in der  $^{238}\text{U}$ -Kette kann entweder durch Fraktionierung zwischen Uran und Thorium oder zwischen  $^{234}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  entstehen. Uran und Thorium verhalten sich nämlich geochemisch anders. Uran kommt in der Natur hauptsächlich in den Oxidationsstufen  $\text{U}^{4+}$  und  $\text{U}^{6+}$  vor.  $\text{U}^{6+}$  ist als  $(\text{UO}_2)^{2+}$  wasserlöslich.  $\text{U}^{4+}$  ist jedoch nicht wasserlöslich. Thorium, welches die Oxidationsstufe IV besitzt, ist auch nicht wasserlöslich. Dies führt dazu, dass im Idealfall nur Uran in Speläotheme eingebaut wird und kein initiales Thorium vorhanden ist. Thorium kann jedoch in Mineralien transportiert werden oder sich an Partikel haften. Dieser Fehler kann jedoch bei der Detrituskorrektur mit Hilfe von  $^{232}\text{Th}$  korrigiert werden, da es nicht in der Zerfallsreihe von  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}$  vorkommt und somit als Detritusanzeiger dient (Scholz und Hoffmann 2008). Fraktionierung zwischen  $^{234}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  kann durch den Alpha-Rückstoß-Effekt entstehen. Die Alphateilchen (Heliumkerne) bewegen entweder das Tochternuklid durch den Rückstoß oder die Alphateilchen können auf ihrer Flugbahn teilweise das Kristallgitter zerstören. Daher ist das Tochternuklid beweglicher als das Mutternuklid und ist zum Beispiel im Grund- oder Flusswasser

angereichert (Scholz und Hoffmann 2008; Bourdon 2003). Über die Isotopenverhältnisse lassen sich nun die Alter bestimmen. Dazu müssen jedoch einige Bedingungen erfüllt sein. Es darf kein initiales Thorium in den Speläothem eingebaut werden und das System darf danach nicht mehr gestört werden und muss geschlossen bleiben. Außerdem lassen sich nur Alter bis ca. 600 ka bestimmen, da bei höheren Altern die Konzentrationen von  $^{234}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  bereits durch den radioaktiven Zerfall so niedrig sind, dass sie nicht mehr nachweisbar wären. Bei Proben mit einem sehr hohen Verhältnis von  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{init.}}$  wären allerdings auch höhere Alter möglich.

Radioaktiver Zerfall lässt sich allgemein mit folgender Gleichung beschreiben:

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1)$$

Die Aktivität A gibt an, wie viele Atome N pro Zeiteinheit t zerfallen, dies entspricht auch der negativen Zerfallskonstante  $\lambda$  multipliziert mit der Teilchenanzahl N. Die Zerfallskonstante  $\lambda$  lässt sich über die Halbwertszeit  $T_{1/2}$  mit folgender Formel definieren:

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}} \quad (2)$$

Die Entwicklung der beiden Aktivitätsverhältnisse von  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  lassen sich mit den folgenden beiden Gleichungen beschreiben:

$$\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)(t) = \left(\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)_{\text{init.}} - 1\right)e^{-\lambda_{234}t} + 1 \quad (3)$$

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right)(t) = (1 - e^{-\lambda_{230}t}) + \left(\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}}\right)(t) - 1\right)\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}(1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (4)$$

Das Verhältnis  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{init.}}$  gibt hierbei das initiale  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis an (Scholz und Hoffmann 2008).  $\lambda_{230}$  ( $9,158 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ ) gibt hierbei die Zerfallskonstante von  $^{230}\text{Th}$  an und  $\lambda_{234}$  ( $2,8262 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ ) gibt die von  $^{234}\text{U}$  an (Cheng et al. 2000). Mit Gleichung (3) lässt sich aus dem aktuellen und dem initialen  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis das Alter t bestimmen. Da das initiale  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis jedoch nicht bekannt ist, reicht diese Gleichung (3) nicht aus, um das Alter zu bestimmen. In Gleichung (4) wird das initiale  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis jedoch nicht benötigt. Es wird nur das aktuelle  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ - und  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis benötigt. Die Gleichung (4) lässt sich jedoch nicht algebraisch lösen und muss deshalb numerisch oder graphisch gelöst werden. Um die zeitliche Entwicklung darzustellen, wird in einem Graphen das  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ - gegen das  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis dargestellt.

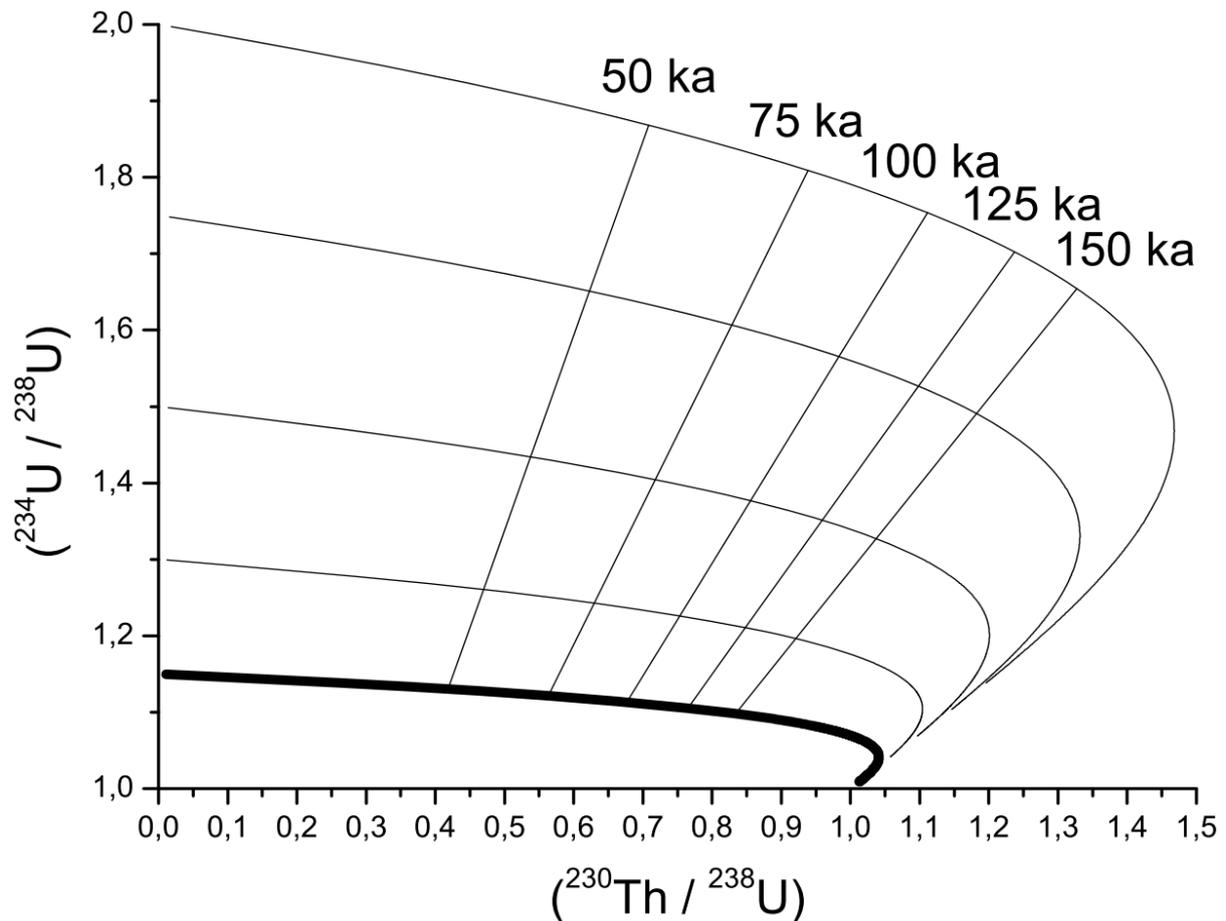


Abbildung 4: Graphische Darstellung der Verhältnisse von  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$  zu  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ . Zusätzlich wurden verschiedene Isochronen dargestellt (Scholz und Hoffmann 2008).

In diesem Graphen (Abbildung 4) wird immer mit einem  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis von 0 angefangen, aber mit verschiedenen  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ -Verhältnissen. Die fettgedruckte Kurve entspricht einem initialen  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ -Verhältnis von 1,15. Dies ist der Wert für Meerwasser und wird auch *seawater evolution curve* genannt. Alle Kurven konvergieren gegen das säkulare Gleichgewicht (Scholz und Hoffmann 2008).

### Marines Isotopenstadium 3

Das Marine Isotopenstadium 3 (MIS 3) war von 60 bis 25 ka BP (Siddall et al. 2008). Das MIS 3 definiert sich nach Änderungen in den Sauerstoffisotopen in marinen Sedimentkernen. Diese Änderungen sind zyklisch und werden Milanković-Zyklen genannt. Besonders niedrige Werte bei den Sauerstoffisotopen in der Tiefsee, welche als  $\delta^{18}\text{O}$  gemessen werden, bedeuten ein reduziertes Eisvolumen und damit auch einen höheren Meeresspiegel. Dies kann auch als Temperaturproxy verwendet werden, da bei diesen Bedingungen auch eine höhere Temperatur herrscht. Bei niedrigeren Temperaturen ist mehr Eisvolumen vorhanden und somit auch ein niedrigerer Meeresspiegel und hohe Werte bei den Sauerstoffisotopen (Siddall et al. 2008). Die Abhängigkeit zwischen dem Eisvolumen und den

Sauerstoffisotopenwerten kommt dadurch zustande, dass bevorzugt leichte Isotope ( $^{16}\text{O}$ ) und weniger schwere Isotope ( $^{18}\text{O}$ ) in das Eis eingebaut werden. Dies liegt daran, dass bevorzugt leichte Isotope verdampfen und schwere Isotope wieder ausregnen. Wenn kontinuierlich schwerere Isotope ausregnen, dann kann von einem Rayleigh-Prozess gesprochen werden (Ray und Ramesh 2000). Somit hat der Regen an den Polen eine leichtere Isotopenzusammensetzung und damit bleibt bei einer großen Menge Eis auch mehr von dem schwereren  $^{18}\text{O}$  im Ozean zurück und der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert steigt dort. Die marinen Isotopenstadien werden nach Hoch- und Tiefpunkten nummeriert. Dabei werden den Hochpunkten ungerade und den Tiefpunkten gerade Zahlen zugeordnet. Die Hochpunkte stehen für Interglaziale, also die Warmphasen, und die Tiefpunkte stehen für Glaziale, also Eiszeiten (Siddall et al. 2008). Die Milanković-Zyklen setzen sich aus Neigung (Obliquity) und Präzession der Erdachse und Exzentrizität der Erdumlaufbahn zusammen (Imbrie et al. 1984). Die Exzentrizität hat Zyklen mit einer Dauer von 400, 125 und 95 ka, die Neigung der Erdachse hat einen Zyklus von 41 ka und die Präzession hat Zyklen von 24, 22 und 19 ka. Das MIS 3 müsste demnach ein Interglazial sein, aber bildet bei dieser Regel eine Ausnahme (Siddall et al. 2008). Daher wurde angenommen, dass das MIS 3 zu kalt und trocken für das Wachstum von Speläothemen nördlich der Alpen in Zentraleuropa war und das Wachstum der Speläotheme auf Höhlen begrenzt war, welche unter temperierten Alpengletschern oder nah am atlantischen Ozean lagen. Es wurden jedoch unter anderem in der Bunkerhöhle, welche auch in Deutschland liegt ([Abbildung 5](#)) und in der Bleißberghöhle Speläotheme gefunden, welche im MIS 3 gewachsen sind (Weber et al. 2018). Eisbohrkerne aus Grönland haben gezeigt, dass es immer wieder abrupte Phasen von Erwärmungen, gefolgt von langsamen Abkühlungen, gibt. Diese werden als Dansgaard-Oeschger-Ereignisse (DO-Ereignisse) bezeichnet. DO-Ereignisse sind abrupte Änderungen von kaltem, stadialem Klima zu mildem, interstadialem Klima (van Meerbeek et al. 2009). Diese Stadiale und Interstadiale werden auch als Greenland Stadials (GS) und Greenland Interstadials (GI) bezeichnet (Rasmussen et al. 2014). Diese entstehen durch Änderungen in der atlantischen thermohalinen Zirkulation. Temperaturrekonstruktionen in Grönland haben gezeigt, dass sich die durchschnittliche Jahrestemperatur der Luft an der Oberfläche um bis zu  $15^\circ\text{C}$  in ein paar Jahrzehnten erhöht hat (van Meerbeek et al. 2009). DO-Ereignisse erscheinen häufig als Ansammlung von sogenannten Bond-Zyklen, das bedeutet, es kommen zuerst bis zu vier längere Warmphasen und danach bis zu drei kürzere Warmphasen. Diese Warmphasen werden immer wieder von Kaltphasen unterbrochen. Die Bond-Zyklen enden mit einer langen Kaltphase, welche auch Heinrich-Ereignis genannt wird (Siddall et al. 2008).

## Lokation

Der Bleißberg tunnel, welcher 8341 m lang ist, gehört zur Hochgeschwindigkeitsstrecke der Deutschen Bahn zwischen Nürnberg und Erfurt. Der südliche Abschnitt besteht hauptsächlich aus verkarsteten Muschelkalkbänken, welche sich über eine Länge von 430 m erstrecken. Die Deckschicht über dem Tunnel ist 6 bis 70 m hoch (Benedikt et al. 2009). Die Bleißberghöhle wurde 2008 beim Bau dieses Tunnels entdeckt. Die Höhle wurde bei Sprengarbeiten, welche ca. 240 m vom südlichen Portal des Bleißbergtunnels entfernt waren, freigelegt (Breitenbach et al. 2019). Dass es sich um eine Höhle handelt, wurde entdeckt, weil die nach der Sprengung aufgetauchten Hohlräume mit Beton verfüllt werden sollten, dies aber nicht gelang, da der Beton in tiefere Hohlräume der Höhle versackte. Daraufhin wurden die Forscher des Thüringer Höhlenvereins informiert. Erste Untersuchungen ergaben, dass sich dort eine Höhle befindet (projekt | Thüringer Höhlenverein e.V 2022). Die Bleißberghöhle liegt am südlichen Rand des Thüringer Schiefergebirges und ist etwa 7 km von der Stadt Eisfeld entfernt. Sie ist NW-SW orientiert und hat die Koordinaten  $50^{\circ}25'28''$  N,  $11^{\circ}01'13''$  E und liegt auf einer Höhe von 500 m.

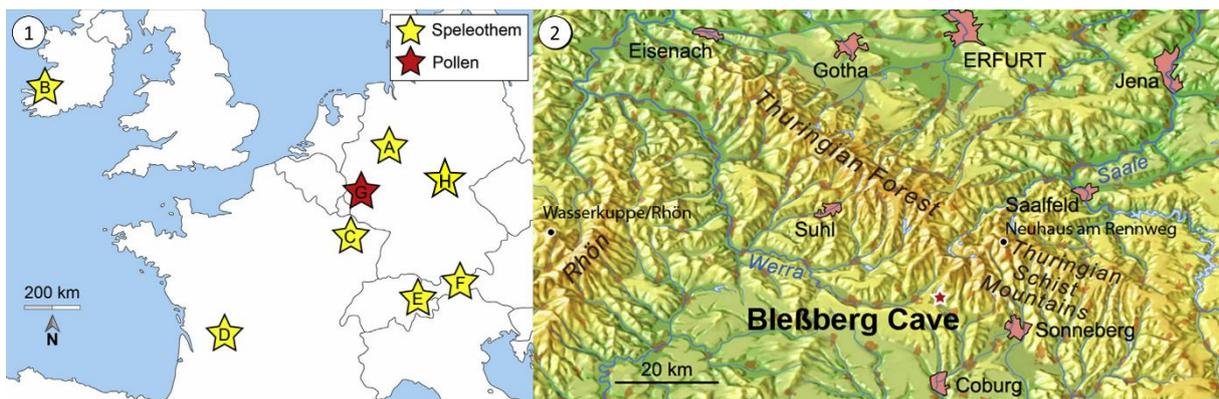


Abbildung 5: 1: Karte von Nordwest Europa mit den Lokationen von Klimazeitreihen des MIS 3 von der Bunkerhöhle (A) (Weber et al. 2018), Crag Höhle (B) (Fankhauser et al. 2016), Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche (C) (Pons-Branchu et al. 2010), Villars-Höhle (D) (Genty et al. 2003), Hölloch (E) (Moseley et al. 2014), Kleegruben Höhle (F) (Spötl et al. 2006), Maaren der Eifel (G) (Sirocko et al. 2016) und der Bleißberghöhle (H) (Weber et al. 2018).

2: Lokation der Bleißberghöhle in Deutschland (Breitenbach et al. 2019).

Die Höhle besitzt keinen natürlichen Eingang, weshalb sie auch gut vor Störungen durch Menschen und Tiere geschützt war. Die Atmosphäre in der Höhle ist zwar relativ stabil, aber kann durch einen kleinen Bach und durch den Luftstrom, welcher beim Öffnen der Höhle entstanden ist, beeinflusst werden. Man kann jedoch nicht mehr nachvollziehen, wie das Klima des Höhlensystems bei der Bildung der Speleotheme war, da es sich durch den Beton komplett verändert hat und teilweise zerstört wurde. Die Bleißberghöhle hat sich aus mergeligem Kalkstein entwickelt, welcher aus der Trias stammt. Der Kalkstein ist parallel zur fränkischen Linie orientiert, welche eine variskische, NW-SO-orientierte, tiefgreifende Aufschiebung ist. Der Kalkstein, welcher über der Höhle liegt, ist 12 bis 50 m hoch und hat einen dünnen Boden. Dieser kann als Leptosol klassifiziert werden und wurde für die

Landwirtschaft verändert. Deshalb wächst dort auch hauptsächlich Weizen und Unkraut. Weiter bergauf finden sich dort mehr Laub- und Nadelwälder (Breitenbach et al. 2019).

Die Bleißberghöhle hat eine Gesamtlänge von ca. 1200 m und besitzt mehrere hundert Meter Gänge, welche eine Breite von 2 bis 5 m und eine Höhe von 20 m haben. In vielen Bereichen der Höhle gibt es Tropfsteine. Durch die Arbeiten im Tunnel und das Verfüllen mit Beton wurde der Bach in der Höhle zu einem 75 m langen See angestaut. Die Höhle wurde durch den Tunnel in einen westlichen und in einen östlichen Teil geteilt. Der östliche Teil, welcher erst einige Tage später gefunden wurde, weist zwar kleinere Räume als der westliche Teil auf, ist aber noch intensiver versintert und besitzt Gangpassagen, welche komplett mit Sinter bedeckt sind, und auch Stellen, welche durch Sinterwälle und -gardinen sehr stark verengt sind. Der Ostteil der Höhle wurde allerdings Ende 2008 durch einen Betonriegel verschlossen und ist seitdem nicht mehr zugänglich. Bevor der Höhlenteil jedoch endgültig verschlossen wurde, wurden noch einige Tropfsteine zu wissenschaftlichen Zwecken und für Ausstellungen geborgen. Der hier datierte Flowstone BB-15 stammt auch aus diesem Teil der Höhle.



Abbildung 6: Der Flowstone BB-15 stammt aus einer Kernbohrung aus einem flächigen Wandsinter neben der „Hochzeitstorte“. Diese liegt in der Osthöhle der Bleißberghöhle (BB-15 – Science@Bleißberghöhle 2022).

Im Januar 2009 wurde der westliche Teil der Höhle erneut für zehn Tage vom Thüringer Höhlenverein (THV) untersucht, aber Ende Januar 2009 wurde auch dieser Teil der Höhle mit Beton verschlossen. Bei diesen Untersuchungen wurde der bekannte Teil der Höhle vermessen, fotografiert und es wurden dort auch Filmaufnahmen gemacht. Es gab außerdem einen Tracerversuch, welcher die hydraulischen Verbindungen im Anstrom der Höhle klären sollte. Es wurden zudem auch biospeläologische Untersuchungen durchgeführt. Bei den Untersuchungen wurden in der Höhle auch neue Teile entdeckt, welche nur durch eine enge Passage erreicht werden konnten und Galerien mit Sinterschmuck enthielten. Im Frühjahr 2012 wurde durch den THV jedoch wieder ein Zugang zu der Höhle geschaffen, aber ausschließlich zu wissenschaftlichen Zwecken. Aktuelle Projekte sind dort zum Beispiel Untersuchung des karsthydrologischen Regimes, Erforschung des Paläoklimas, die Weiterführung der Erforschung der Raumdimensionen, mikrobiologische Untersuchungen und Untersuchungen zu biogenen Speläothemen (projekt | Thüringer Höhlenverein e.V 2022).

## Klima

Das Klima in der Region um die Bleißberghöhle kann nach der Köppen Klassifikation als Cfb-Klimat bezeichnet werden. Es bedeutet ein warmtemperiertes Klima ohne Trockenzeiten mit warmen Sommern. Außerdem liegt das Gebiet relativ nah an der Grenze zum Dfb-Klimat, welches winterfeuchtkaltes Klima mit warmen Sommern hat (Kottek et al. 2006). Das Dfb-Klimat wird vom Sibirienhoch beeinflusst und bringt somit kalte und trockene Luftmassen zur Bleißberghöhle. Die nächste Wetterstation befindet sich am Neuhaus am Rennweg, welche ca. 12 km nordöstlich von der Bleißberghöhle liegt. Die durchschnittliche Jahrestemperatur beträgt dort 6 °C. Die Niederschläge liegen dort mit 862 mm/a relativ hoch. Dies ist auf orographischen Niederschlag, welcher an der südwestlichen Steigung des Thüringer Schiefergebirges entsteht, zurückzuführen (Breitenbach et al. 2019). Orographischer Niederschlag entsteht immer dann, wenn Luftmassen an Bergen aufsteigen und somit abkühlen. Da bei niedrigeren Temperaturen nicht mehr so viel Wasserdampf gespeichert werden kann, regnet die Wolke somit aus (Roe 2005). Die Wetterdaten haben keine signifikante Saisonalität beim Niederschlag gezeigt. Die durchschnittliche Temperatur variiert jedoch von -3,2 °C im Januar bis zu 14,6 °C im Juli. Die Saisonalität in der Temperatur führt zu einer großen Änderung in der Evapotranspiration. Das führt dazu, dass die Infiltration zwischen September und März am größten ist. Dadurch ist die Isotopenzusammensetzung im Winter auch ein wenig verändert. Die Temperaturen im Winter korrelieren auch positiv mit dem NAO-Index (Breitenbach et al. 2019). NAO steht für Nord Atlantische Oszillation. Man versteht unter NAO die Änderungen in den Druckverhältnissen zwischen dem Azorenhoch und dem Islandtief. Der NAO-Index wird an der Stärke des westlichen Flusses gemessen (Wanner et al. 2001). Es wurde auch ein Höhlenmonitoring von Sebastian Breitenbach durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur, die Luftfeuchtigkeit, der Luftdruck und pCO<sub>2</sub> gemessen.

Zusätzlich wurden an Tropfwasserproben auch stabile Isotope gemessen. Bei den Messungen kam heraus, dass die Bleißberghöhle ein relativ stabiles Klima mit einer durchschnittlichen Temperatur von  $8,7 \pm 0,1$  °C und einer Luftfeuchtigkeit von  $99,8 \pm 0,2$  % hat. Die Höhle hat einen leicht erhöhten  $p\text{CO}_2$  von 780 bis 824 ppm gegenüber der Außenluft (Breitenbach et al. 2019).

## Probenbeschreibung

Zur genaueren Datierung wurde hier der Flowstone BB-15 aus der Bleißberghöhle bearbeitet. Die Proben wurden von der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (TLUG) und vom Thüringer Höhlenverein genommen. Der Flowstone wurde bereits mit TIMS vordatiert, aber nicht mit der Präzision, welche bei diesen Datierungen mit dem MC-ICP-MS erreicht werden konnte. Diese Messungen wurden vom Leibniz-Institut für Angewandte Geophysik (LIAG) in Hannover durchgeführt (Sierralta et al. 2015). Der Flowstone weist vier Wachstumslagen auf, welche von Hiaten unterbrochen sind. Bei Hiaten handelt es sich um Wachstumsstopps.



Abbildung 7: Flowstone BB-15 mit zugehörigem Maßstab.



Der Flowstone ist ca. 23 cm lang und weist im oberen Bereich bis ca. 17 cm DFT (distance from top) ein helles kalzitisches Material auf, welches keine eindeutigen Wachstumslagen erkennen lässt. Bei der DFT handelt es sich um die Länge, welche von der Probenoberkante gemessen wurde. Da auf dem Flowstone schon eine Bohrlinie von der Micromill für die Messung der stabilen Isotope vorhanden war, wurde diese zur Orientierung genommen. Auf das helle kalzitische Material folgt ein brauner Hiatus und darauf wieder weißes Material und ein weiterer brauner Hiatus, welcher parallel zum anderen Hiatus verläuft. Das unterste Stück ist wieder weißes Material ohne erkennbare Wachstumslinien, welches dann ins Muttergestein übergeht. Um nun interessante Stellen für die späteren Bohrungen zu finden, ist zu beachten, nicht in einen Hiatus hineinzubohren, da sich hier ein Wachstumsstopp befindet, den man auch an der braunen Farbe erkennen kann. Hier ist viel Detritus vorhanden und somit können dort auch keine genauen Alter gemessen werden. Da direkt über und unter einem

Wachstumsstopp der Altersunterschied recht groß ist und dies auch das älteste oder jüngste Alter einer Wachstumsphase ist, ist es natürlich interessant, dort Proben zu bohren. Außerdem ist der untere Bereich im MIS 3 entstanden und ist damit für diese Arbeit am interessantesten.

## Probenaufbereitung

Auf dem Flowstone BB-15 wurden für den ersten Probensatz zunächst sieben verschiedene für die Altersbestimmung interessante Stellen und später sieben weitere für den zweiten Probensatz markiert. An diesen Stellen wurden nun mit Hilfe eines Proxxon Handbohrers ca. 50 - 100 mg Probenmaterial beim ersten Probensatz und beim zweiten Probensatz ca. 50 mg herausgebohrt. Dazu wurde ein Bohrkopf mit 1 mm Durchmesser verwendet. Dabei wurde darauf geachtet, nicht zu breit zu bohren, um innerhalb einer Wachstumslage zu bleiben. Danach wurden die Proben mit Hilfe eines Wägebepapiers in Probenbehälter gefüllt, deren Leergewicht zuvor bestimmt worden war. Anschließend wurde das Gesamtgewicht von Behälter und Probe gemessen und die Distanz von der Probenoberkante (DFT) notiert.

Neben den Proben, die gebohrt wurden, wurde zusätzlich noch der WM 1-Standard, der NG02-Standard und ein Blank mitbearbeitet. Der WM 1 ist ein Flowstone aus der Wilder Mann Höhle. Da es sich um eine sehr alte Probe handelt ( $2,019 \pm 0,037 / - 0,069$  Ma), wurde hierfür die Uran-Blei-Datierung verwendet (Meyer et al. 2009). Die Uran-Thorium-Datierung konnte hierfür nicht verwendet werden, da man mit dieser nur bis zu einem Alter von bis zu 600 ka messen kann (Scholz und Hoffmann 2008). Der NG02-Standard kommt aus dem Nordgang des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems. Alle Sinter haben dort offenbar ein relativ junges Alter (Dorsten et al. 2007). Der NG02-Standard hat ein Alter von ca. 2,6 ka. Der Blank ist eine leere Probe und wird später zur Überprüfung verwendet, ob es bei der chemischen Aufbereitung zu Kontaminationen gekommen ist.

Zur Probenaufbereitung im Labor wurden die Proben zuerst in vorgereinigte Teflonbecher umgefüllt. Die Becher wurden erst leer gewogen und anschließend zusammen mit den Proben. Da die Proben in Pulverform vorliegen, wurden sie zuerst mit einem Tropfen Wasser versehen und anschließend mit einer je nach Probe individuellen Menge  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die Standards WM 1 und NG02 müssen nicht in  $\text{HNO}_3$  gelöst werden, da es sie bereits als fertige Lösungen gibt. Aus diesen fertigen Lösungen wurden nun jeweils 500  $\mu\text{l}$  (WM 1) und 333  $\mu\text{l}$  (NG02) in die Probenbecher pipettiert. Danach wurden die Proben nochmal gewogen. Da sich Uran und Thorium während der Trennung und Reinigung verschieden verhalten (Scholz und Hoffmann 2008), wurde zu den Proben ein Tropfen (0,03 g) Spike hinzugegeben. Die Proben wurden anschließend nochmal eingewogen. Der Spike besteht aus synthetischen  $^{236}\text{U}$ -,  $^{233}\text{U}$ - und  $^{229}\text{Th}$ -Isotopen und hat eine genau bekannte Konzentration. Diese Isotope werden später mitgemessen und es lassen sich darüber auch die Konzentrationen der anderen

Isotope bestimmen. Nun wurden die Proben ohne Deckel auf eine Heizplatte gestellt, damit das  $\text{HNO}_3$  wieder vollständig verdampfen kann. Um die Organik in den Proben zu zerstören, wurden nun jeweils 500  $\mu\text{l}$  konzentrierte  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  hinzugegeben. Nun hat man die Proben erst einmal mit aufgelegtem Deckel 15 min lang und danach noch kurz auf der Heizplatte mit geschlossenem Deckel reagieren lassen. Anschließend wurden die Proben erneut eingedampft. Als nächstes wurden die Proben in 0,375 ml 7N  $\text{HNO}_3$  gelöst und dann mit geschlossenem Deckel 30 min lang auf die Heizplatte und anschließend für 10 min ins Ultraschallbad gestellt. Immer wenn die Proben wieder in  $\text{HNO}_3$  gelöst wurden, wurde dieser Schritt wiederholt, damit sich die Proben vollständig lösen. Nun wurden die Säulen vorbereitet. Dazu wurden diese zuerst mit Milli-Q Wasser gespült. Milli-Q Wasser ist speziell gereinigtes Wasser. Daraufhin wurden sie mit 1,5 ml homogenisiertem AG<sup>®</sup> 1-X8 Anion-Austausch-Harz befüllt. Da sich das Harz im Wasser schnell wieder absetzt, wurde die Spritzflasche mit dem homogenisierten Harz beim Füllen der Säulen ständig geschüttelt. Bevor die Proben auf die Säulen gegeben wurden, wurde die Säule noch mit 4 CV (Column Volume = 1,5 ml, wird immer schrittweise auf die Säule gegeben) 0,5N  $\text{HCl}$ , 2 CV  $\text{H}_2\text{O}$ , 1 CV 7N  $\text{HNO}_3$  gereinigt. Nun wurden in einem Waste-Schritt die Proben mit 2 CV 7N  $\text{HNO}_3$  vom Calcium gereinigt. Danach wurden die Thorium-Becher unter die Säulen gestellt und das Thorium wurde mit 5 CV 8N  $\text{HCl}$  herausgespült.

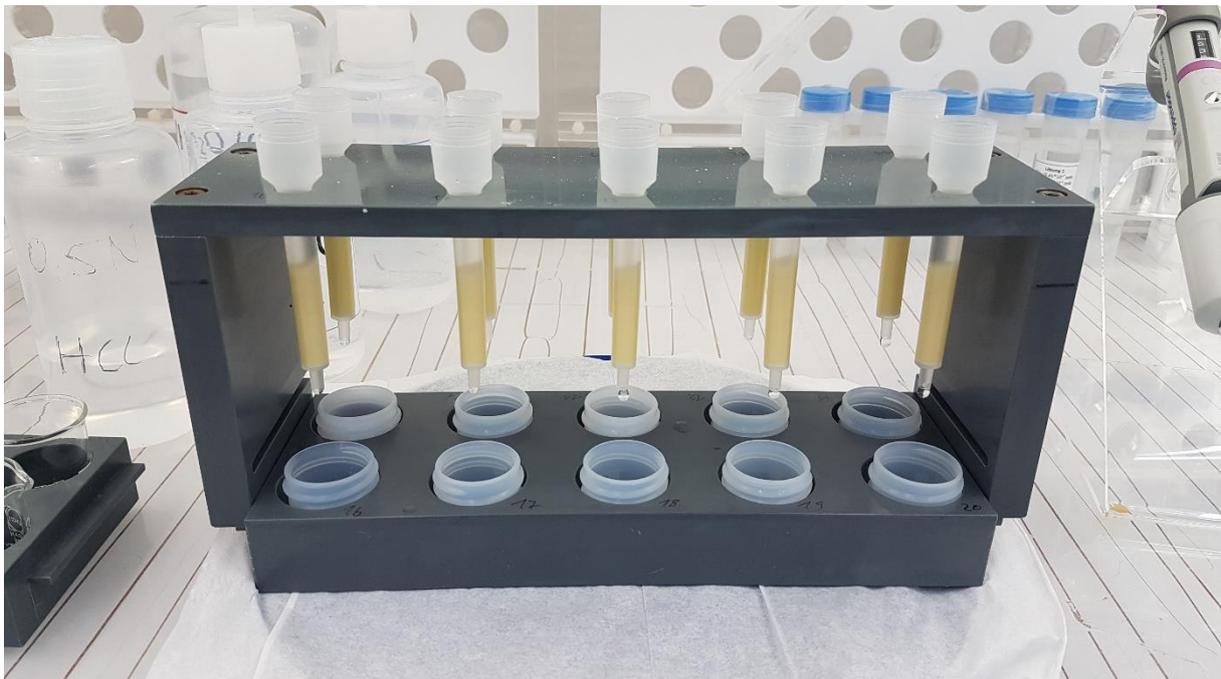


Abbildung 8: Das Thorium wurde mit Hilfe der Säulenchemie herausgespült und in den Bechern aufgefangen.

Anschließend wurden die Uran-Becher unter die Säulen gestellt und das Uran wurde mit 4 CV 0,5N  $\text{HCl}$  herausgespült. Jetzt wurden beide Fraktionen eingedampft und anschließend wieder in 0,375 ml 7N  $\text{HNO}_3$  gelöst. Dann wurde die Thorium-Fraktion zu der Uran-Fraktion hinzugegeben. Nachdem die Säulen mit 6N  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 7N  $\text{HNO}_3$  gereinigt worden waren, wurden die Proben auf die Säulen gegeben

und die Becher wurden ausgespült. Nun wurden der Waste-Schritt und die Schritte zum Herausspülen von Thorium und Uran wiederholt. Dies wurde gemacht, um Uran und Thorium noch besser voneinander zu trennen und beide noch besser von Calcium zu reinigen. Die Proben wurden nun wieder eingedampft und für das Massenspektrometer vorbereitet. Dazu wurden die Proben in 0,26 ml 7N HNO<sub>3</sub> gelöst. Die fertigen Proben wurden dann in spezielle Probenröhrchen für das Massenspektrometer umgefüllt und mit 1,99 ml eines 0,1 % H<sub>2</sub>O/HF-Gemisches aufgefüllt. Die hier verwendete Säulenchemie wurde im Berkeley Geochronology Center (USA) entwickelt.

## Datierung der Proben

Die Proben wurden mit dem Massenspektrometer Neptune Plus von Thermo Fisher Scientific gemessen. Ein Massenspektrometer besteht aus einer Ionenquelle, einem Analysator und einem Detektor (Scholz und Hoffmann 2008). Bei der Neptune Plus handelt es sich um ein ICP-MS (induktivgekoppeltes-Plasma-Massenspektrometer). Außerdem handelt es sich bei der Neptune um ein Multikollektor-Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific Inc. 2011).



Abbildung 9: Thermo Fisher Scientific Neptune Plus Multicollector ICP-MS.

Ein Plasma besteht aus positiv geladenen Ionen und freien ungebundenen Elektronen. Das Plasma im Massenspektrometer dient dazu, die Probe zu ionisieren. Hierbei wird Argon als Plasma verwendet. Das Plasma wird am Ende von drei konzentrischen Quarzrohren gebildet. Zusammen wird dies als Fackel (torch) bezeichnet. Im Analysator werden die Ionen zuerst auf eine Kreisbahn in einem elektrischen Feld gelenkt, damit nur noch Ionen mit gleicher kinetischer Energie übrig sind. Anschließend werden sie in einem Magnetfeld auf eine Kreisbahn gelenkt, wo sie dann nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis getrennt werden. Da es sich um ein Sektorfeld-Massenspektrometer

handelt, ist es möglich, die verschiedenen Massen räumlich zu trennen und somit kann man mit mehreren Detektoren auf verschiedenen Massen gleichzeitig messen (Wieser und Schwieters 2005). Hierbei wird eine Kombination aus Faraday Cups und Ionenzähler (z. B. Sekundärelektronenvervielfacher) verwendet (Scholz und Hoffmann 2008). Im Faraday Cup kann die eintreffende Ladung mit Hilfe eines großen Widerstands in eine Spannung umgewandelt werden. Diese wird dann noch verstärkt (Wieser und Schwieters 2005). Sollte die Spannung jedoch nicht ausreichend groß sein, dann wird ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet. Wenn die Ionen auf die erste Dynode des Detektors treffen, dann werden Elektronen emittiert, weil die Dynode auf einer hohen negativen Spannung gehalten wird. Diese Elektronen lösen auf der nächsten Dynode weitere Elektronen (sekundäre Elektronen) aus der Oberfläche und somit entsteht eine Verstärkungskaskade. Das kumulierte Signal ist dann groß genug, um es zu messen (Wilschefski und Baxter 2019).

Man hat bei den Proben Uran von Thorium getrennt, da diese getrennt voneinander gemessen werden müssen, da das Massenspektrometer immer nur einen bestimmten Massenbereich messen kann und nicht so viele Cups hat. Die Proben werden vom Autosampler zuerst in den Nebulizer und dann in den Apex geleitet, wo sie dann verdampft und ins Massenspektrometer gezogen werden. Bevor die Proben gemessen wurden, mussten an dem Massenspektrometer noch einige Dinge vorbereitet werden. Dazu zählen zum Beispiel Kalibrierung der Torchposition und des Peakcenters. Bei diesen Messungen wird für Uran der Standard U112a 1 ppb Lösung und für Thorium der Standard Th-Std-Mz verwendet. Danach wurde das Tuning vorgenommen. Dazu wurde die richtige Auflösung eingestellt und die jeweilige Cup-Configuration für Uran oder Thorium geladen, wodurch das Massenspektrometer die Cups in die richtigen Positionen fährt. Da es sich hier um ein Multikollektor-Massenspektrometer handelt, können bei einer Messung mehrere Isotope gleichzeitig gemessen werden. Da die Konzentrationen der Isotope sich sehr unterscheiden und somit auch die Intensitäten stark variieren, müssen für die Messung verschiedene Widerstände verwendet werden. Bei Uran werden gleichzeitig  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  gemessen. Man kann die Widerstände  $10^{10}\ \Omega$ ,  $10^{11}\ \Omega$ ,  $10^{13}\ \Omega$  auswählen. Bei noch geringeren Intensitäten lässt sich auch ein Sekundärelektronenvervielfacher auswählen. Um nun die richtige Messmethode zu bestimmen, fährt man mit dem Autosampler in die Probe und notiert sich die Intensitäten für  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Mit Hilfe eines Excel-Skripts lässt sich aus den jeweiligen Intensitäten die richtige Messmethode bestimmen. Wenn nun alle Messmethoden bestimmt sind, dann kann man für die richtige Messung eine Sequenz schreiben. In einer Sequenz wird immer zuerst die Waschlösung gezogen, dann ein Standard gemessen und dann wird erst die Probe gemessen. Danach wird wieder mit der Waschlösung begonnen und ein Standard gemessen, bevor die nächste Probe gemessen wird. Dies nennt man Standard-Bracketing-Verfahren. Diese Messung dauert fast einen Tag und kann auch über Nacht laufen. Am nächsten Tag kann mit der Thorium-Messung fortgefahren werden. Dazu wurde zuerst die richtige Messmethode bestimmt. Dafür wurden die Intensitäten von  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$

gemessen. Daraus ließen sich nun die richtigen Messmethoden bestimmen, also ob ein  $10^{11} \Omega$  oder  $10^{13} \Omega$  Widerstand benötigt wird oder ob eine Jumpmessung oder eine bestimmte Integrationszeit benötigt wird. Eine Jumpmessung oder eine bestimmte Integrationszeit wird immer verwendet, wenn die Intensitäten zu klein sind. Nachdem das Tuning abgeschlossen ist, kann nun die Sequenz für die Thorium-Messung geschrieben und die Messung gestartet werden.

## Altersauswertung

Wenn nun die Messungen am MC-ICP-MS abgeschlossen sind, dann können die Daten ausgewertet werden. Dafür werden die Daten jedes einzelnen Schrittes aus der Sequenz als einzelne Textdatei exportiert. Für die Messungen werden mehrere Durchgänge (Cycles) ausgeführt. In der Textdatei stehen nun für jeden Cycle die jeweilige Intensität und der Fehler der Messung. Für Uran werden die Intensitäten von  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  bei der Probe und dem Blank angegeben. Für den Standard und die Waschlösung werden jedoch nur die Intensitäten von  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  angegeben. Bei Thorium werden die Intensitäten von  $^{229}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  gemessen. Je mehr Durchläufe durchgeführt werden, desto genauer wird die Messung, da aus den einzelnen Durchläufen dann ein Mittelwert gebildet werden kann und einzelne Ausreißer nicht mehr so ins Gewicht fallen. Wenn man mehr Durchläufe hat, dann benötigt die Messung jedoch auch mehr Zeit und es wird mehr Lösung verbraucht. Deshalb gibt es bei den Proben, Standards, Blanks und Waschlösungen auch unterschiedliche Anzahlen von Durchläufen. Um diese Rohdaten auszuwerten, wird ein Skript in der Programmiersprache R verwendet. Dieses Skript führt zunächst einige Korrekturen durch (Hoffmann et al. 2005). In diese korrigierten Daten werden die Isotope nicht mehr als Intensität, sondern als Verhältnis angegeben. Außerdem wird zusätzlich auch ein  $2\sigma$ -Fehler mitangegeben. Der  $2\sigma$ -Fehler gibt die zweifache Standardabweichung (95,45 % Konfidenzintervall) an (Camarillo et al. 2018). Die Daten werden zusätzlich auch graphisch dargestellt. Die Daten können nun mit Excel weiterverarbeitet werden. Zu diesen Textdateien werden zusätzlich noch die Spikemassen und die Probenmassen benötigt. Über den Spike, welcher aus synthetischen  $^{236}\text{U}$ -,  $^{233}\text{U}$ - und  $^{229}\text{Th}$ -Isotopen besteht und eine genau bekannte Konzentration hat, lassen sich somit aus den Isotopenverhältnissen nun auch die Konzentrationen der jeweiligen Isotope bestimmen. Aus den Aktivitätsverhältnissen von  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$  und den Zerfallskonstanten lassen sich nun mit Hilfe der Altersgleichung (siehe Gleichung 4 in Kapitel [Prinzip der Altersbestimmung](#)) die Alter bestimmen. Um nun auch die Fehler bei den Altersdaten zu ermitteln, kann eine Monte-Carlo-Simulation genutzt werden. Diese berücksichtigt auch alle früheren Fehler in der Rechnung (Obert et al. 2016).

Bei der Uran-Thorium-Datierung wird die Annahme gemacht, dass kein initiales  $^{230}\text{Th}$  enthalten ist.  $^{230}\text{Th}$  ist zwar nicht wasserlöslich, aber es kann von kleinen Partikeln absorbiert werden, welche dann auch ins Tropfwasser gelangen. Wenn der Anteil von  $^{230}\text{Th}$  am Anfang nicht gleich 0 ist, dann würde

bei der Messung ein Alter herauskommen, welches höher ist als das wahre Alter, denn anfänglich vorhandenes  $^{230}\text{Th}$  würde es so aussehen lassen, als sei schon mehr  $^{234}\text{U}$  zu  $^{230}\text{Th}$  zerfallen. Da das  $^{232}\text{Th}$  nicht in der Zerfallsreihe von  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}$  vorkommt, kann man mit Hilfe der Konzentration von  $^{232}\text{Th}$  diesen Fehler korrigieren (Scholz und Hoffmann 2008). Wenn mehr detritisches  $^{230}\text{Th}$  in der Probe ist, dann ist somit auch mehr  $^{232}\text{Th}$  in der Probe und das Aktivitätsverhältnis von  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  wird niedriger. Wenn dieser Wert niedriger als 200 ist, dann kann von einer detritischen Kontamination gesprochen werden (Richards und Dorale 2003). Um nun eine Detrituskorrektur vorzunehmen, wird angenommen, dass das Gewichtsverhältnis von  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  3,8 ist. Dieser Wert entspricht dem durchschnittlichen Massenverhältnis der Erdkruste (Hans Wedepohl 1995; Budsky 2020). Dieser Wert wurde auch für die hier durchgeführten Messungen verwendet. Für den  $2\sigma$ -Fehler kann der Wert 1,9 angenommen werden. Aus dem Gewichtsverhältnis ergibt sich nun das Aktivitätsverhältnis von  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  mit einem Wert von 1,24 und einem  $2\sigma$ -Fehler von 0,62. Da  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  im säkularen Gleichgewicht vorliegen, lassen sich aus dem  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis auch die korrigierten Aktivitätsverhältnisse  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{corr}}$  und  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{corr}}$  berechnen (Budsky 2020).

## StalAge Funktionsweise

Aus dem Flowstone BB-15 wurden 14 Proben entnommen und deren Alter bestimmt. Es können jedoch nicht so viele Proben genommen werden, dass man einen kontinuierlichen Altersverlauf hat. Es lassen sich jedoch mit bestimmten Algorithmen aus den Altern ein Altersmodell, also ein kontinuierliches Alter zur DFT berechnen. Dies ist notwendig, da Speläotheme kein gleichmäßiges Wachstum haben und man nicht einfach eine Gerade durch die verschiedenen Alter legen kann. Ein besonders gut geeigneter Algorithmus hierfür ist StalAge, welcher von Denis Scholz und Dirk Hoffmann entwickelt wurde. Der Algorithmus wurde in der Programmiersprache R geschrieben und ist frei verfügbar. Für StalAge werden die Alter mit den dazugehörigen DFT und den Fehlern in eine Textdatei geschrieben. StalAge erlaubt es auch, kompliziertere Datensätze, welche zum Beispiel Ausreißer, Altersinversionen, Hiaten oder große Änderungen in der Wachstumsrate haben, zu modellieren. StalAge arbeitet in drei großen Schritten. Als erstes werden die großen Ausreißer identifiziert. Als zweites werden nun auch die kleinen Ausreißer und Altersinversionen erkannt. Die Unsicherheit dieser potenziellen Ausreißer wird durch ein sich wiederholendes Verfahren noch erhöht. Am Ende wird ein Altersmodell mit einem dazugehörigen Konfidenzintervall, welches eine Wahrscheinlichkeit von 95 % besitzt, mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation berechnet. Die Monte-Carlo-Simulation versucht dabei, eine Menge von geraden Linien in Teilmengen der Altersdaten so passend wie möglich zu legen. (Scholz und Hoffmann 2011).

## Ergebnisse

Nachdem die jeweiligen Intensitäten von Uran und Thorium im Massenspektrometer gemessen worden waren, wurden die Daten ausgewertet und dazu sowohl in Tabellen als auch graphisch dargestellt.

### Übersicht über Daten

In der ersten Tabelle wurden von den ausgewerteten Daten des Flowstones BB-15 die Konzentrationen von  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  der jeweiligen Proben dargestellt. Zu den Konzentrationen wurden auch die  $2\sigma$ -Fehler mit angegeben. Außerdem wurden auch die Sample-IDs und die dazugehörigen DFTs angegeben. Die Tabelle wurde nach den DFTs sortiert.

*Tabelle 1: Konzentrationen von  $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  mit  $2\sigma$ -Fehler sowie die entsprechenden Sample-IDs und DFTs des Flowstones BB-15.*

<b>Sample</b>	<b>DFT [cm]</b>	<b><math>^{238}\text{U}</math> [<math>\mu\text{g/g}</math>]</b>	<b><math>\pm</math></b>	<b><math>^{232}\text{Th}</math> [ng/g]</b>	<b><math>\pm</math></b>
SB01	0,4	0,5921	0,0036	0,146	0,001
SB11	3,5	0,3919	0,0024	0,664	0,004
SB02	6,2	0,3695	0,0022	0,285	0,002
SB12	8,9	0,5190	0,0032	0,353	0,002
SB03	13,4	0,5219	0,0032	0,543	0,003
SB04	17,2	0,3699	0,0024	2,267	0,015
SB13	17,8	0,3963	0,0027	11,377	0,077
SB05	18,0	0,3943	0,0025	0,942	0,006
SB14	18,5	0,2621	0,0018	0,103	0,001
SB06	19,0	0,4550	0,0028	76,697	0,464
SB15	19,3	0,3933	0,0024	2,194	0,013
SB16	20,0	0,2083	0,0013	0,226	0,001
SB17	20,5	0,1935	0,0012	0,205	0,001
SB07	20,8	0,2674	0,0017	0,313	0,002

In der zweiten Tabelle wurden von den ausgewerteten Daten die korrigierten Aktivitätsverhältnisse von  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ,  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$  und  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{initial}}$  der jeweiligen Proben dargestellt. Zu den Aktivitätsverhältnissen wurde auch der  $2\sigma$ -Fehler mit angegeben. Außerdem wurden auch die Sample-IDs und die dazugehörigen DFTs angegeben. Die Tabelle wurde nach den DFTs sortiert. Aus diesen Aktivitätsverhältnissen lassen sich nun auch die jeweiligen Alter bestimmen (siehe Gleichung 3 und 4 in Kapitel [Prinzip der Altersbestimmung](#)), welche in der nächsten Tabelle dargestellt sind.

Tabelle 2: Korrigierte Aktivitätsverhältnisse von  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ ,  $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$  und  $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{initial}}$  mit  $2\sigma$ -Fehler sowie die entsprechenden Sample-IDs und DFTs des Flowstones BB-15.

Sample	DFT [cm]	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	±	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	±	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{initial}}$	±
SB01	0,4	2,8044	0,0007	0,1719	0,0003	2,8396	0,0007
SB11	3,5	2,9331	0,0011	0,2481	0,0007	2,9859	0,0012
SB02	6,2	3,1386	0,0008	0,2932	0,0006	3,2034	0,0008
SB12	8,9	3,2069	0,0009	0,3085	0,0007	3,2759	0,0009
SB03	13,4	3,3724	0,0007	0,3860	0,0006	3,4616	0,0008
SB04	17,2	3,5158	0,0023	0,4359	0,0011	3,6188	0,0023
SB13	17,8	2,7226	0,0064	0,7609	0,0016	2,8988	0,0066
SB05	18,0	2,6353	0,0010	0,7873	0,0013	2,8167	0,0011
SB14	18,5	3,0144	0,0013	0,9150	0,0021	3,2416	0,0015
SB06	19,0	2,6561	0,0370	1,0175	0,0014	2,9068	0,0381
SB15	19,3	2,6291	0,0015	1,0238	0,0017	2,8810	0,0016
SB16	20,0	2,8023	0,0015	1,1544	0,0026	3,1017	0,0017
SB17	20,5	2,5937	0,0012	1,1184	0,0028	2,8760	0,0015
SB07	20,8	2,7878	0,0010	1,2186	0,0015	3,1095	0,0012

Nachdem nun aus den Aktivitätsverhältnissen die jeweiligen Alter bestimmt worden waren (siehe Gleichung 3 und 4 in Kapitel [Prinzip der Altersbestimmung](#)), ließen sich in der dritten Tabelle nun auch die unkorrigierten und korrigierten Alter der jeweiligen Proben darstellen. Zu den unkorrigierten und korrigierten Altern wurde auch der  $2\sigma$ -Fehler mit angegeben. Außerdem wurden auch die Sample-IDs, die dazugehörigen DFTs und das jeweilige MIS mit angegeben. Die Tabelle wurde nach den DFTs sortiert.

*Tabelle 3: Unkorrigierte und korrigierte Alter mit  $2\sigma$ -Fehler sowie die entsprechenden Sample-IDs, DFTs und die zugeordneten Marinen Isotopenstadien (MIS) des Flowstones BB-15.*

<b>Sample</b>	<b>DFT [cm]</b>	<b>MIS</b>	<b>age uncorrected [ka]</b>	<b>±</b>	<b>age corrected [ka]</b>	<b>±</b>
SB01	0,4	1	6,855	0,012	6,853	0,012
SB11	3,5	1	9,563	0,029	9,547	0,029
SB02	6,2	1	10,590	0,023	10,584	0,023
SB12	8,9	1	10,916	0,026	10,910	0,026
SB03	13,4	1	13,086	0,019	13,078	0,019
SB04	17,2	1	14,264	0,036	14,217	0,040
SB13	17,8	3	34,790	0,073	34,514	0,129
SB05	18,0	3	37,298	0,070	37,274	0,070
SB14	18,5	3	37,863	0,101	37,859	0,101
SB06	19,0	3	51,609	0,084	49,946	0,892
SB15	19,3	3	51,018	0,105	50,964	0,108
SB16	20,0	3	54,485	0,151	54,475	0,150
SB17	20,5	3	57,802	0,185	57,792	0,185
SB07	20,8	3	58,648	0,093	58,638	0,096

In der folgenden Abbildung 10 auf Seite 26 ist der Flowstone BB-15 dargestellt. Zusätzlich wurden mit schwarzen Strichen, welche zeigen, wo die jeweiligen Bohrlöcher sind, die korrigierten Alter mit  $2\sigma$ -Fehlern und DFTs dargestellt.

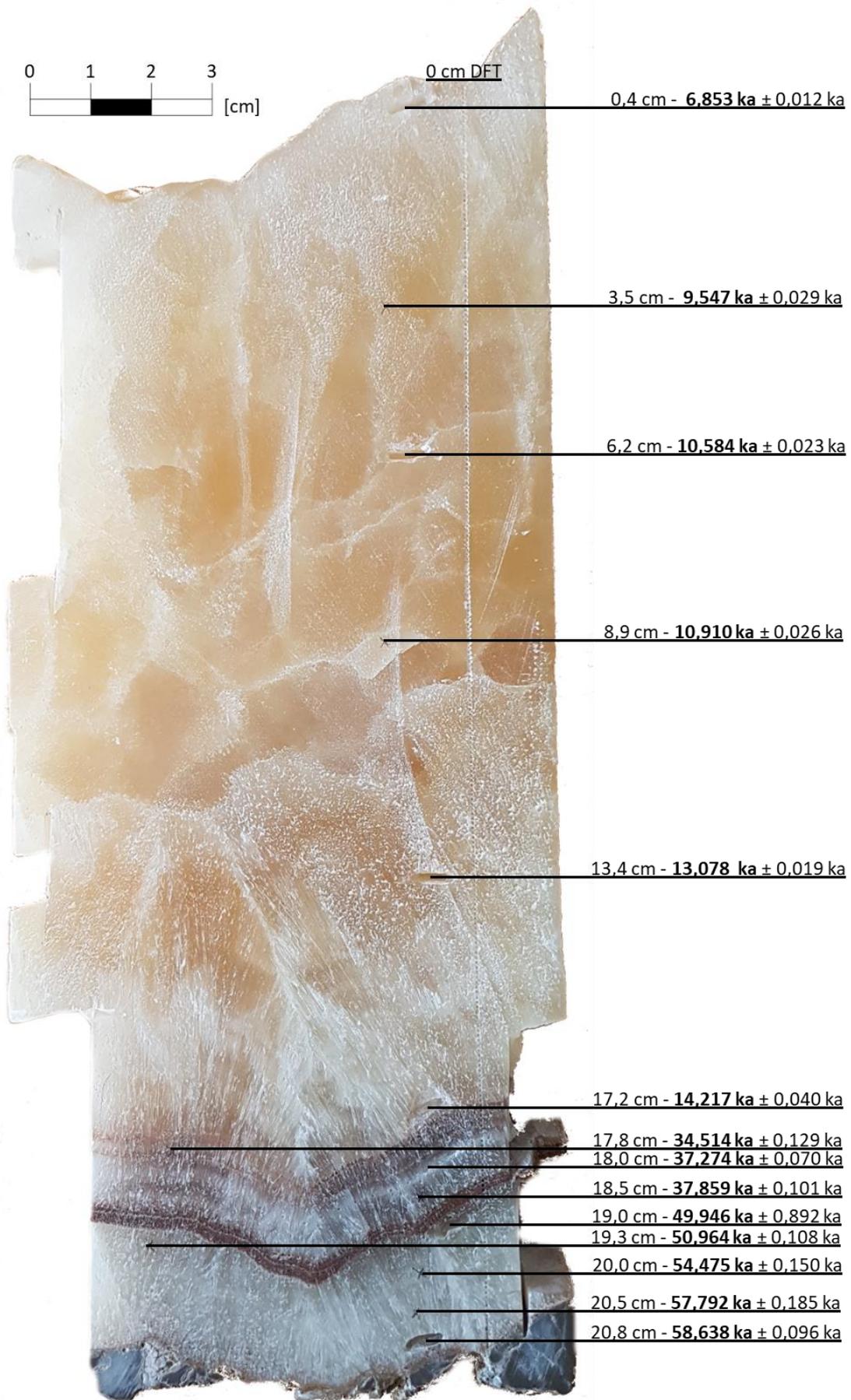


Abbildung 10: Flowstone BB-15 mit korrigierten Altern und den dazugehörigen DFTs und Fehlern.

## Korrektur der Alter

Bei allen Proben wurde eine Detrituskorrektur durchgeführt. Bei allen Proben ist zu erkennen, dass das korrigierte Alter etwas geringer als das unkorrigierte Alter ist. Das liegt daran, dass bei einem höheren initialen Thorium-Anteil dies zu einem höheren Alter führt. Bei den meisten Proben ist dieser Unterschied sehr gering, da die meisten Proben einen sehr geringen Detritusanteil und somit auch einen geringen initialen Thorium-Anteil haben. Dies ist auch an den  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Verhältnissen zu erkennen. Diese liegen nämlich bei den meisten Proben deutlich über 1000. Die Proben, welche nah an den Hiaten genommen wurden, weisen allerdings ein niedrigeres Verhältnis von  $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$  auf und somit eine etwas erhöhte Differenz zwischen den korrigierten und unkorrigierten Altern. Bei den Proben gibt es nur eine Altersinversion. Diese Probe hat eine DFT von 19 cm und liegt damit direkt unter einem Hiatus und enthält somit auch viel Detritus. Bei dieser Probe war die Korrektur auch am größten und besitzt den größten Fehler. Die Altersinversion konnte allerdings schon durch die Detrituskorrektur entfernt werden.

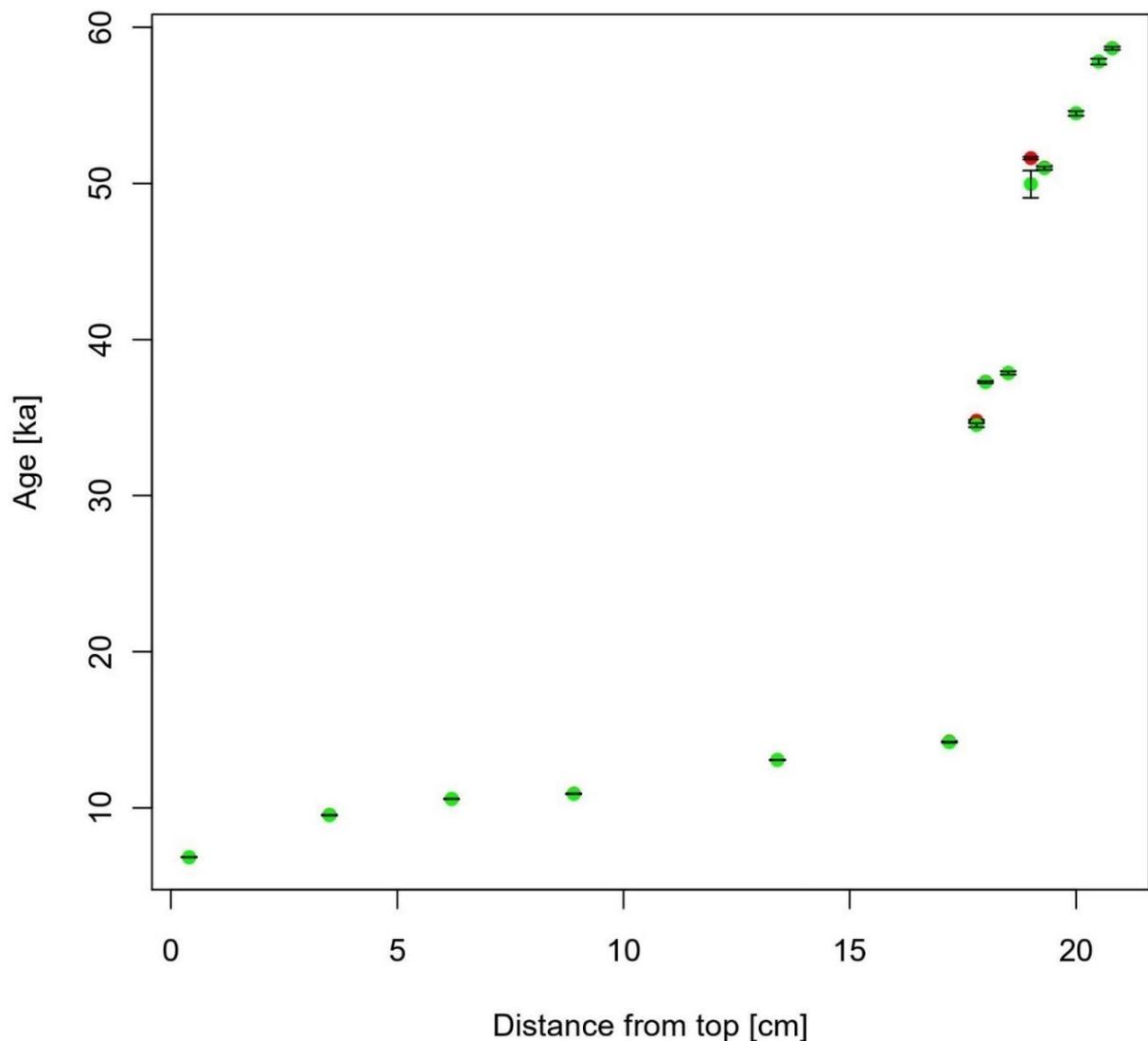


Abbildung 11: Übersicht über die Probenalter mit Fehlerbalken. Korrigierte Alter sind grün und unkorrigierte Alter sind rot dargestellt.

## Alter und Wachstumsphasen innerhalb des Flowstones BB-15

Das Wachstum des Flowstones BB-15 fand von  $58,638 \pm 0,096$  bis  $6,853 \pm 0,012$  ka statt und weist unterschiedliche Wachstumsphasen und unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten auf. Die erste Wachstumsphase ereignete sich von  $58,638 \pm 0,096$  bis  $49,946 \pm 0,892$  ka und hat eine DFT von 20,8 bis 19,0 cm. Im Altersmodell ist zu erkennen, dass diese Wachstumsphase einen nahezu linearen Verlauf aufweist.

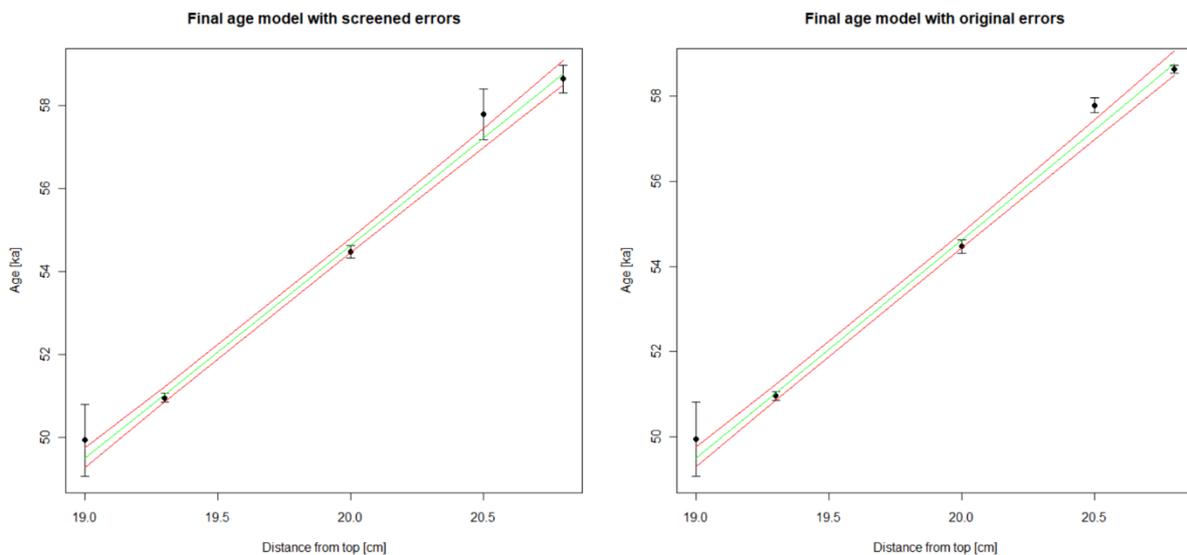


Abbildung 12: StalAge Altersmodell von der 1. Wachstumsphase mit einem Alter von  $58,638 \pm 0,096$  bis  $6,853 \pm 0,012$  ka und einer DFT von 20,8 bis 19,0 cm. Links: Altersmodell mit erweiterten Fehlern, rechts: Altersmodell mit originalen Fehlern.

Die Altersmodelle der Wachstumsphasen wurden einzeln berechnet, da StalAge Hiaten nicht darstellen kann. Auf die erste Wachstumsphase folgt ein Hiatus, welcher an seiner braunen Farbe gut zu erkennen ist. Nach dem Hiatus folgen zwei kurze Wachstumsphasen. Die zweite Wachstumsphase hat ein Alter von  $37,859 \pm 0,101$  bis  $37,274 \pm 0,070$  ka und eine DFT von 18,5 bis 18,0 cm und besitzt nur zwei gemessene Alter. Darauf folgt die dritte Wachstumsphase, welche nur ein gemessenes Alter von  $34,514 \pm 0,129$  ka bei einer DFT von 17,8 cm hat. Deshalb lässt sich von den beiden Wachstumsphasen auch kein Altersmodell berechnen, da StalAge immer mindestens drei Alter für die Berechnung eines Altersmodell benötigt. Durch den Hiatus zwischen den beiden Wachstumsphasen lässt sich auch erkennen, dass es sich um verschiedene Wachstumsphasen handeln muss.

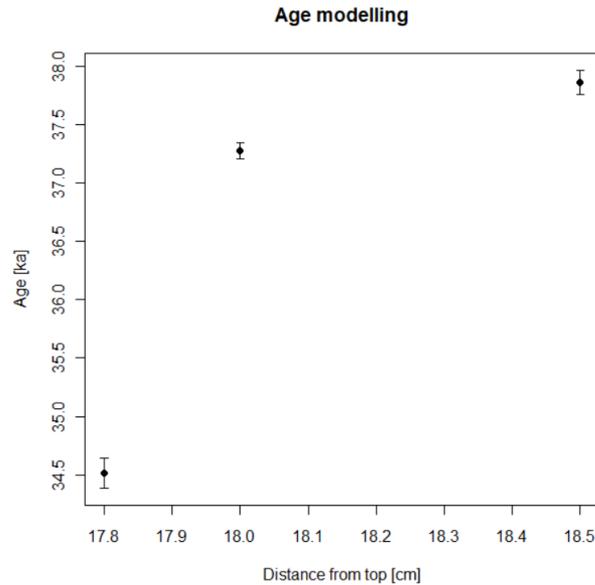


Abbildung 13: StalAge Altersmodell von der 2. Wachstumsphase mit einem Alter von  $37,859 \pm 0,101$  bis  $37,274 \pm 0,070$  ka und einer DFT von 18,5 bis 18,0 cm und der 3. Wachstumsphase mit einem Alter von  $34,514 \pm 0,129$  ka bei einer DFT von 17,8 cm. Das Altersmodell lässt sich nicht berechnen.

Nach den beiden kurzen Wachstumsphasen wird das Wachstum von einem Hiatus unterbrochen und beginnt erst wieder bei einem Alter von  $14,217 \pm 0,040$  ka und einer DFT von 17,2 cm. Die vierte Wachstumsphase, welche dort anfängt, dauert bis zu einem Alter von  $6,853 \pm 0,012$  ka. Der jüngste Messpunkt wurde bei einer DFT von 0,4 cm gemessen.

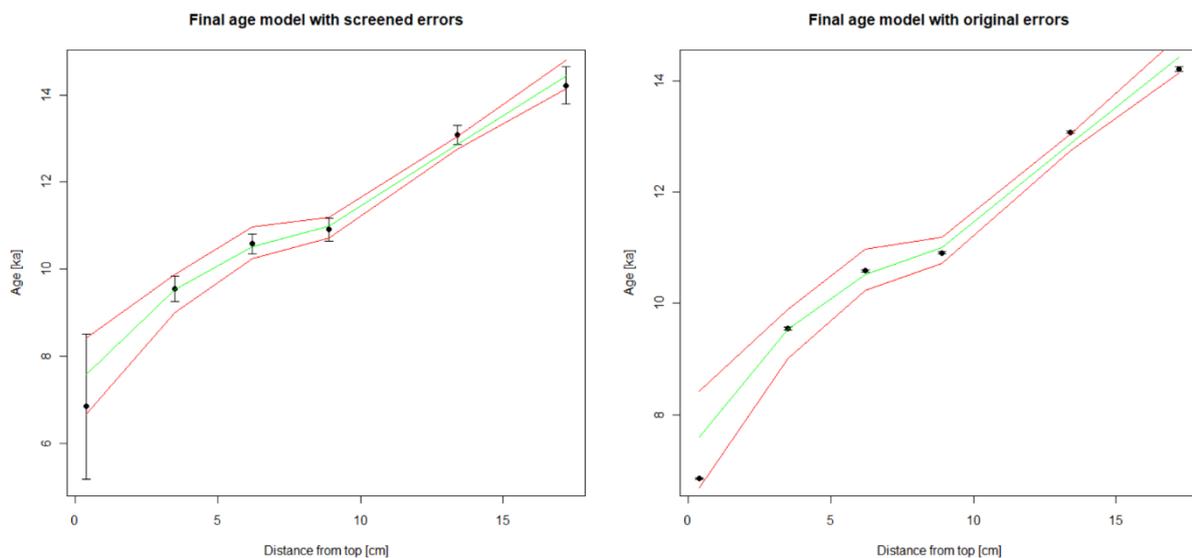


Abbildung 14: DFT StalAge Altersmodell der 4. Wachstumsphase mit einem Alter von  $14,217 \pm 0,040$  bis  $6,853 \pm 0,012$  ka und einer DFT von 17,2 bis 0,4 cm. Links: Altersmodell mit erweiterten Fehlern, rechts: Altersmodell mit originalen Fehlern.

Diese Wachstumsphase hat jedoch eine deutlich höhere Wachstumsgeschwindigkeit als die ersten Wachstumsphasen. Die genauen Wachstumsgeschwindigkeiten, welche aus den gemessenen U/Th-Altern und aus StalAge errechnet wurden, sind in der folgenden Tabelle 4 dargestellt.

*Tabelle 4: Die Wachstumsraten wurden für die Wachstumsphasen 1,2 und 4 von den gemessenen U/Th-Altern und aus dem StalAge-Altersmodell berechnet.*

berechnete Wachstumsraten	
gemessene U/Th-Alter	
-Wachstumsphase 1	2,0 $\mu\text{m/a}$
-Wachstumsphase 2	8,6 $\mu\text{m/a}$
-Wachstumsphase 4	24,5 $\mu\text{m/a}$
StalAge	
-Wachstumsphase 1	1,9 $\mu\text{m/a}$
-Wachstumsphase 2	8,6 $\mu\text{m/a}$
-Wachstumsphase 4	26,2 $\mu\text{m/a}$

## Diskussion und Interpretation

Bei der Auswertung der Altersdaten des Flowstones BB-15 aus der Bleißberghöhle fällt auf, dass das Wachstum in bestimmten Phasen stattgefunden hat, welche durch Hiaten voneinander getrennt sind. Im Altersmodell ist außerdem zu erkennen, dass sich die Wachstumsphasen sowohl in der Dauer als auch in der Wachstumsgeschwindigkeit unterscheiden.

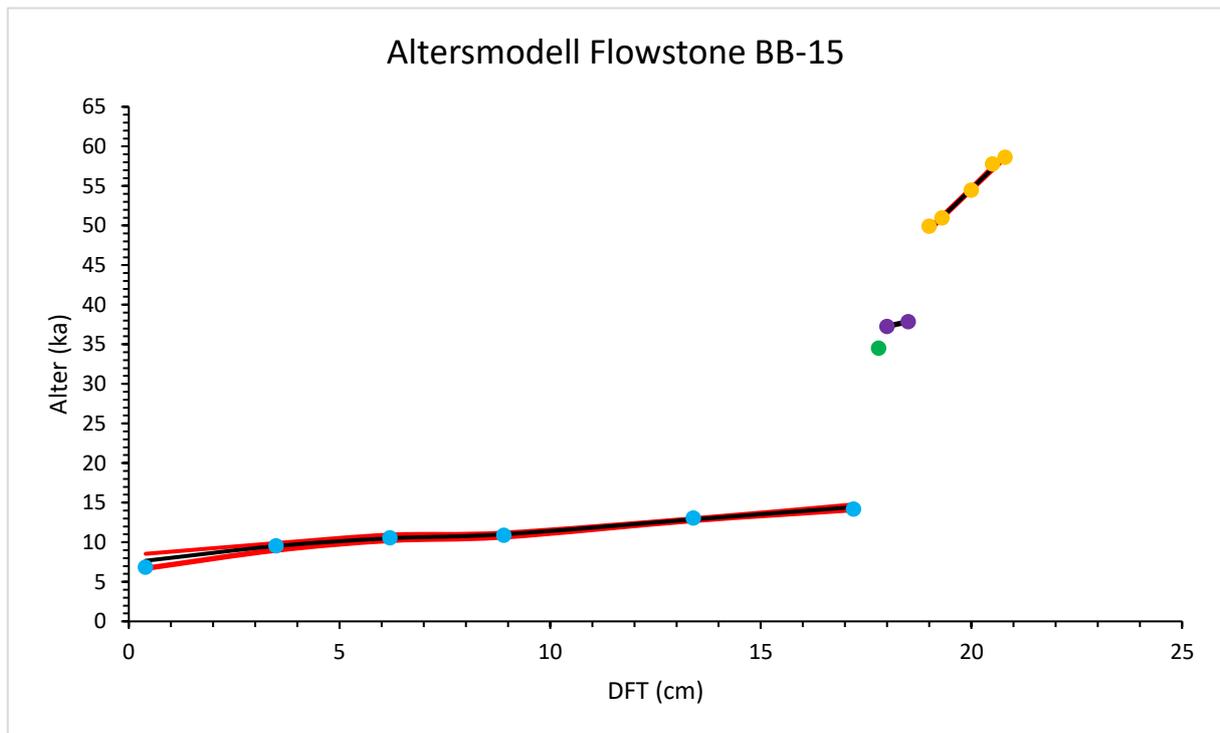


Abbildung 15: Gesamtes StalAge-Altersmodell des Flowstone BB-15. Wachstumsphase 1 (gelb), Wachstumsphase 2 (lila), Wachstumsphase 3 (grün) und Wachstumsphase 4 (hellblau). Das Altersmodell ist schwarz und die sind Fehler rot.

Dies liegt daran, dass Speläotheme hauptsächlich bei warmem und feuchtem Klima wachsen, da bei diesem Klima mehr  $\text{CO}_2$  durch mikrobielle Zersetzung von organischem Material und Wurzelatmung produziert wird (Baker et al. 1993; Dörr und Münnich 1986) und es dadurch auch einem höheren Partialdruck von  $\text{CO}_2$  in der Bodenatmosphäre gibt. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion hängt stark mit der Temperatur zusammen und da Speläotheme auch eine hohe  $\text{CO}_2$ -Konzentration zum Wachsen brauchen, wird das Wachstum auch mit warmen Phasen in Verbindung gebracht. In kälteren Perioden mit niedriger  $\text{CO}_2$ -Produktion ist auch weniger  $\text{CO}_2$  im Boden und das Wachstum der Speläotheme ist wesentlich langsamer oder ganz unterbrochen. Außerdem kann das Wasser nicht mehr so gut in die Höhle gelangen, wenn der Boden gefroren ist (Baker et al. 1993). In warmen Perioden kann das Wachstum jedoch auch gehemmt werden, wenn es sehr trocken ist, weil dann kaum noch Tropfwasser in die Höhle gelangt (Baker et al. 1993; Brook et al. 1990).

### Wachstum während des Marinen Isotopenstadiums 3

Beim Wachstum des Flowstones BB-15 im MIS 3 lässt sich erkennen, dass der Flowstone nicht durchgängig gewachsen ist. Wenn man nun die Wachstumsphasen mit dem Eisbohrkern NGRIP vergleicht, dann fällt auf, dass der Flowstone hauptsächlich bei hohen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten gewachsen ist. Diese sind sogenannte Greenland Interstadials (GI) und werden auch als Dansgaard-Oeschger-Ereignisse (DO-Ereignisse) bezeichnet. Die Einteilung der GI und GS wurde von Rasmussen (Rasmussen et al. 2014) vorgenommen. Diese Einteilung und die hier verwendeten Daten von NGRIP basieren auf der GICC05modelext Zeitskala (Seierstad et al. 2014; Rasmussen et al. 2014).

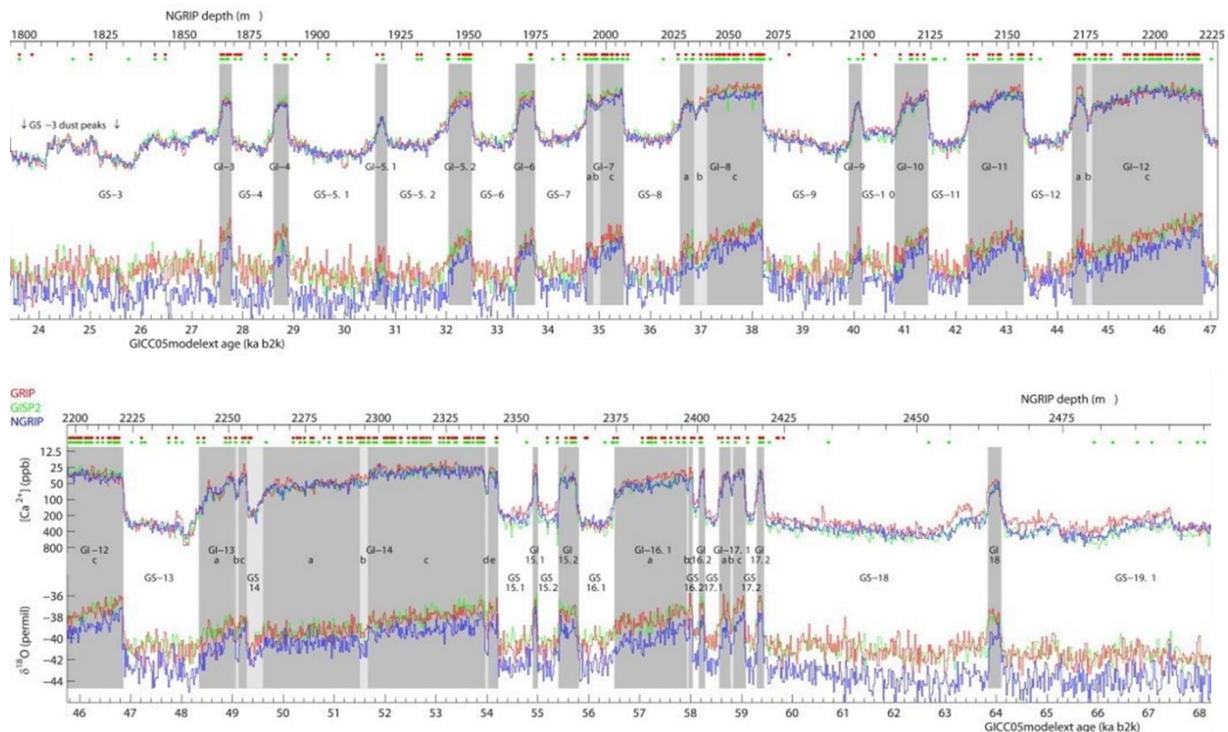


Abbildung 16: 20-Jahresdurchschnitt der  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $[\text{Ca}^{2+}]$ -Werte von GRIP (rot), GISP2 (grün) und NGRIP (blau) auf der GICC05modelext Zeitskala. Die grauen Balken stehen für die Greenland Interstadials (GI) (Rasmussen et al. 2014).

Die erste Wachstumsphase des Flowstones BB-15 befindet sich im MIS 3 und hat eine durchschnittliche Wachstumsgeschwindigkeit von ca.  $1,9 \mu\text{m/a}$  im StalAge-Altersmodell, was sehr langsam ist. Im Altersmodell ist zu erkennen, dass das Wachstum sehr konstant ist. Allerdings hat das Alter am Ende der Wachstumsphase bei  $49,946 \text{ ka}$  mit  $0,892 \text{ ka}$  auch den größten Fehler, da es sich direkt unter dem Hiatus befindet. Somit lässt sich nicht genau bestimmen, ob das Wachstum wirklich konstant ist. Bei dem Altersmodell mit erweiterten Fehlern wurde der Fehler bei dem Alter von  $57,792 \pm 0,185 \text{ ka}$  auch stark erweitert, damit das Alter zu dem Altersmodell passt. Ein komplett konstantes Wachstum wäre sehr ungewöhnlich, da sich das Wachstum dieser Phase über mehrere Greenland Interstadials und Stadials erstreckt hat. Das würde bedeuten, dass der Flowstone somit auch in Stadials weiterwachsen würde, obwohl dort die Bedingungen für das Wachstum von Speläothemen zu kalt und trocken sind. Dabei beginnt das Wachstum im GI-17 und hört im GI-14 wieder auf. Da die Wachstumsphase jedoch

sehr langsam ist und man somit auch nicht so viele Altersdaten zur Verfügung hat, lässt sich nicht ausschließen, dass der Flowstone an manchen Stellen nicht weitergewachsen ist. Da von dem Flowstone auch keine Dünnschliffe vorhanden sind, lassen sich mikroskopisch auch keine Hiaten nachweisen.

Danach folgt ein Hiatus, welcher gut an seiner braunen Farbe zu erkennen ist. Der Hiatus hat eine DFT von 19,0 bis 18,5 cm und einem direkt unter dem Hiatus nachgewiesenes Alter von  $49,946 \pm 0,892$  ka. Direkt über dem Hiatus wurde ein Alter von  $37,859 \pm 0,101$  ka nachgewiesen. Damit ist dieser Hiatus nicht nur sehr dick, sondern hat auch eine sehr lange Dauer von ca. 12 ka. Das Wachstum endet im GI-14 und fängt erst wieder im GI-8 an. Das heißt, dass das Wachstum nicht nur in GS, sondern auch in GI gestoppt ist. In diesen Wachstumsstopp fallen auch Phasen wie das Heinrich-Ereignis 4 und 5, welche sehr kalt waren und deshalb konnte dort auch kein Wachstum stattfinden. Dies erklärt jedoch nicht, warum der Flowstone in den GI-13 bis GI-9 nicht gewachsen ist. Allerdings kann ein Wachstum im GI-13 auch möglich gewesen sein, da der Fehler von 0,892 ka bei dem Alter von 49,946 ka dies zulässt. Ein Wachstumsstopp lässt jedoch nicht eindeutig darauf schließen, dass das Klima für das Wachstum zu kalt oder trocken war. Bei einem Wachstumsstopp könnte zum Beispiel das Tropfwasser in der Höhle nicht an die richtige Stelle gelangt sein, um ein Wachstum zu ermöglichen. Bei genauerer Betrachtung lässt sich außerdem erkennen, dass in der Mitte des Hiatus ein weißer Streifen ist. Dies deutet darauf hin, dass dort das Wachstum nochmal begonnen hat und dort eine weitere Wachstumslage ist. Allerdings ist diese Wachstumslage zu dünn, um dort eine Probe zu nehmen, da man bei einer Bohrung auch in den Hiatus hineinbohren würde und dann so viel Detritus in der Probe hätte, dass das Alter nicht ausreichend präzise datiert werden kann.

Die zweite Wachstumsphase ist sehr kurz und wurde nur durch zwei Proben bestimmt und hat eine Wachstumsgeschwindigkeit von ca.  $8,6 \mu\text{m/a}$ . Diese Wachstumsphase liegt im GI-8. Da es sich hierbei um ein Interglazial handelt, war das Klima warm und feucht genug. Für das Wachstum des Flowstones war durch Pflanzenwachstum genug  $\text{CO}_2$  im Boden und es stand genügend Tropfwasser zur Verfügung.

Darauf folgt die dritte Wachstumsphase. Aus dieser Wachstumsphase lässt sich keine Wachstumsgeschwindigkeit errechnen, da für diese Phase nur ein Alter bestimmt wurde. Es lässt sich jedoch daraus schließen, dass es sich hierbei um eine sehr kurze Wachstumsphase handeln muss. Ein Hiatus zwischen der zweiten und dritten Wachstumsphase ist nur schwer zu erkennen. Wenn man sich aber den Altersunterschied zwischen den Proben anschaut, liegt es nahe, dass es sich dabei um einen Hiatus handeln muss. Der Wachstumsstopp umfasst nicht nur das GS-8, sondern auch das GI-7. Es lässt sich jedoch nicht ausschließen, dass der Flowstone im GI-7 trotzdem gewachsen ist, da dort nicht genug Proben gebohrt werden können. Ungewöhnlich ist, dass die dritte Wachstumsphase sich im GS-7

befindet. Sie liegt auch noch recht nah am GI-7. Daraus könnte man schließen, dass das Wachstum verzögert geendet hat.

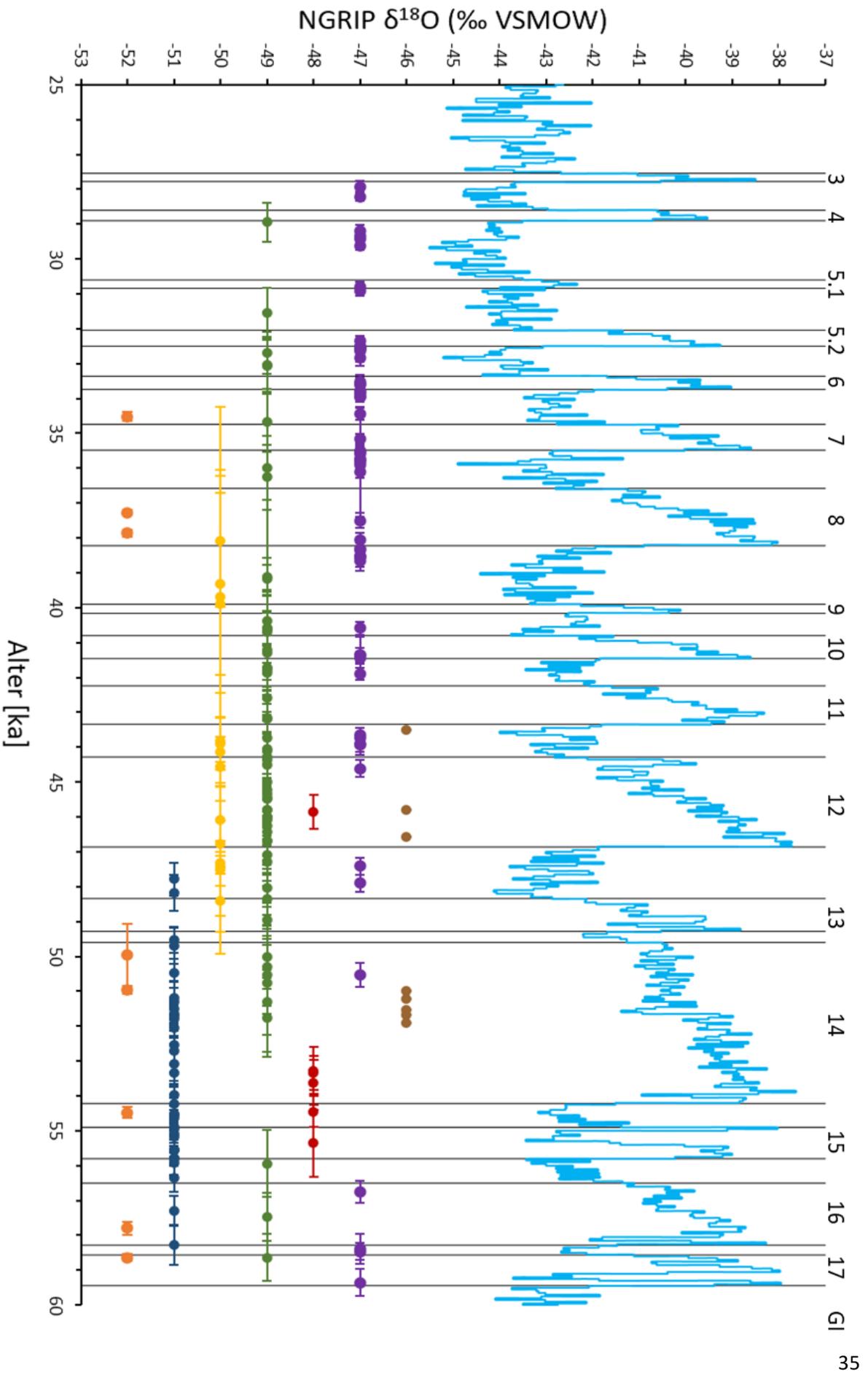
### Wachstum während des Marinen Isotopenstadiums 1

Das Wachstum des Flowstones beginnt erst wieder bei  $14,217 \pm 0,040$  ka, was mit dem Anfang des MIS 1 und dem Ende des MIS 2 übereinstimmt, was sich bei ca. 14 ka ereignet hat (Lisiecki und Raymo 2005). Daraus lässt sich schließen, dass es im MIS 2 zu kalt und trocken war und nicht genügend Tropfwasser für das Wachstum des Flowstones zur Verfügung stand und es auch nicht genug Pflanzenwachstum gab, damit sich genügend  $\text{CO}_2$  im Boden bilden konnte. Das Tropfwasser kann auch durch Permafrostböden zurückgehalten werden, wenn es zu kalt ist. Bei dem MIS 2 handelt es sich nämlich um ein Glazial.

Die vierte Wachstumsphase hat eine durchschnittliche Wachstumsgeschwindigkeit von  $26,2 \mu\text{m/a}$ . Bei dieser Wachstumsgeschwindigkeit fällt sofort auf, dass der Flowstone viel schneller als in den ersten drei Wachstumsphasen gewachsen ist. Dies könnte daran liegen, dass das MIS 1 deutlich wärmer ist als das MIS 3, da das MIS 3 für ein Interglazial sehr kalt war. Diese Wachstumsphase liegt schon im MIS 1 und umfasst somit auch das Holozän und die jüngere Dryas. Dass der Flowstone auch in der jüngeren Dryas gewachsen ist, ist ungewöhnlich, da es sich bei der jüngeren Dryas um eine Kaltphase handelt. Es gibt jedoch auch andere Höhlen in Europa, wo Speläotheme in der jüngeren Dryas gewachsen sind. In der Crag Höhle gibt es zum Beispiel einige Speläotheme, die zu dieser Zeit wachsen konnten (Fankhauser et al. 2016). Im Altersmodell ist außerdem zu erkennen, dass das Wachstum nicht konstant erfolgt ist. Das Wachstum beschleunigt sich zwischen  $10,910 \pm 0,026$  ka und  $10,584 \pm 0,023$  ka nämlich. Aus den beiden Alterspunkten lässt sich dort eine Wachstumsgeschwindigkeit von  $82,6 \mu\text{m/a}$  errechnen, was deutlich über der durchschnittlichen Wachstumsgeschwindigkeit im Altersmodell liegt. Dies könnte daran liegen, dass es im Holozän wesentlich wärmer wird.

### Vergleich mit anderen Klimazeitreihen des MIS 3

Der Flowstone BB-15 aus der Bleißberghöhle lässt sich auch mit anderen Klimazeitreihen aus dem MIS 3 in Europa vergleichen wie zum Beispiel Speläotheme aus der Bunkerhöhle, welche sich wie die Bleißberghöhle auch in Deutschland befindet (Weber et al. 2018). Es gibt auch noch Speläotheme aus der Crag Höhle in Südwest Irlands (Fankhauser et al. 2016), Speläotheme aus der Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche im Nordosten Frankreichs (Pons-Branchu et al. 2010), Speläotheme aus der Villars-Höhle im Südwesten Frankreichs (Genty et al. 2010), Speläotheme aus dem Hölloch in der Schweiz (Moseley et al. 2014) und Speläotheme aus der Kleegruben Höhle in den österreichischen Alpen (Spötl et al. 2006) ([Karte: Abbildung 5](#)), welche im MIS 3 gewachsen sind und sich somit gut vergleichen lassen.



*Abbildung 17: (auf Seite 35) Vergleich mit anderen Klimazeitreihen des MIS 3. NGRIP (hellblau) (Seierstad et al. 2014; Rasmussen et al. 2014), Greenland Interstadials mit schwarzen Strichen (Rasmussen et al. 2014), Bunkerhöhle (braun) (Weber et al. 2018), Crag Höhle (lila) (Fankhauser et al. 2016), Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche (rot) (Pons-Branchu et al. 2010), Villars-Höhle (grün) (Genty et al. 2010), Hölloch (gelb) (Moseley et al. 2014), Klee gruben Höhle (dunkelblau) (Spötl et al. 2006) und der Bleßberghöhle (orange). Alle Alter sind mit den 2 $\sigma$ -Fehlerbalken angegeben.*

Der Stalagmit Bu2 aus der Bunkerhöhle weist zwei Wachstumsphasen im MIS 3 auf. Die erste Wachstumsphase geht von  $52,0 + 0,8/ - 0,5$  bis  $50,9 + 0,6/ - 1,3$  ka und die zweite Wachstumsphase geht von  $47,3 + 1,0/ - 0,6$  bis  $42,8 \pm 0,9$  ka (Weber et al. 2018). Der Flowstone BB-15 wächst auch in der Zeit von 52,0 bis 50,9 ka. Diese Zeitspanne liegt im GI-14. Der Hiatus im Bu2, welcher von 50,9 bis 47,3 ka andauert, fällt in das Heinrich-Ereignis 5. Der BB-15 weist zu dieser Zeit auch einen Wachstumsstopp auf. Allerdings wächst der Flowstone BB-15 während der zweiten Wachstumsphase von Bu2 überhaupt nicht weiter. Daraus lässt sich schließen, dass der Wachstumsstopp von 49,9 ka bis 37,9 ka bei dem Flowstone BB-15 nicht auf ungünstige klimatische Bedingungen wie zum Beispiel Permafrost oder starke Aridität zurückzuführen ist, da zu dieser Zeit auch andere Speläotheme wachsen konnten. Der Wachstumsstopp könnte zum Beispiel dadurch entstanden sein, dass das Tropfwasser auf einem anderen Weg in den Grundwasserleiter geflossen ist oder dass die Risse, durch welches das Tropfwasser geflossen ist, verschlossen waren. Außerdem können auch lokale Einflüsse wie zum Beispiel Überflutungen oder Änderungen im Boden für einen Wachstumsstopp sorgen (Pons-Branchu et al. 2010). Jedoch kann ein Wachstum bei diesem Klima schon möglich gewesen sein. Bei dem Stalagmiten Bu2 zeigt sich auch in dieser Phase eine deutlich langsamere Wachstumsgeschwindigkeit. Andere Wachstumsphasen von dem Flowstone BB-15 lassen sich nicht mit dem Stalagmiten Bu2 vergleichen, da das Wachstum von Bu2 bereits bei 47,3 ka aufhört (Weber et al. 2018).

Der Stalagmit Pla-1 aus der Grotte des Puits de Pierre-la-Treiche im Nordosten Frankreichs hat zwei Wachstumsphasen. Die erste geht von  $55,36 \pm 0,95$  bis  $53,34 \pm 0,49$  und die zweite hat ein Alter von  $45,85 \pm 0,49$  ka. Diese Wachstumsphasen korrelieren mit den GI-15, GI-14 und GI-12. Der Flowstone BB-15 zeigt in den GI-15 und GI-14 auch ein Wachstum. Im GI-12 wächst er jedoch nicht (Pons-Branchu et al. 2010).

Im Hölloch lassen sich die GI-13 bis GI-9 nachweisen (Moseley et al. 2014). Der Flowstone BB-15 ist während dieser Zeit gar nicht gewachsen, was aber auch zeigt, dass das Ausbleiben des Wachstums auf lokale Faktoren, wie zum Beispiel andere Routen des Tropfwassers, Überflutungen oder Änderungen im Boden, zurückzuführen sein muss (Pons-Branchu et al. 2010).

Bei den Stalagmiten SPA 49 und SPA 126 aus der Kleegruben Höhle lassen sich die GI-15, GI-14 und GI-13 nachweisen. Diese zeigen zu dieser Zeit auch keinen Wachstumsstopp, da sie in den Alpen unter einem temperierten Gletscher gewachsen sind (Spötl et al. 2006).

In der Villars-Höhle wurden drei Stalagmiten datiert. Nämlich Vil-stm9, Vil-stm27 und Vil-stm14, welche alle auch im MIS 3 gewachsen sind.

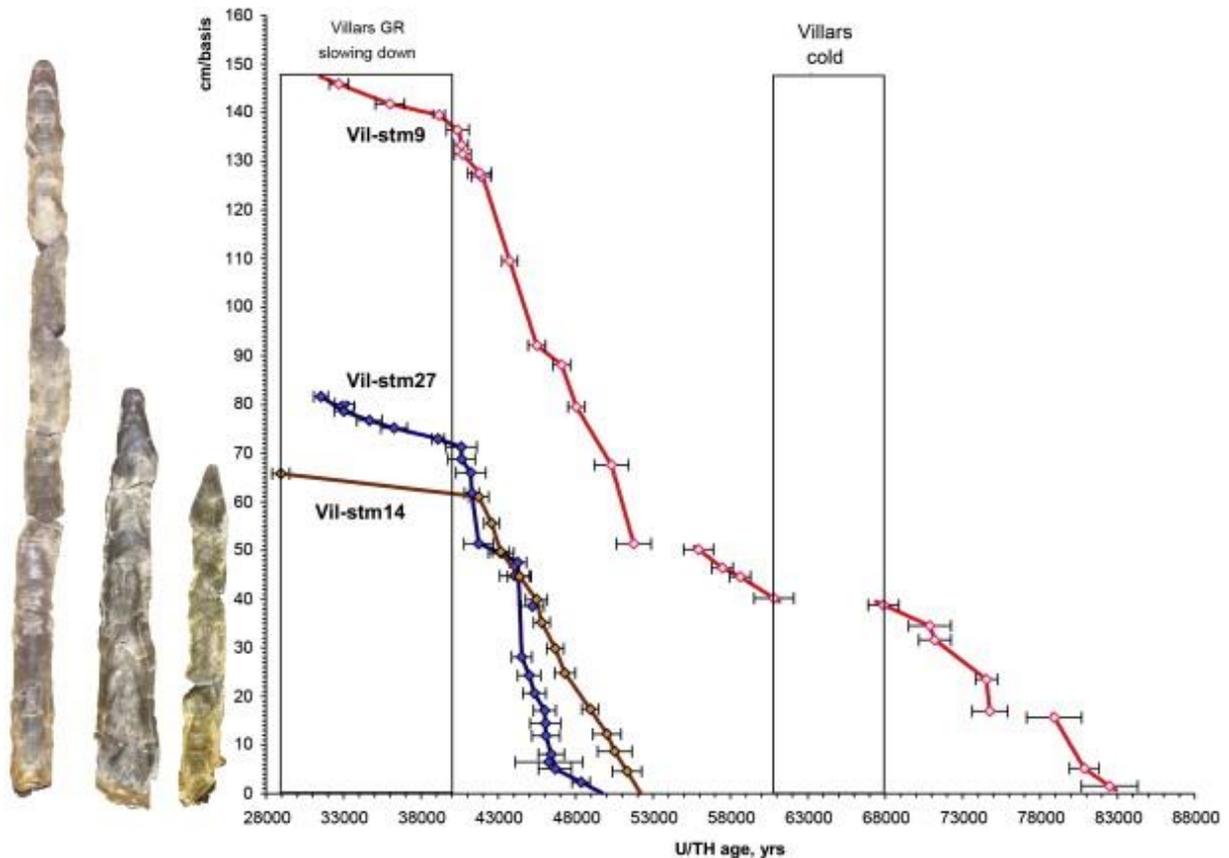


Abbildung 18: Wachstumsraten der Stalagmiten Vil-stm27 (blau), Vil-stm9 (rot) und Vil-stm14 (braun) aus der Villars-Höhle mit 2 $\sigma$ -Fehlerbalken (Genty et al. 2010).

Der Vil-stm27 weist zwischen 49,9 und 46,6 ka eine relativ langsame Wachstumsgeschwindigkeit von 17  $\mu\text{m/a}$  auf. Darauf folgt von 46,6 bis 44,1 ka eine sehr hohe Wachstumsgeschwindigkeit von 280  $\mu\text{m/a}$ . Bei allen drei Stalagmiten sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit bei 40,4 ka bis zum Ende des Wachstums (Wachstumsgeschwindigkeit bei Vil-stm27 14  $\mu\text{m/a}$ ). Die Variationen in Vil-stm27 und den anderen beiden Stalagmiten zeigen drei trockene und kalte Perioden zwischen 48,2 und 46,6 ka, zwischen 44,1 und 41,6 ka und zwischen 40,4 und 31,9 ka. Außerdem gibt es zwei warme und feuchte Phasen zwischen 46,6 und 44,1 ka und zwischen 41,6 und 40,4 ka. Die warme Phase zwischen 46,6 bis 44,1 ka lässt sich dem GI-12 zuordnen und die andere warme Phase zwischen 41,6 und 40,4 ka lässt sich dem GI-10 zuordnen. Der Flowstone BB-15 wächst jedoch in den GI-12 und GI-10 gar nicht. Das zeigt auch wieder, dass der Wachstumsstopp des Flowstones BB-15 auf lokale Einflüsse in der Höhle zurückzuführen sein muss. Die kalte Phase zwischen 48,2 und 46,6 ka kann dem GS-13 zugeordnet

werden. Der Flowstone BB-15 wächst dort gar nicht. Dies liegt daran, dass es im GS-13 zu kalt und zu trocken für das Wachstum des Flowstones BB-15 war. Die nächste kalte Phase von 44,1 bis 41,6 ka umfasst das GS-12 bis GS-11. Der Flowstone BB-15 ist zu dieser Zeit überhaupt nicht gewachsen, da es zu kalt und trocken war. Die nächste kalte Phase, welche von 40,4 und 31,9 ka andauert, ist sehr lang und umfasst das GS-10 bis zum GS-5.2. Im GI-8 wächst der Flowstone BB-15 auch. Es fällt auf, dass die Stalagmiten in der Villars-Höhle generell eine deutlich höhere Wachstumsrate haben. Daraus lässt sich schließen, dass die Bedingungen in der Villars-Höhle für das Wachstum von Speläothemen besser waren. Dies könnte daran liegen, dass die Villars-Höhle weiter südlich liegt und dort somit wärmeres Klima geherrscht hat. Der Stalagmit Vil-stm9 hat früher angefangen zu wachsen als die anderen Stalagmiten. Vil-stm9 zeigt, wie der Flowstone BB-15, in den GI-17 bis GI-15 ein langsames Wachstum. Vil-stm9 zeigt außerdem einen Wachstumsstopp von 55,9 bis 51,7 ka (Genty et al. 2010). Der Flowstone BB-15 zeigt zu dieser Zeit jedoch Wachstum, allerdings hat BB-15 dort auch eine sehr langsame Wachstumsrate von  $1,9 \mu\text{m/a}$ .

In der Crag Höhle lässt sich an dem Speläothem CR028 bei  $58,40 \pm 0,43$  ka das GI-16.2 nachweisen. Die Ereignisse GI-14 und GI-13 sind in der Crag Höhle nicht gut repräsentiert, außer von einem Stalaktiten CR008, welcher ein Alter von  $50,53 \pm 0,35$  ka hat, das dem GI-13c zugeordnet werden kann. Die Abwesenheit von Ablagerung in der Zeit von  $56,76 \pm 0,32$  ka (CR032) bis  $50,53 \pm 0,35$  ka ist ungewöhnlich, da das GI-14 ein relativ langes und gut definiertes Ereignis in Grönland ist und welches auch in Speläothemen von der Kleegruben Höhle in den österreichischen Alpen repräsentiert ist. In Speläothemen der Villars-Höhle im Südwesten Frankreichs ist das GI-14 auch nicht gut repräsentiert. In dem Stalagmiten Vil-stm9 zeigt sich nämlich ein Hiatus von  $55,94 \pm 0,58$  ka bis  $51,78 \pm 0,88$  ka, obwohl dieser im MIS 3 sonst durchgängig gewachsen ist. Dies könnte auf lokale Faktoren hindeuten, aber da dieser Hiatus auch in anderen Speläothemen in der Villars-Höhle auftritt, könnte dies auch auf eine übergreifende klimatische Kontrolle in den mittleren Breiten hindeuten. Diese sind nämlich besonders empfindlich, wenn sich die Bedingungen im Nordatlantik ändern. Der Flowstone BB-15 wächst jedoch das ganze GI-14 und GI-13 hindurch. Allerdings wächst er dort auch nur sehr langsam. In der Crag Höhle gab es vom GI-12 bis zum GI-3 intensives Wachstum. Der Flowstone BB-15 zeigt allerdings im Bereich vom GI-12 bis GI-9 überhaupt kein Wachstum. Dies könnte daran liegen, dass das Wachstum aufgrund von lokalen Faktoren nicht stattgefunden hat, wie zum Beispiel, dass das Tropfwasser nicht an die richtige Stelle gelangt ist. Das GI-8, welches auch im Flowstone BB-15 nachgewiesen wurde, lässt sich auch im Stalagmiten CR025 nachweisen. Dies zeigt, dass es im GI-8 warm und feucht genug für das Wachstum von Speläothemen war (Fankhauser et al. 2016).

## Fazit

Mit Hilfe der Uran-Thorium-Datierung lassen sich die Wachstumsphasen des Flowstones BB-15 aus der Bleißberghöhle im MIS 3 den Greenland Interstadials zuordnen. Die Greenland Interstadials lassen sich jedoch nicht immer eindeutig nachweisen.

Aufgrund der sehr langsamen Wachstumsrate und somit auch der schlechteren Auflösung bei der Datierung für die erste Wachstumsphase beim Flowstone BB-15 war es jedoch nicht möglich, die Wachstumsstopps zwischen den GI-17 bis GI-14 zu erkennen. Allerdings gibt es auch Warmphasen, wo der Flowstone überhaupt nicht gewachsen ist. Mit Hilfe der Vergleiche zu anderen Höhlen aus dem MIS 3 in Europa lässt sich jedoch zeigen, dass der Wachstumsstopp vom GI-12 bis zum GI-9 auf lokale Einflüsse zurückzuführen sein muss und nicht das ganze Klima in Europa zu ungünstige Bedingungen für das Wachstum hatte. Allerdings zeigt dieser lange Wachstumsstopp auch, dass der Flowstone BB-15 nicht in den Heinrich-Ereignissen 4 und 5 gewachsen ist, welche sehr kalte Phasen waren. Die zweite Wachstumsphase konnte jedoch eindeutig dem GI-8 zugeordnet werden. Die dritte Wachstumsphase kann dem GS-7 zugeordnet werden. Dies könnte jedoch auf einen verzögerten Wachstumsstopp im GS-7 zurückzuführen sein.

Der Flowstone BB-15 zeigt im MIS 2 überhaupt kein Wachstum und im MIS 1 ein deutlich schnelleres Wachstum als im MIS 3. Das liegt daran, dass das MIS 3 für ein Interglazial sehr kalt war und somit dort nur sehr langsames Wachstum stattfinden konnte. Das Ausbleiben des Wachstums im MIS 2 ist darauf zurückzuführen, dass es sich beim MIS 2 um ein Glazial handelt.

## Ausblick

An dem Flowstone BB-15 wurden nicht nur Alter bestimmt, sondern es wurden früher bereits auch die stabilen Isotope  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  gemessen. Mit den Daten aus den stabilen Isotopen und mit dem Altersmodell in StalAge könnte somit ein Diagramm mit den stabilen Isotopendaten und den Altern erstellt werden.

Damit könnte man noch mehr Informationen über das Klima gewinnen, da man nun mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten den Temperaturverlauf rekonstruieren kann, weil Speläotheme hauptsächlich in warmem Klima wachsen. Die Änderungen in den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten lassen sich als Veränderung in der Vegetationsdichte, Bodenaktivität und Hydrologie deuten. Je niedriger die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind, desto aktiver ist auch die Vegetation. Somit ist auch die Tropfrate größer, da bei viel Pflanzenwachstum auch mehr  $\text{CO}_2$  im Boden ist, was für das Wachstum von Speläothemen benötigt wird (Genty et al. 2010).

Mit den Altern ist es nämlich nur möglich, die Wachstumsphasen und Wachstumsgeschwindigkeiten mit anderen Klimazeitreihen zu vergleichen. Mit den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und dem Altersmodell kann man noch genauer die Grenzen der GI und GS rekonstruieren und noch genauere Aussagen über die Temperatur treffen. In der Klee gruben-Höhle wachsen die Speläotheme in den Kaltphasen zum Beispiel weiter, da sie sich unter einem temperierten Gletscher befinden. An den niedrigeren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten lässt sich jedoch erkennen, dass es sich um eine Kaltphase handeln muss. Mit den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten könnten die Grenzen der GI und GS auch noch besser rekonstruiert werden, da sie auch genauere Aussagen über das Klima enthalten.

Außerdem könnte man an dem Flowstone auch noch Spurenelemente messen, um noch genauere Aussagen über die chemische Zusammensetzung des Tropfwassers oder die Elementen-Zusammensetzung des Speläothems zu treffen.

Da die Bohrungen für die Altersbestimmungen nicht so genau gemacht werden können, könnte man von dem Flowstone BB-15 auch noch Dünnschliffe anfertigen und somit noch genauere Aussagen darüber treffen, ob in scheinbaren Hiaten das Wachstum nochmal angefangen hat.

## Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Denis Scholz und Dr. Dana Riechelmann für die interessante Aufgabenstellung bedanken.

Besonders danke ich Jennifer Klose für die Betreuung bei den Probenbohrungen und der Säulenchemie sowie für viele hilfreiche Tipps und Anmerkungen für meine Arbeit. Außerdem war sie eine große Hilfe bei allen möglichen Rückfragen zu meiner Arbeit.

Marissa Großkopf möchte ich für die Einführung ins Labor danken.

Viktoria Blumrich danke ich für die Hilfe am Massenspektrometer.

Außerdem möchte ich mich bei Florian Geier bedanken, mit dem ich mich bei Fragen zu StalAge oder Excel immer austauschen konnte.

Ich möchte mich auch bei Dr. Bettina Bojack und Dr. Guido Bojack für die Korrekturlesungen meiner Arbeit bedanken.

Der ganzen Speläothem-Arbeitsgruppe danke ich für die freundliche Aufnahme und Unterstützung.

## Eidesstaatliche Erklärung

Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Institut für Geowissenschaften

Name Bojack ..... Vorname Stephan .....

Matrikelnummer 2738303 .....

### Selbstständigkeitserklärung zur

**Bachelorarbeit (§ 15, Abs. 9)**

**Masterarbeit (§ 15, Abs. 9)**

Ich erkläre ausdrücklich, dass es sich bei der von mir eingereichten schriftlichen Arbeit mit dem Titel

Rekonstruktion des MIS 3 anhand von Wachstumsphasen  
eines präzise datierten Speläothems aus der Bleßberghöhle

um eine von mir selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasste Arbeit handelt.

Ich erkläre ausdrücklich, dass ich sämtliche in der oben genannten Arbeit verwendeten fremden Quellen, auch aus dem Internet (einschließlich Tabellen, Grafiken u. Ä.) als solche kenntlich gemacht habe. Insbesondere bestätige ich, dass ich ausnahmslos sowohl bei wörtlich übernommenen Aussagen bzw. unverändert übernommenen Tabellen, Grafiken u. Ä. (Zitaten) als auch bei in eigenen Worten wiedergegebenen Aussagen bzw. von mir abgewandelten Tabellen, Grafiken u. Ä. anderer Autorinnen und Autoren (Paraphrasen) die Quelle angegeben habe.

Ich erkläre hiermit weiterhin, dass die vorgelegte Arbeit zuvor weder von mir noch – soweit mir bekannt ist – von einer anderen Person an dieser oder einer anderen Hochschule eingereicht wurde.

Darüber hinaus ist mir bekannt, dass die Unrichtigkeit dieser Erklärung eine Benotung der Arbeit mit der Note "nicht ausreichend" zur Folge hat und dass Verletzungen des Urheberrechts strafrechtlich verfolgt werden können.

Datum 2. Juni 2022 ..... Unterschrift Stephan Bojack .....

## Literaturverzeichnis

Baker, Andy; Smart, Peter L.; Ford, D. C. (1993): Northwest European palaeoclimate as indicated by growth frequency variations of secondary calcite deposits. In: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 100 (3), S. 291–301. DOI: 10.1016/0031-0182(93)90059-R.

BB-15 – Science@Bleßberghöhle (2022). Online verfügbar unter <https://bbh.pik-potsdam.de/bb-15/>, zuletzt aktualisiert am 09.03.2022, zuletzt geprüft am 09.03.2022.

Benedikt, J.; Spöndlin, D.; Kind, B. (2009): Investigation of Karst Phenomena and Measures in the Blesberg Tunnel. In: ISRM Regional Symposium - EUROCK 2009: OnePetro.

Bourdon, B. (2003): Introduction to U-series Geochemistry. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52 (1), S. 1–21. DOI: 10.2113/0520001.

Breitenbach, Sebastian F.M.; Plessen, Birgit; Waltgenbach, Sarah; Tjallingii, Rik; Leonhardt, Jens; Jochum, Klaus Peter et al. (2019): Holocene interaction of maritime and continental climate in Central Europe: New speleothem evidence from Central Germany. In: *Global and Planetary Change* 176, S. 144–161. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2019.03.007.

Brook, George A.; Burney, David A.; Cowart, James B. (1990): Desert paleoenvironmental data from cave speleothems with examples from the Chihuahuan, Somali-Chalbi, and Kalahari deserts. In: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 76 (3-4), S. 311–329. DOI: 10.1016/0031-0182(90)90118-Q.

Budsky, Alexander (2020): Palaeoclimate reconstruction of the last 200 ka in south-eastern Spain, based on proxies of speleothems from Cueva Victoria. Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Camarillo, Tia; Mathur, Varun; Mitchell, Tyler; Ratra, Bharat (2018): Median Statistics Estimate of the Distance to the Galactic Center. In: *PASP* 130 (984), S. 24101. DOI: 10.1088/1538-3873/aa9b26.

Cheng, H.; Edwards, R.L; Hoff, J.; Gallup, C.D; Richards, D.A; Asmerom, Y. (2000): The half-lives of uranium-234 and thorium-230. In: *Chemical Geology* 169 (1-2), S. 17–33. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00157-6.

Dörr, Helmut; Münnich, K. O. (1986): Annual Variations of the  $^{14}\text{C}$  Content of Soil  $\text{CO}_2$ . In: *Radiocarbon* 28 (2A), S. 338–345. DOI: 10.1017/S0033822200007438.

Dorsten, Ingo; Hülsmann, Thomas; Hüser, Annette (2007): Das Herbstlabyrinth-Adventhöhle-System Neue Forschungsergebnisse aus der größten hessischen Höhle – Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde – 127: 103 - 130. Online verfügbar unter [https://www.zobodat.at/pdf/Jahrbuch-Nassauischen-Verein-Naturkunde\\_127\\_0103-0130.pdf](https://www.zobodat.at/pdf/Jahrbuch-Nassauischen-Verein-Naturkunde_127_0103-0130.pdf), zuletzt geprüft am 25.02.2022.

Fairchild, I. J.; Frisia, S.; Borsato, A.; Tooth, A.F. (2006): Chapter 7: Speleothems. Online verfügbar unter <https://core.ac.uk/download/pdf/19374.pdf>, zuletzt geprüft am 14.02.2022.

Fairchild, Ian J.; Baker, Andy (2012): *Speleothem Science. From Process to Past Environments*: John Wiley & Sons.

Fankhauser, Adelheid; McDermott, Frank; Fleitmann, Dominik (2016): Episodic speleothem deposition tracks the terrestrial impact of millennial-scale last glacial climate variability in SW Ireland. In: *Quaternary Science Reviews* 152, S. 104–117. DOI: 10.1016/j.quascirev.2016.09.019.

Genty, D.; Blamart, D.; Ouahdi, R.; Gilmour, M.; Baker, A.; Jouzel, J.; Van-Exter, Sandra (2003): Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. In: *Nature* 421 (6925), S. 833–837. DOI: 10.1038/nature01391.

Genty, Dominique; Combourieu-Nebout, Nathalie; Peyron, Odile; Blamart, Dominique; Wainer, Karine; Mansuri, Fatima et al. (2010): Isotopic characterization of rapid climatic events during OIS3 and OIS4 in Villars Cave stalagmites (SW-France) and correlation with Atlantic and Mediterranean pollen records. In: *Quaternary Science Reviews* 29 (19-20), S. 2799–2820. DOI: 10.1016/j.quascirev.2010.06.035.

Hans Wedepohl, K. (1995): The composition of the continental crust. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (7), S. 1217–1232. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00038-2.

Hoffmann, D. L.; Richards, D. A.; Elliott, T. R.; Smart, P. L.; Coath, C. D.; Hawkesworth, C. J. (2005): Characterisation of secondary electron multiplier nonlinearity using MC-ICPMS. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 244 (2-3), S. 97–108. DOI: 10.1016/j.ijms.2005.05.003.

Holden, N. E. (1990): Total half-lives for selected nuclides. In: *Pure and Applied Chemistry* 62 (5), S. 941–958. DOI: 10.1351/pac199062050941.

Imbrie, J.; Hays, J. D.; Martinson, D. G.; McIntyre, A.; Mix, A. C.; Morley, J. et al. (1984): The orbital theory of Pleistocene climate: support from a revised chronology of the marine  $\delta^{18}\text{O}$  record. Online verfügbar unter [https://epic.awi.de/id/eprint/41839/1/imbrie-etal\\_1984.pdf](https://epic.awi.de/id/eprint/41839/1/imbrie-etal_1984.pdf).

Jaffey, A. H.; Flynn, K. F.; Glendenin, L. E.; Bentley, W. C.; Essling, A. M. (1971): Precision Measurement of Half-Lives and Specific Activities of  $\text{U}^{235}$  and  $\text{U}^{238}$ . In: *Phys. Rev. C* 4 (5), S. 1889–1906. DOI: 10.1103/PhysRevC.4.1889.

Jouzel, J.; Masson-Delmotte, V.; Cattani, O.; Dreyfus, G.; Falourd, S.; Hoffmann, G. et al. (2007): Orbital and millennial Antarctic climate variability over the past 800,000 years. In: *Science (New York, N.Y.)* 317 (5839), S. 793–796. DOI: 10.1126/science.1141038.

Kottek, Markus; Grieser, Jürgen; Beck, Christoph; Rudolf, Bruno; Rubel, Franz (2006): World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. In: *metz* 15 (3), S. 259–263. DOI: 10.1127/0941-2948/2006/0130.

Lisiecki, Lorraine E.; Raymo, Maureen E. (2005): A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic  $\delta^{18}\text{O}$  records. In: *Paleoceanography* 20 (1), n/a-n/a. DOI: 10.1029/2004PA001071.

Meyer, M. C.; Cliff, R. A.; Spötl, C.; Knipping, M.; Mangini, A. (2009): Speleothems from the earliest Quaternary: Snapshots of paleoclimate and landscape evolution at the northern rim of the Alps. In: *Quaternary Science Reviews* 28 (15-16), S. 1374–1391. DOI: 10.1016/j.quascirev.2009.01.010.

Moseley, Gina E.; Spötl, Christoph; Svensson, Anders; Cheng, Hai; Brandstätter, Susanne; Edwards, R. Lawrence (2014): Multi-speleothem record reveals tightly coupled climate between central Europe and Greenland during Marine Isotope Stage 3. In: *Geology* 42 (12), S. 1043–1046. DOI: 10.1130/G36063.1.

Obert, J. Christina; Scholz, Denis; Felis, Thomas; Brocas, William M.; Jochum, Klaus P.; Andreae, Meinrat O. (2016):  $^{230}\text{Th}/\text{U}$  dating of Last Interglacial brain corals from Bonaire (southern Caribbean) using bulk and theca wall material. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 178, S. 20–40. DOI: 10.1016/j.gca.2016.01.011.

Pons-Branchu, Edwige; Hamelin, Bruno; Losson, Benoit; Jaillet, Stephane; Brulhet, Jacques (2010): Speleothem evidence of warm episodes in northeast France during Marine Oxygen Isotope Stage 3 and implications for permafrost distribution in northern Europe. In: *Quaternary Research* 74 (2), S. 246–251. DOI: 10.1016/j.yqres.2010.06.007.

projekt | Thüringer Höhlenverein e.V (2022). Online verfügbar unter <http://web.thueringer-hoehlenverein.de/projekte/>, zuletzt aktualisiert am 19.03.2022, zuletzt geprüft am 19.03.2022.

Rasmussen, Sune O.; Bigler, Matthias; Blockley, Simon P.; Blunier, Thomas; Buchardt, Susanne L.; Clausen, Henrik B. et al. (2014): A stratigraphic framework for abrupt climatic changes during the Last Glacial period based on three synchronized Greenland ice-core records: refining and extending the INTIMATE event stratigraphy. In: *Quaternary Science Reviews* 106, S. 14–28. DOI: 10.1016/j.quascirev.2014.09.007.

Ray, Jyotiranjana S.; Ramesh, R. (2000): Rayleigh fractionation of stable isotopes from a multicomponent source. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2), S. 299–306. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00181-7.

- Richards, David A.; Dorale, Jeffrey A. (2003): Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. In: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52 (1), S. 407–460. DOI: 10.2113/0520407.
- Roe, Gerard H. (2005): OROGRAPHIC PRECIPITATION. In: *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 33 (1), S. 645–671. DOI: 10.1146/annurev.earth.33.092203.122541.
- Scholz, Denis; Hoffmann, Dirk (2008): 230Th/U-dating of fossil corals and speleothems. In: *E&G Quaternary Sci. J.* 57 (1/2), S. 52–76. DOI: 10.3285/eg.57.1-2.3.
- Scholz, Denis; Hoffmann, Dirk L. (2011): StalAge – An algorithm designed for construction of speleothem age models. In: *Quaternary Geochronology* 6 (3-4), S. 369–382. DOI: 10.1016/j.quageo.2011.02.002.
- Seelmann-Eggebert, W.; Pfennig, G.; Münzel, H.; Klewe-Nebenius, H. (1981): Nuklidkarte. 5. Auflage. Lage, Lippe: Haberbeck.
- Seierstad, Inger K.; Abbott, Peter M.; Bigler, Matthias; Blunier, Thomas; Bourne, Anna J.; Brook, Edward et al. (2014): Consistently dated records from the Greenland GRIP, GISP2 and NGRIP ice cores for the past 104 ka reveal regional millennial-scale  $\delta^{18}\text{O}$  gradients with possible Heinrich event imprint. In: *Quaternary Science Reviews* 106, S. 29–46. DOI: 10.1016/j.quascirev.2014.10.032.
- Siddall, M.; Rohling, E. J.; Thompson, W. G.; Waelbroeck, C. (2008): Marine isotope stage 3 sea level fluctuations: Data synthesis and new outlook. In: *Rev. Geophys.* 46 (4). DOI: 10.1029/2007RG000226.
- Sierralta, Melanie; Katzschmann, Lutz; Nikonow, Wilhelm; Rammlmair, Dieter (2015): Insights in Bleißberg cave: speleothem chronology and geochemical research. In: 75. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft 2015. Online verfügbar unter [https://www.researchgate.net/profile/tanja-tillmann/publication/274069268\\_aminosaure-datierungen\\_und\\_georadarmessungen\\_eine\\_erfolgreiche\\_methodenkombination\\_fur\\_kustennahe\\_sedimentationsraume](https://www.researchgate.net/profile/tanja-tillmann/publication/274069268_aminosaure-datierungen_und_georadarmessungen_eine_erfolgreiche_methodenkombination_fur_kustennahe_sedimentationsraume).
- Sirocko, F.; Knapp, H.; Dreher, F.; Förster, M. W.; Albert, J.; Brunck, H. et al. (2016): The ELSA-Vegetation-Stack: Reconstruction of Landscape Evolution Zones (LEZ) from laminated Eifel maar sediments of the last 60,000 years. In: *Global and Planetary Change* 142, S. 108–135. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2016.03.005.
- Spötl, Christoph; Mangini, Augusto; Richards, David A. (2006): Chronology and paleoenvironment of Marine Isotope Stage 3 from two high-elevation speleothems, Austrian Alps. In: *Quaternary Science Reviews* 25 (9-10), S. 1127–1136. DOI: 10.1016/j.quascirev.2005.10.006.

Thermo Fisher Scientific Inc. (2011): NEPTUNE Plus Multicollector ICPMS - Another step ahead in MC-ICP-MS. Online verfügbar unter <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/BR-30197-ICP-MS-NEPTUNE-Plus-MC-BR30197-EN.pdf>, zuletzt geprüft am 27.02.2022.

van Meerbeeck, C. J.; Renssen, H.; Roche, D. M. (2009): How did Marine Isotope Stage 3 and Last Glacial Maximum climates differ? – Perspectives from equilibrium simulations. In: *Clim. Past* 5 (1), S. 33–51. DOI: 10.5194/cp-5-33-2009.

Wanner, Heinz; Brönnimann, Stefan; Casty, Carlo; Gyalistras, Dimitrios; Luterbacher, Jürg; Schmutz, Christoph et al. (2001): North Atlantic Oscillation – Concepts And Studies. In: *Surveys in Geophysics* 22 (4), S. 321–381. DOI: 10.1023/A:1014217317898.

Weber, Michael; Scholz, Denis; Schröder-Ritzrau, Andrea; Deininger, Michael; Spötl, Christoph; Lugli, Federico et al. (2018): Evidence of warm and humid interstadials in central Europe during early MIS 3 revealed by a multi-proxy speleothem record. In: *Quaternary Science Reviews* 200, S. 276–286. DOI: 10.1016/j.quascirev.2018.09.045.

Wieser, Michael E.; Schwieters, Johannes B. (2005): The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 242 (2-3), S. 97–115. DOI: 10.1016/j.ijms.2004.11.029.

Wilschefschi, Scott C.; Baxter, Matthew R. (2019): Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. In: *The Clinical Biochemist Reviews* 40 (3), S. 115–133. DOI: 10.33176/AACB-19-00024.