

Johannes-Gutenberg-Universität

Institut für Geowissenschaften

Spurenelementanalyse eines Speläothems der Marinen Isotopenstadien 9 und 11 aus der Blessberghöhle

Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science

Sofia Kühne

Matrikelnummer: 2753456

Erstgutachter: Prof. Dr. Denis Scholz

Zweitgutachter: Dr. Michael Weber

Abgabe: 30.08.2023

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einem Speläothem aus der Blessberghöhle in Thüringen. Diese Probe hatte jeweils eine Wachstumsphase während des Marinen Isotopenstadiums 11 und während des Marinen Isotopenstadiums 9. Dazwischen scheint es zu einem Wachstumsstopp gekommen zu sein. Die Probe wurde bereits datiert und auf Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope untersucht, wobei im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich die Spurenelemente gemessen wurden. Durch die Interpretation dieser Daten lassen sich Schlüsse über das Klima ziehen. Allerdings ist die genaue Analyse der Daten komplex, weshalb der Vergleich mit globalen Klimatrends von großer Bedeutung ist.

Für das MIS 11 deuten die Daten auf eine sich verändernde Umwelt in Richtung trockeneres und vegetationsärmeres Klima hin, das aufgrund der abflachenden globalen Temperatur zu dieser Zeit erklärt werden kann. Es lässt sich anhand von einer schnelleren Wachstumsrate auf erhöhten Niederschlag während des Wachstums schließen, im Gegensatz zum MIS 9. Im Bezug auf das MIS 9 sind keine eindeutigen Schlussfolgerungen möglich, doch das stabile Verhalten der Werte lässt darauf schließen, dass das Klima während des Höhepunkts des MIS 9-Wachstums (9e) nur geringe Veränderungen aufwies. Diese sind nicht eindeutig zu interpretieren, da unterschiedliche Argumente für oder gegen Vegetationswachstum und Niederschlagsmengen vorliegen.

Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Interpretation der vorliegenden Daten Unsicherheiten birgt. Zusätzliche Informationen wie ein Vergleich zu Proben aus der Höhle, die zur gleichen Zeit wuchsen, sowie mehr Wissen über lokale Faktoren, die die Höhlenbedingungen beeinflusst haben und weitere Altersdatierungen könnten zu einer akkurateren Deutung führen. Daher wären weitere Forschungsarbeiten erforderlich, um die aufgestellten Vermutungen zu verifizieren und um ein umfassenderes Bild der vergangenen Gegebenheiten zu erhalten.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	1
1. Einleitung	3
2. Grundlagen.....	4
2.1 Entstehung von Tropfsteinhöhlen	4
2.2 Prior Calcite Precipitation	7
2.3 Marine Isotopen Stadien	8
2.3.1 Ursachen für Klimaschwankungen.....	9
2.3.2 MIS 11	11
2.3.3 MIS 9	12
2.4 $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in Speläothemen	13
2.5 Spurenelemente und deren Bedeutung.....	16
3. Material und Methodik.....	19
3.1 Geologischer Überblick.....	19
3.2 Probenbeschreibung.....	20
3.3 Probenaufbereitung	21
4. Auswertung.....	24
4.1 Altersdatierung.....	24
4.2 Spurenelemente in der Probe BB_2.1	26
4.2.1 BB_2.1 im MIS 11	27
4.2.2 BB_2.1 im MIS 9	30
5. Diskussion	34
5.1 Wachstum der Probe.....	35
5.2 Interpretation der Daten im MIS 11	37
5.2.1 $\delta^{18}\text{O}$ der Probe im globalen Kontext	37
5.2.2 $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich zu $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe.....	38
5.2.3 Mg, Sr und Ba der Probe im Vergleich	38
5.2.4 P und U der Probe im Vergleich.....	39
5.3 Interpretation der Daten im MIS 9	40
5.3.1 $\delta^{18}\text{O}$ der Probe im globalen Kontext.....	40
5.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich zu $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe.....	41
5.3.3 Mg, Sr und Ba der Probe im Vergleich	41

5.3.4 P und U der Probe im Vergleich	42
5.4 Fehlerpotential	42
Fazit	44
Danksagung	46
Eidstaatliche Erklärung	47
Quellenverzeichnis	48

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Wasser infiltriert den Epikarst und kann in der vardosen Zone gespeichert oder unterschiedlich schnell transportiert werden bzw. sofort von der Erdoberfläche bis in die phreatische Zone gelangen (Jones, 2013).....	5
Abbildung 2 Die Ausfällung von Calcium in Abhängigkeit von $p\text{CO}_2$ (Kukuljan et al., 2021)	6
Abbildung 3 Marine Isotopenstadien 1 bis 63 (Lisiecki und Raymo, 2005)	8
Abbildung 4 Präzession der Äquinoktien (Kaler, 2002) (links) Exzentrizität der Umlaufbahn der Erde (Huybers, 2006) rechts	9
Abbildung 5 Graph 1: Antikorrelation von Tagen mit Intensität $> 275 \text{ W/m}^2$ (blau) und durchschnittliche Intensität während dieser Phase (rot) Graph 2: Sommer Energie (rot) und zeitl. Änderungsrate von $\delta^{18}\text{O}$ (frühes Pleistozän) Graph 3: Sommer Energie (rot) und zeitl. Änderungsrate von $\delta^{18}\text{O}$ (spätes Pleistozän)	10
Abbildung 6 Vergleich von Vostok ice core und EPICADome C (Raynaud et al., 2005)	12
Abbildung 7 $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, CH_4 , CO_2 , δD und Staub Werte aus dem Vostok Eisbohrkern im Bezug zur Zeit (Lachniet, 2009).....	13
Abbildung 8 Die wichtigsten Prozesse relevant für den $\delta^{18}\text{O}$ für die Paläoklimatologie (Lachniet, 2009).....	14
Abbildung 9 geologische Übersichtskarte von Mitteleuropa (in Anlehnung an Herrnkind et al., 2023) (links) der Untersuchungsort in der Nähe des Thüringer Schiefergebirges (mr-kartographie, Gotha) (rechts, oben) Übersicht der Blessberghöhle (rechts, unten).....	19
Abbildung 10 Probe BB-2.1 aus der Blessberghöhle schwarz: Spurenelemente, blau: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$, pink: Altersmessung	20
Abbildung 11 Agilent 7700 Series Quadrupol ICP-MS (Agilent Technologies, Inc., 2010).....	22
Abbildung 12 Der untere Teil der Probe mit Referenzproben befestigt für die Laserkammer	22
Abbildung 13 Altersmodel des MIS 9	25
Abbildung 14 Altersmodel des MIS 11	25
Abbildung 15 Korrelation zwischen Spurenelementen MIS 11 gelb: $r > 0.5$	27
Abbildung 16 Mg, Sr und Ba in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka).....	27
Abbildung 17 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg und Sr/Ca in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)	28
Abbildung 19 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg und Sr/Ca in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)	29
Abbildung 20 ^{238}U in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)	30
Abbildung 21 Korrelation zwischen Spurenelementen und deren Isotopen MIS 9 gelb: $r > 0.5$, grün: Isotopenvergleich	30
Abbildung 22 Mg, Sr86 und Ba138 in mg/g in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka).....	31
Abbildung 23 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg und Sr/Ca in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)	32

Abbildung 24 Phosphor im $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)	32
Abbildung 25 ^{238}U in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)	33
Abbildung 26 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11 und 9 im globalen Vergleich, im Bezug zum Alter (ka)	34
Abbildung 27 Sr und Mg $\mu\text{g/g}$, $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11 im globalen Vergleich, im Bezug zum Alter (ka)	37
Abbildung 28 Sr und Mg $\mu\text{g/g}$, $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9 im globalen Vergleich, im Bezug zum Alter (ka)	40

1. Einleitung

Um vergangenes Klima zu rekonstruieren, können Speläotheme wertvolle Proxys sein, da sich unterirdisch kalzitische Ablagerung über Jahrtausende hinweg fast ungestört bilden konnten (Holzkämper et al., 2005). Darüber hinaus lassen sich auch zwischenjährliche Prozesse beobachten (Wong et al., 2015), die die Analyse des Einflusses der Jahreszeiten ermöglicht.

Die Menge und Isotopie bestimmter Elemente in Speläothemen kann durch klimatische Prozesse beeinflusst werden, wozu beispielsweise die stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope gemessen werden. Allerdings hat zusätzlich die Messung von Spurenelementen in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung für die Klimarekonstruktion gewonnen (McDermott, 2004).

Durch den Vergleich von Spurenelementen, $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ der Probe als Klimaproxys und dem Vergleich mit anderen Archiven, können die komplexen Zusammenhänge des Klimas genauer rekonstruiert werden. Dadurch können Informationen über klimatische Umstände, wie Niederschlag, die Vegetationsdynamik, Prozesse im Untergrund und das Wachstumsverhalten der Speläotheme gewonnen werden. Die Erkenntnisse der Paläoklimarekonstruktion können dabei helfen Klimamodelle für die Zukunft zu verbessern.

Diese Arbeit behandelt ein Speläothem (BB-2.1) aus der Blessberghöhle in Thüringen, dessen Ablagerungen zeitlich in die Marinen Isotopenstadien 11 und 9 einzuordnen sind. Eine präzise und absolute Altersbestimmung wurde mithilfe der Massenspektrometrie durchgeführt, indem die Zerfallsrate von Uran und Thorium berechnet wurde (Shen et al., 2002).

Zusätzlich wurden die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope der Probe sowie einige Spurenelemente gemessen. Durch die Analyse dieser Daten in Verbindung mit dem datierten Alter und anderen paläoarchäologischen Archiven wird es möglich, Einblicke in die damaligen Einflüsse auf die Entstehung dieses Tropfsteins zu gewinnen.

2. Grundlagen

Um die Analyse der Spurenelemente, die des $\delta^{18}\text{O}$ und des $\delta^{13}\text{C}$ interpretieren zu können, ist ein Verständnis für die Parameter von verschiedenen klimatischen Ereignissen und ihre Auswirkung auf die Paläoarchive vorausgesetzt. Viele verschiedene Faktoren können den Prozess des Transportes und der Einlagerung der Elemente und dessen Isotope in den Speläothem beeinflussen.

Dabei wird die Variation der Elemente zu bestimmten Bedingungen innerhalb und außerhalb der Höhle beobachtet und miteinander verglichen. Da es schwierig ist alle Faktoren, die das Wachstum beeinflussen zu bestimmen, wird üblicherweise die Änderungsrate oder die Korrelation zwischen den Elementen verglichen und nicht die absoluten Werte.

Sogar in verschiedenen Speläothemen innerhalb einer Höhle, die den gleichen Klima- und Umwelteinflüssen ausgesetzt waren und sind, können unterschiedliche Mengen und Verhältnisse der Spurenelemente und Isotope gemessen werden.

2.1 Entstehung von Tropfsteinhöhlen

Die Entstehung von Tropfsteinhöhlen beginnt in Wirtsgesteinen wie Kalkstein (CaCO_3) oder Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Dort kann Wasser gespeichert und transportiert werden. Mit der Zeit wird das Gestein ausgehöhlt. Wenn das Wasser aus dem Gestein drainiert wird, sinkt der Wasserspiegel (Fairchild und Baker, 2012). In den nun leeren Passagen im Untergrund können dann Speläotheme entstehen. Das Sickerwasser aus der darüber liegenden Erde, das dann in den Epikarst gelangt, enthält gelöste Substanzen, die sich dort allmählich ablagern. (Jones, 2013 siehe Abb.: 1). Diese Höhlen sind in allen kontinentalen Regionen zu finden und sind von der Verfügbarkeit des Wirtsgesteins und des flüssigen Wassers abhängig. Durch tektonische Aufhebungen von Kontinentalschichten ist es möglich diese Höhlen auf Bergspitzen zu finden, aber auch weit unter dem Meeresspiegel, im Falle, dass sie während einer Eiszeit entstanden sind, wo der Meeresspiegel beträchtlich niedriger war als heute. Diese Hohlräume können sich über die Zeit vergrößern bis sich Höhlen bilden. Unter Umständen entwickeln sich im Untergrund kilometerlange Gänge und Höhlen mit Höhen und Breiten von hunderten von

Metern, mit Stalagmiten, die bis zu 80 m hoch sind, wie in der vietnamesischen Karstregion Hang Sơn Đoòng (Ponta et al., 2022).

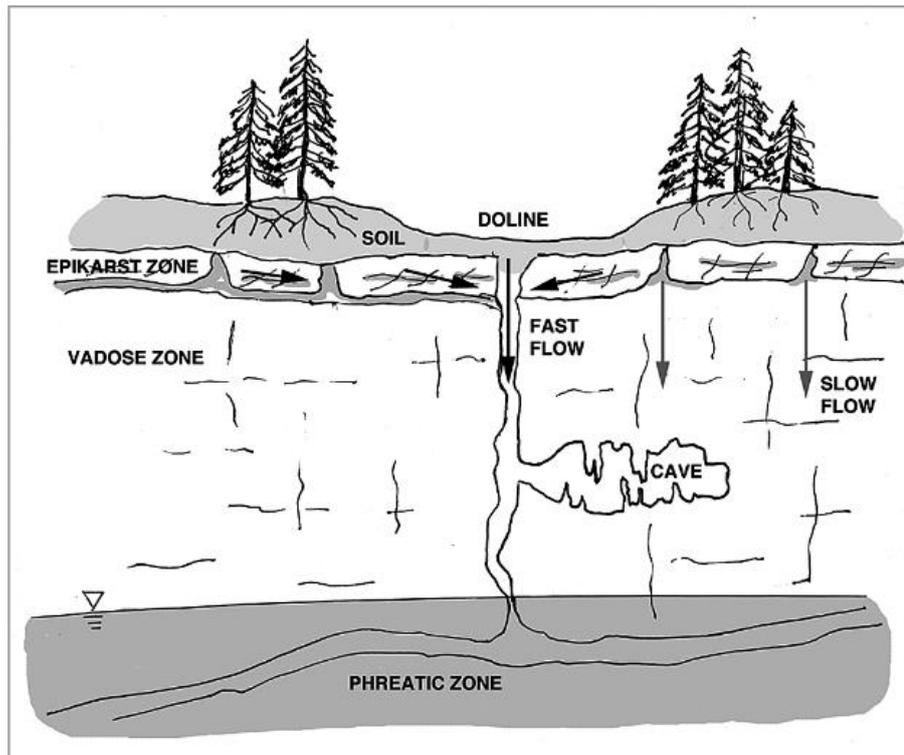


Abbildung 1 Wasser infiltriert den Epikarst und kann in der vadosen Zone gespeichert oder unterschiedlich schnell transportiert werden bzw. sofort von der Erdoberfläche bis in die phreatische Zone gelangen (Jones, 2013).

Chemisch gesehen befindet sich in der Erde und im oberen Teil des Epikarstes Wasser mit gelöstem CaCO_3 , das ungesättigt ist. Da drunter, in der vadosen Region, beginnt die Ausfällung von CaCO_3 . Die Menge an gelöstem CaCO_3 ist abhängig vom pH-Wert und des Partialdrucks des CO_2 (Fairchild und Baker, 2012) (siehe Abb.: 2).

Eine produktivere Vegetation führt dazu, dass der $p\text{CO}_2$ in der Erde ansteigt, aufgrund von höherer mikrobiotischer Aktivität und Wurzelatmung (Mischel, 2019).

Das Wasser, das durch die Erde sickert, nimmt das CO_2 auf, bildet Kohlensäure ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$), und erhält ebenfalls einen höheren $p\text{CO}_2$. Dadurch ist es in der Lage Kalzit aus dem Kalkgestein zu lösen ($\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$) bis es ein Gleichgewicht im Hinblick auf die Sättigung von CaCO_3 im Wasser erreicht. In der Höhle beginnt das CO_2 aus dem Wasser zu diffundieren, da der Partialdruck in der Luft der Höhle niedriger ist als im Wasser. Das bringt

das Gleichgewicht durcheinander, da sich im Verhältnis weniger Kohlensäure im Gegensatz zu Calcium in der Lösung befindet. Das Wasser ist übersättigt und Calciumcarbonat fällt aus ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow + \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$) (Dreybrodt und Scholz, 2011).

Schlussendlich bilden sich in diesem Ablauf verschiedene Speläotheme. Das CO_2 ist die Schlüsselkomponente, wenn es um die Prozesse, wie die Auslösung des Kalkgesteins oder die Wachstumsrate der Speläothemen, geht. Diese wiederum werden von Faktoren, wie der CO_2 Bodenproduktion oder die Art und Weise der Bewegung des Wassers im Karstgestein, kontrolliert (Pu et al., 2018).

Generell ist der $p\text{CO}_2$ der Atmosphäre um ein Vielfaches geringer als der in der Höhle. Je weniger Luftaustausch möglich ist, umso höher ist dementsprechend der $p\text{CO}_2$. (Kempe et al., 1998). Der partielle Druck von Kohlenstoffdioxid der Luft wird zum Teil durch die Höhlenventilation kontrolliert, die abhängig von den Jahreszeiten bzw. nassen und trockenen Perioden ist (Pu et al., 2018). Im Sommer kann das $p\text{CO}_2$ in der Höhlenluft um ein Vielfaches höher sein als im Winter (Dreybrodt und Scholz, 2011) und dadurch kommt es zu weniger Ausfällung von Calciumcarbonat in der Höhle (Dreybrodt und Fohlmeister, 2022).

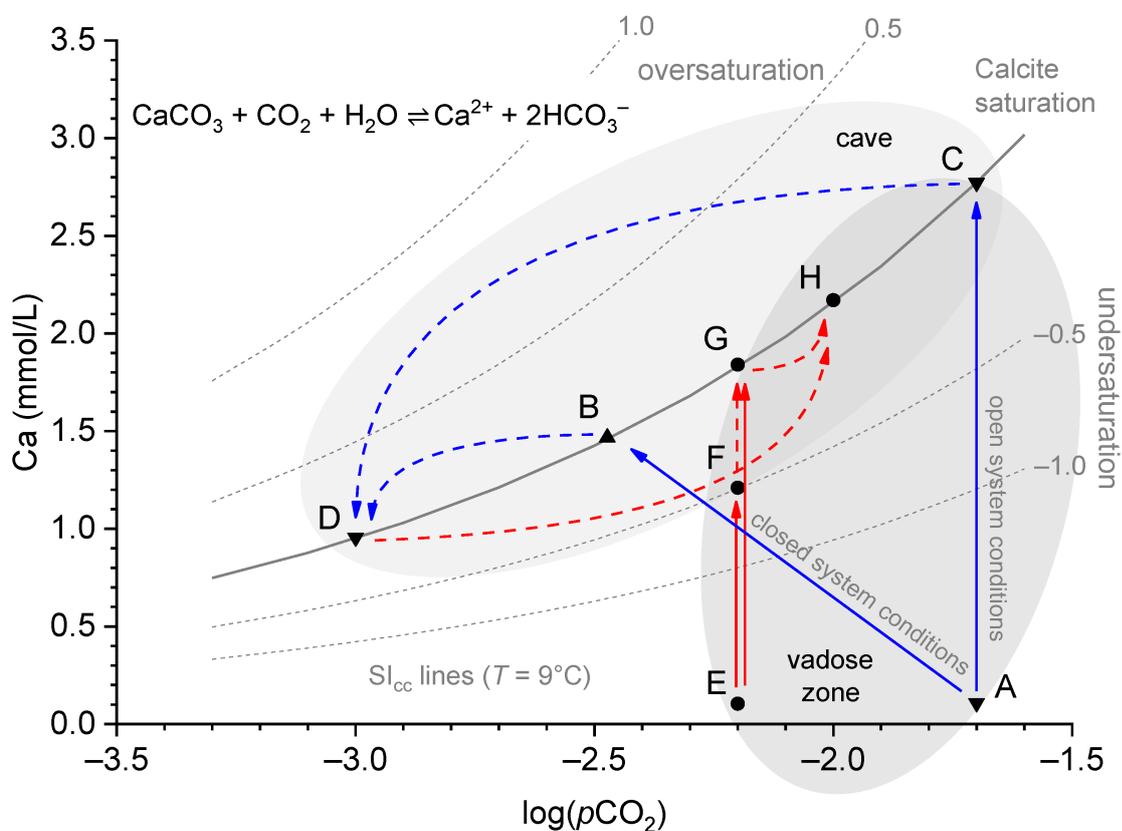


Abbildung 2 Die Ausfällung von Calcium in Abhängigkeit von $p\text{CO}_2$ (Kukuljan et al., 2021)

2.2 Prior Calcite Precipitation

Während das Wasser durch den Karst läuft, kommt es des Öfteren zu einer Ausfällung von Calciumcarbonat, bevor das Tropfwasser den Speläothem erreicht (PCP). Das Tropfwasser mit mehr PCP führt zu einer geringeren Übersättigung des Wassers. Langfristig gesehen bedeutet das einen langsameren Wachstum der Speläotheme (Fairchild und Baker 2012). Dieser Effekt wird verstärkt, wenn es zusätzlich zu Evaporationen in der Höhle kommt (Fairchild and Treble, 2009). Daraus folgt ein höheres Verhältnis von Spurenelementen zu Calcium im Tropfwasser.

Da es zu trockeneren Zeiten mehr belüftete Zonen innerhalb des Systems gibt, kann das Wasser einfacher entgasen und es kommt zu mehr PCP. Darum kann dieser Prozess mit arideren Perioden assoziiert werden. Gleichzeitig führt eine Erhöhung von PCP und Entgasung systematisch zu höheren $\delta^{13}\text{C}$ Werten (Fairchild et al., 2000).

Da die Ausfällung von CaCO_3 vom $p\text{CO}_2$ der Höhlenluft und des Wassers abhängig ist, hängt auch PCP indirekt von der mikrobiellen Atmung, der Wurzelatmung der überliegenden Erde und der vadosen Zone, wie auch von der biologischen Aktivität in der Höhle und dem Entweichen des CO_2 aus der Höhle an die Atmosphäre ab (Fairchild and Baker, 2012). Das Höhlen- CO_2 ist oft saisonal unterschiedlich. Die Ursache dafür ist primär das Temperatur- oder Druckgefälle, das die Höhlenventilation beeinflusst. Typisch sind temperaturgesteuerte Auftriebsströmungen, die eine stärkere Ventilation im Winter verursachen. Dadurch kommt es zu einen geringeren $p\text{CO}_2$ Wert (Spötl et al., 2005).

Oft wird PCP durch die Mg/Ca oder Sr/Ca Verhältnisse in Speläothemen diagnostiziert. Grund dafür ist, dass es zu einer Erhöhung von Mg und Sr im Verhältnis zu Ca kommt, weil immer weniger Ca im Wasser enthalten ist, wenn CaCO_3 ausfällt. Zusätzlich erhöht sich das Verhältnis von Mg/Ca und Sr/Ca, weil die Residenzzeit des Wassers im Karst länger wird, da in trockeneren Zeiten in der Regel weniger Regenwasser nachkommt (Treble, 2015).

2.3 Marine Isotopen Stadien

Die Probe BB-2.1 aus der Blessberghöhle ist nach Bestimmung des Alters in das Marine Isotopenstadium 11 und 9 einzuordnen. Diese fanden jeweils vor 424 bis 374 ka und 337 bis 300 ka statt und können beispielsweise am Gehalt von $\delta^{18}\text{O}$ in benthischen Foraminiferen (Abb.: 3) eingegrenzt werden (Lisiecki und Raymo, 2005). Sie befinden sich in der Periode des Quartärs, in der Epoche des Pleistozäns und in der Stufe des Chibaniums (Cohen et al., 2023).

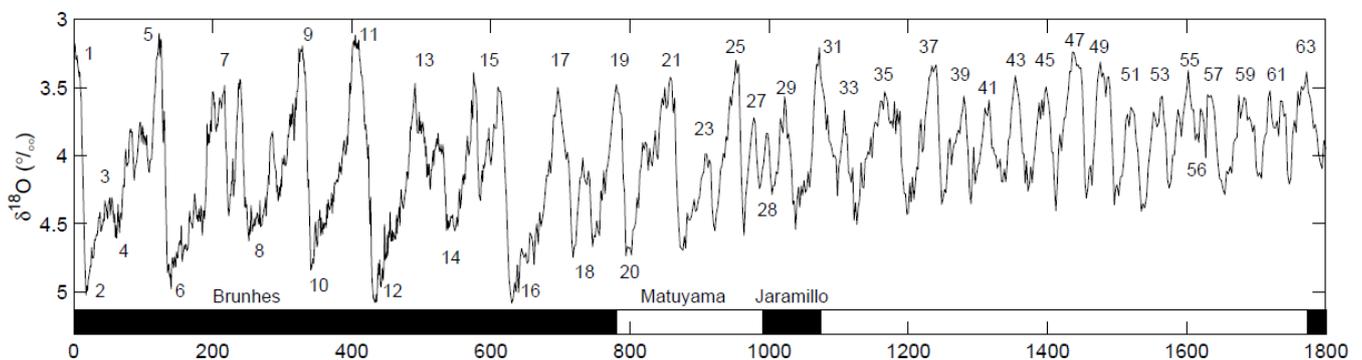


Abbildung 3 Marine Isotopenstadien 1 bis 63 (Lisiecki und Raymo, 2005)

Grund für die Schwankungen von der Isotopie des Sauerstoffes in den Foraminiferen beziehungsweise im Ozean, ist die Bildung von Gletschern durch Niederschlag. Leichtere Wassermoleküle verdunsten eher und wenn diese Moleküle mit den leichteren Sauerstoffisotopen im Wasser an polaren Regionen abregnen und vereisen, bleiben im Verhältnis mehr schwerere Isotope im Ozean zurück. Wenn sich der Sauerstoff nun in die Schalen der benthischen Foraminiferen einbaut, ist im Verhältnis mehr ^{18}O vorhanden. Daraufhin wird das Sauerstoffisotopenverhältnis der Probe mit dem Verhältnis des PeeDee-Belemniten (VPDB) für Calciumcarbonate verglichen (Craig, 1957) um den δ -Wert zu berechnen. Deshalb bedeuten höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte kalte glaziale Perioden und niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ Werte wärmere interglaziale Intervalle. Diese Schwankungen korrelieren mit Temperaturschwankungen, da mehr Gletscherbildung auf kältere Umstände hinweist. Unter der Voraussetzung, dass sich die Salinität nicht verändert, kann von einer Temperaturveränderung von $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei einem Anstieg von $0.22\text{‰ } \delta^{18}\text{O}$, ausgegangen werden

(Visser et al, 2003). Aufgrund der höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte beider Isotopenstadien (11 und 9), werden diese als Interglaziale definiert.

2.3.1 Ursachen für Klimaschwankungen

Seit mehreren Millionen von Jahren existieren zyklische Klimaschwankungen. Eine verbreitete Theorie besagt, dass abhängig von der Position der Erde zur Sonne es zu klimatischen Änderungen auf der Erde kommt. Sie erklärt dadurch die 41 000 Jahre langen Zyklen in $\delta^{18}\text{O}$ /Eis-Volumen während des späten Pliozäns und dem frühen Pleistozän und die 100 000 Jahre langen Schwankungen im späten Pleistozän. Der Milanković-Zyklus beschreibt den Zusammenhang der Klimaschwankungen mit den astronomischen Faktoren, die das Verhalten der Erdbewegung um die Sonne bestimmen (Ruddiman, 2006). Vier wichtige Komponenten sind die Exzentrizität, die Absidendrehung, die Präzession der Äquinoktien und die Achsenneigung. Die rezenteren Eiszeitalter der letzten 800 ka stimmen vor allem mit den exzentrischen Zyklen überein. Deshalb werden diese als Ursache für die Klimaschwankungen aus dem späten Pleistozän angesehen. Die vorherigen Eiszeiten passen besser mit der Änderung der Achsenneigung überein (Huybers, 2006).

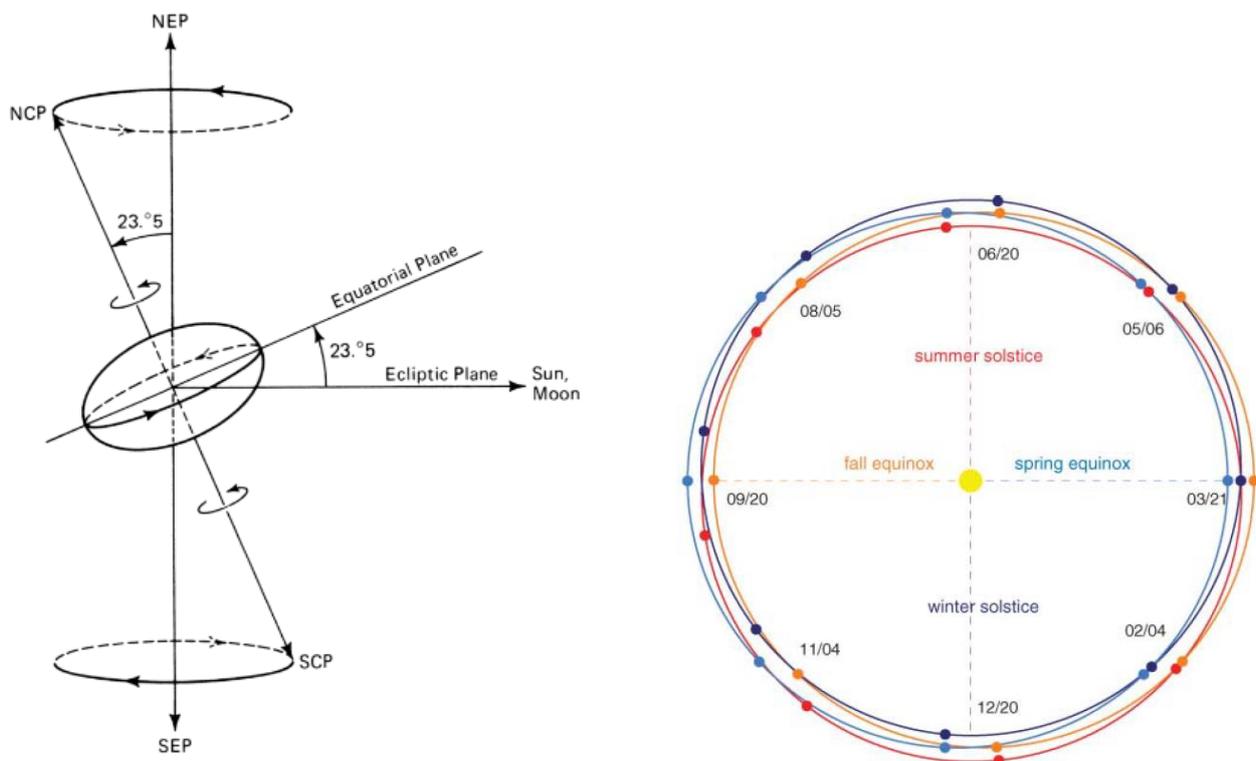


Abbildung 4 Präzession der Äquinoktien (Kaler, 2002) (links) Exzentrizität der Umlaufbahn der Erde (Huybers, 2006) rechts

Die Exzentrizität (Abb.: 4 (rechts)) gibt an, wie stark ein Körper von einer Umlaufbahn abweicht. Wäre sie kreisläufig hätte sie einen Wert von 0. Alle anderen ellipsenförmigen Bahnen liegen zwischen 0 und 1. Da die Exzentrizität der Bahn der Erde um die Sonne nicht null ist, führt dies zu unterschiedlich starken Insolationen (Sonneneinstrahlung) in regelmäßigen Abständen. Diese dauern ungefähr 100 000 ka an. Der Prozess der Absidendrehung spielt auch eine Rolle, wobei sich die Bahnebene der Erde innerhalb von 122 ka um die Sonne dreht. Das Phänomen des Zyklus der Präzession (Capitaine et al., 2003) besagt, dass die Erdachse einmal, innerhalb von ca. 26 ka eine vollständige Kreisbewegung macht (Abb.: 5 (links)). Sie wird auch Präzession der Äquinoktien genannt (Huybers, 2006).

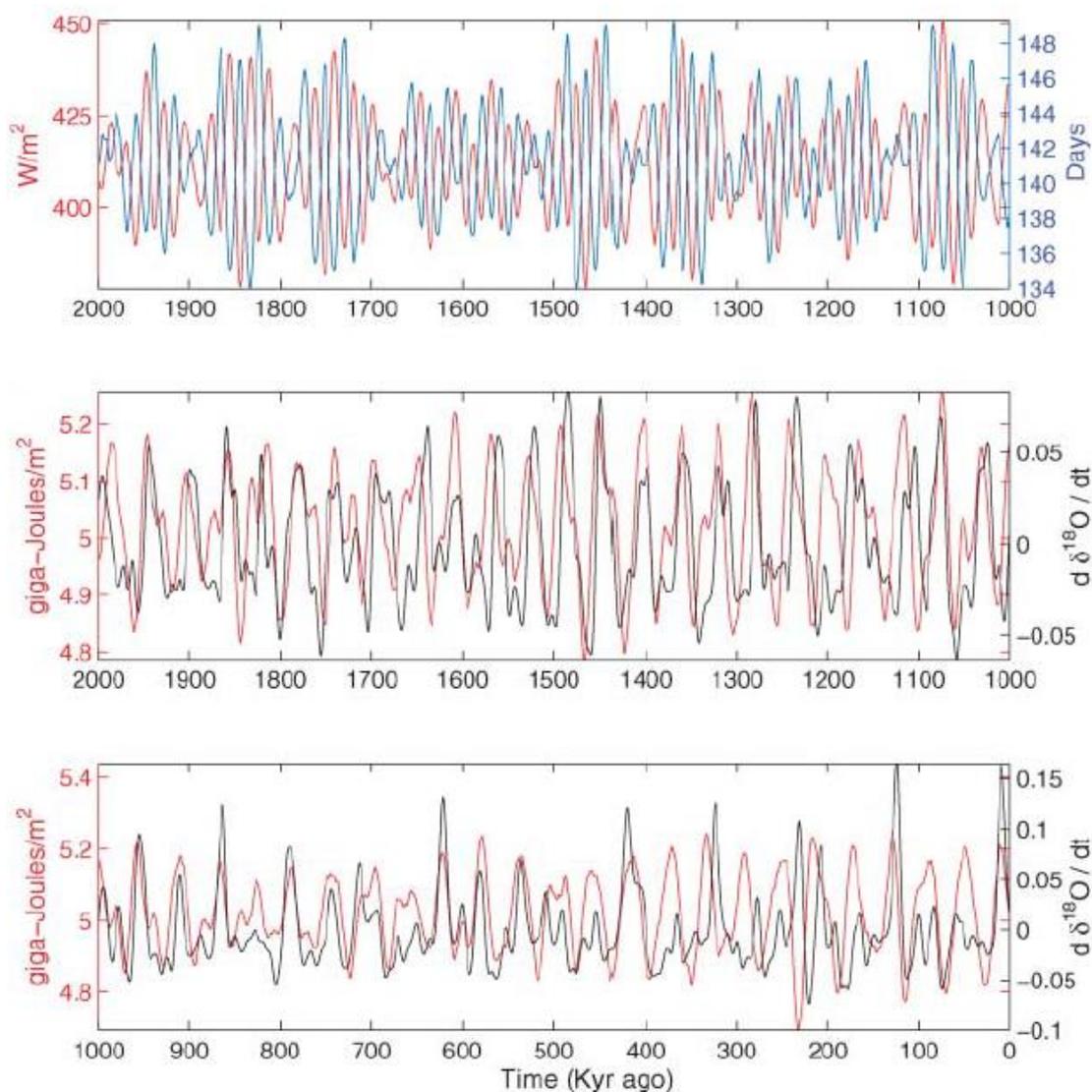


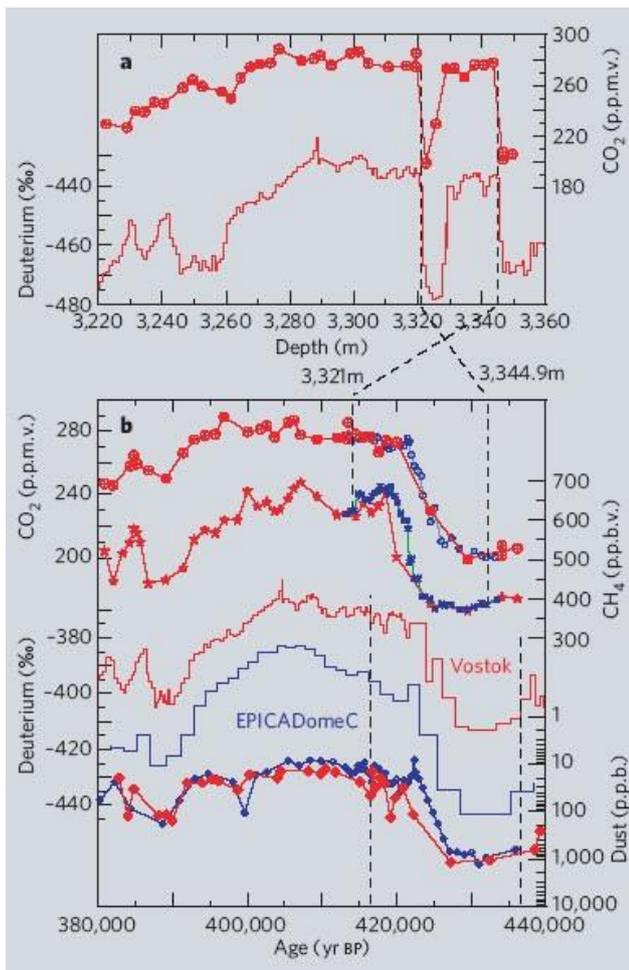
Abbildung 5 Graph 1: Antikorrelation von Tagen mit Intensität $> 275 W/m^2$ (blau) und durchschnittliche Intensität während dieser Phase (rot) Graph 2: Sommer Energie (rot) und zeitl. Änderungsrate von $\delta^{18}O$ (frühes Pleistozän) Graph 3: Sommer Energie (rot) und zeitl. Änderungsrate von $\delta^{18}O$ (spätes Pleistozän)

In der Abbildung 5 ist im oberen Graph die Variation der Sommerinsolation zu sehen. Zu erkennen ist eine Antikorrelation zwischen der Anzahl der Tage mit hoher Intensität und der durchschnittlichen Intensität zu einer bestimmten Zeit. Dies erzeugt einen Ausgleich und ist somit ein Schwachpunkt der Theorie der Präzession als Kontrolle der Gletscherbildung oder -schmelze. Darum müssen noch andere Parameter betrachtet werden, um die Zusammenhänge besser verstehen zu können (Huybers, 2006). Dies wird auch als das 100 ka Problem bezeichnet. Die Voraussetzung dafür, dass es zu Schwankungen kommt, besteht darin, dass mehrere Präzessionszyklen Überschneidungen haben müssten, damit die Erde eine Position hat, die langfristig bedeutende Temperaturunterschiede erzeugen kann (Nie et al., 2008).

Im untersten Graph der Abbildung 5 ist nochmal dargestellt, dass die Insolation nicht immer genau mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zusammenfallen. Ein anderer möglicher Auslöser für langfristige klimatische Änderungen ist die Erhöhung von Treibhausgasen wie CO_2 in der Atmosphäre. Ob diese den Treibhausgaseffekt und damit die Temperatur erhöhten und dementsprechend das Klima beeinflussten oder ob die Menge der Gase durch die Erwärmung der Erde durch die Präzessionszyklen bestimmt wurde, ist nicht klar (Ruddiman, 2006).

2.3.2 MIS 11

Während des MIS 11 (424 bis 374 ka) fanden durch schwache astronomisch verursachte Änderungen von solarer Einstrahlung, klimatische Veränderungen statt. Sie verursachten besonders große Mengen an atmosphärischen CO_2 . Diese beiden Faktoren könnten eine Ursache dafür sein, wieso das MIS 11 eine außergewöhnliche lange Dauer von 50 ka hatte (Raynaud et al. 2005). Es ist für die Klimaforschung von Interesse, da laut McManus et al. (2003) sich die Position der Erde zur Sonne im MIS 11, ungefähr an der gleichen Stelle in ihrem Exzentrizitätszyklus, wie während des Holozäns, befand. Durch die Analyse von $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von planktonischen und benthischen Foraminiferen aus dem MIS 11 ist sie, ähnlich dem Holozän, als eine Periode mit wärmerem und stabilem Klima charakterisierbar.



Durch die hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ist das MIS 11 als eine Interglazialperiode definiert (siehe Abb.: 3). Die Graphik der sechsten Abbildung zeigt, wie der antarktische Vostok Eisbohrkern sich im Vergleich zum EPICADomeC Eisbohrkern verhält. Der durchschnittliche Wert vom CO_2 Gehalt war ungefähr so hoch wie in der vorindustriellen Zeit (ca. 280 ppm). Auffällig ist der Anstieg von den Treibhausgasen wie auch das Deuterium und der Staubanteil an dem Übergang von MIS 12 zu MIS 11. Im oberen Teil der Graphik ist zwischen 3320 und 3340 m Tiefe ein gegenteiliges Verhalten von den Vostok Werten im Gegensatz zu den EPICADomeC Werten zu sehen. Eine Vermutung ist, dass eine Überfaltung der Eisschicht dazu führte die chronologisch falsche Reihenfolge der Daten zu erhalten (Raynaud et al., 2005).

Abbildung 6 Vergleich von Vostok ice core und EPICADome C (Raynaud et al., 2005)

2.3.3 MIS 9

Das MIS 9 ist ebenfalls ein Interglazial und hat als Besonderheit die höchsten Treibhausgaskonzentrationen der letzten 650 000 Jahren. Die CO_2 und CH_4 Gehalte reichten jeweils bis zu 360 ppm und 1700 ppm (Abb.: 7), die auch viel höher als die vorindustriellen Werte der heutigen Zeit von jeweils 280 ppm und 650 ppm liegen (Petit et al., 1999).

Das MIS 9 ist zusätzlich in fünf Unterstadien (a bis e) unterteilt, wobei der jüngere Teil der Probe in das MIS 9e (325-339 ka) einzuordnen ist (Desprat, 2009). Die Unterstadien sind ebenfalls in kältere (b und d) und wärmere (a, c und e) Phasen unterteilt, wobei das 9e die wärmste Phase dieses Interglazials ist (Railsback et al., 2015). Durch Datierungen von ozeanischen Sedimentbohrkernen konnten in einer Studie von Captondi et al. (2016)

festgestellt werden, dass während des MIS 9 die planktonischen Warmwasser-Foraminiferen (*Globigerinoides sacculifer*) dominierten. Da bekannt ist, welche Art, welche bevorzugte Temperatur zum Leben braucht, konnten somit die Wasseroberflächentemperaturen während des MIS 9 ermittelt werden. Das klimatische Optimum wurde in der Mitte des Interglazials erreicht und hielt ungefähr 6 ka an.

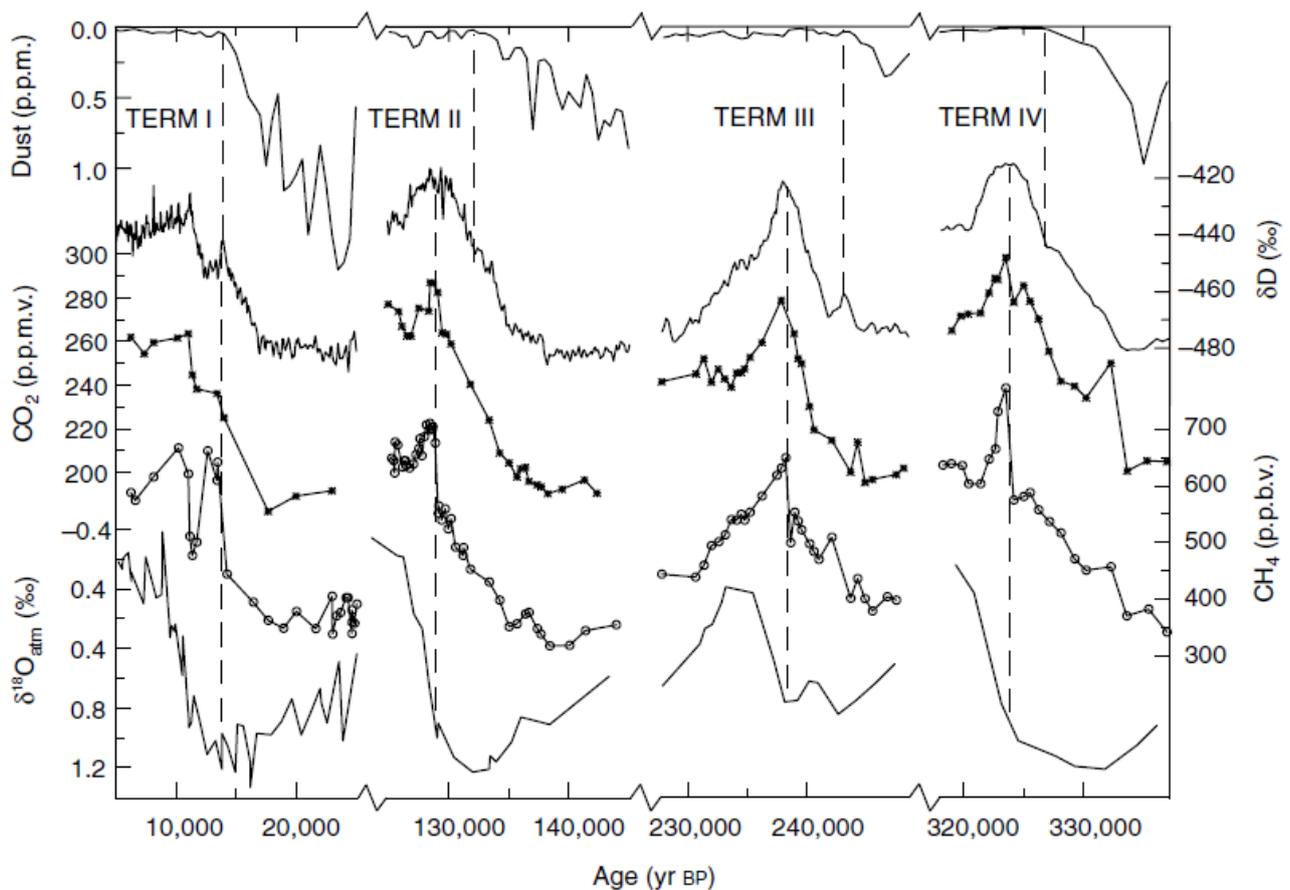


Abbildung 7 $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$, CH_4 , CO_2 , δD und Staub Werte aus dem Vostok Eisbohrkern im Bezug zur Zeit (Lachniet, 2009)

2.4 $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in Speläothemen

Um die Prozesse und Zusammenhänge der Isotopie von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in Speläothemen zu verstehen, sind vor allem Analysen des Tropfwassers aus rezenten Speläothemen wichtig, da es möglich ist, sie mit dem schon bekannten gemessenen Klimadaten direkt zu vergleichen. Somit lassen sich ältere Proben analysieren, wenn davon ausgegangen wird, dass die gleichen Umwelteinflüsse die gleichen Auswirkungen haben wie heute.

Die Isotopie von $\delta^{18}\text{O}$ hängt von sehr vielen Faktoren ab und ist deshalb nicht ideal für die Temperaturrekonstruktion. Es besteht ein komplexer Zusammenhang zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre und der Höhlenumwelt (siehe Abb.: 8) (Lachniet, 2009).

Genau Rückschlüsse auf die saisonalen Schwankungen der Isotopie des Tropfwassers sind nicht immer möglich. Wenn die Residenzzeit des Wassers besonders lange ist, resultiert dies in einer Glättung der Niederschlagssignale. Unter Umständen kann es ein oder mehrere Jahre dauern, bevor es den Speläothem erreicht (Spötl et al. 2005).

In Zentraleuropa stammt das meiste Wasser, das am Ende in die Höhle gelangt, aus den Wintermonaten. In den wärmeren Jahreszeiten besteht ein höherer Verbrauch von Wasser für das Wachstum der Vegetation. Des Weiteren führen wärmere Temperaturen zu einer höheren Evaporation, die zur Winterzeit auf annähernd null geht. Deshalb ist davon auszugehen, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers die klimatischen Zustände über der Höhle des Winters reflektieren (Mischel, 2019).

Die Lösung des Karstgesteins durch CO_2 , kann den $\delta^{18}\text{O}$ Wert auch verändern, da es eine andere Isotopie als der des Sauerstoffs im CO_2 der Erde oder des Niederschlags hat.

Der Niederschlagswert kann nur dann gut im Tropfwasser reflektiert werden, wenn das Wasser lang genug im Gestein geblieben ist. Des Weiteren kann der $\delta^{13}\text{C}$ - oder $\delta^{18}\text{O}$ -Wert noch durch den Austausch mit Höhlen- CO_2 beeinflusst werden (Dreybrodt und Scholz, 2011).

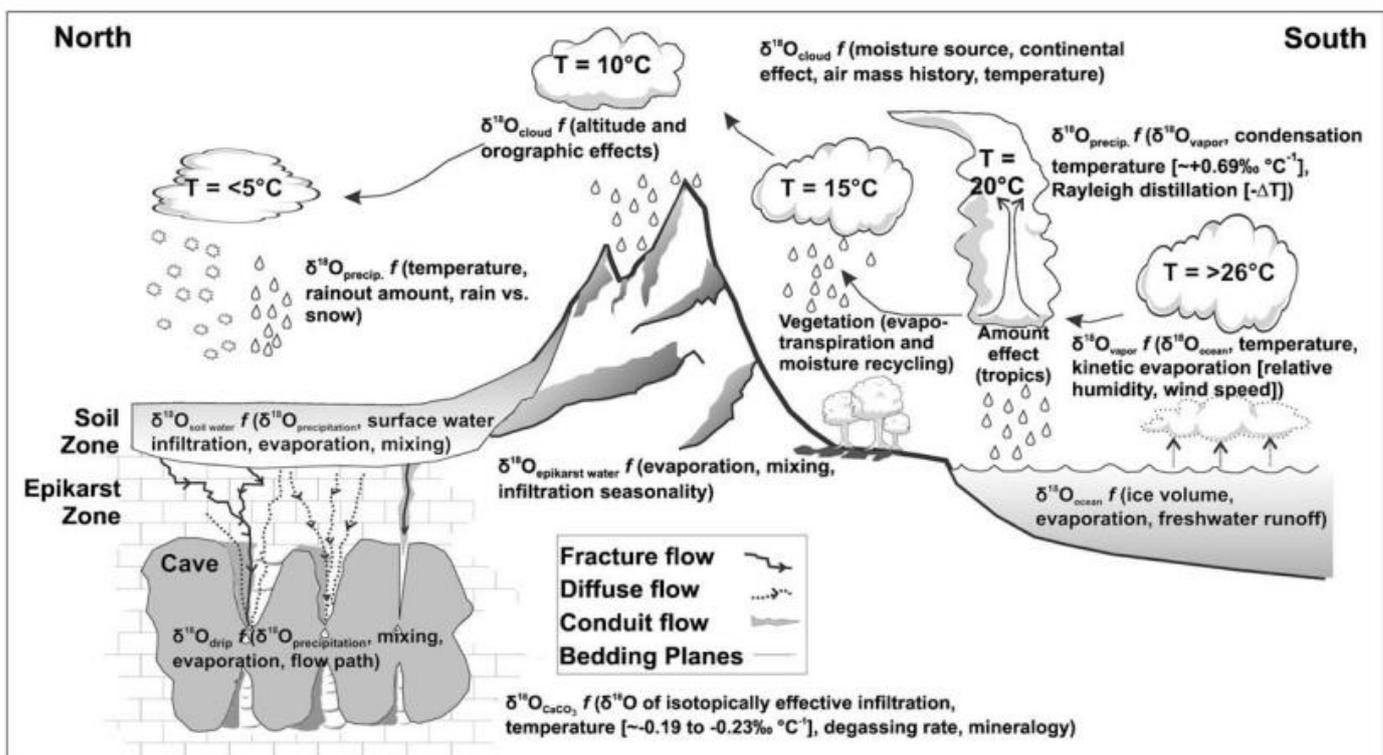


Abbildung 8 Die wichtigsten Prozesse relevant für den $\delta^{18}\text{O}$ für die Paläoklimatologie (Lachniet, 2009)

Um die Temperatur im Speläothem durch Sauerstoff zu berechnen (2), gibt es folgende Gleichung nach Sharp (2007):

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 15.75 - 4.3(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}}) + 0.14(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}})^2 \quad (2)$$

Dabei ist zu beachten, dass in den meisten Fällen der $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$ -Wert unbekannt ist und nur möglich ist, wenn sich zum Beispiel Fluidinklusionen im Gestein befinden (Lachniet, 2009).

Empirisch gesehen gibt es Nachweise für einen Zusammenhang zwischen Höhlentemperatur und dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Regens. Zum Beispiel, dass die Jahresdurchschnittstemperatur mit dem $\delta^{18}\text{O}$ vom Niederschlag positiv korreliert (Dansgaard, 1964).

Der $\delta^{13}\text{C}$ Wert des Tropfwassers hängt hauptsächlich von der isotopischen Zusammensetzung des Kohlenstoffdioxids des Bodens und des Grundgesteins ab. Während der Entgasung des Wassers in der Höhle wird das chemische und isotopische Gleichgewicht innerhalb von zehn bis hundert Sekunden erreicht. Deshalb hat es keinen so großen Einfluss auf die Fraktionierung von Kohlenstoff (Dreybrodt und Scholz, 2011).

Aufgrund der Kohlenstoffisotopie kann die Intensität und die Art der Vegetation (C3- oder C4-Pflanzen), die das CO_2 des Bodens bestimmt, determiniert werden. Der isotopische Unterschied für C3-Pflanzen zur Atmosphäre beträgt ungefähr -26 ‰ und der für C4-Pflanzen ungefähr -13 ‰ (McDermott, 2004). Das $\delta^{13}\text{C}$ des CO_2 , das durch mikrobielle Aktivität entsteht, ist ungefähr im Gleichgewicht mit dem $\delta^{13}\text{C}$ der Erde. Je mehr abgestorbene Pflanzenreste mit niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ vorhanden sind, desto niedriger wird auch der $\delta^{13}\text{C}$ des CO_2 der Erde (Amundson et al. 1998). Somit kann im Speläothem erkannt werden, ob im Laufe der Zeit die Intensität der Vegetation sich erhöht oder erniedrigt hat.

Jedes Speläothem hat seine eigenen Wachstumsbedingungen. Vom Fließweg des Tropfwassers, zum $p\text{CO}_2$, zur Residenzzeit bis zur Konzentration der gelösten Stoffe und der Entgasung. Wenn diese aber über die Zeit relativ konsistent geblieben sind, kann ein klimatisches Signal aus den Schwankungen der Werte entnommen werden (Wang, 2001).

2.5 Spurenelemente und deren Bedeutung

Faktoren wie Niederschlag, Temperatur, Jahreszeit, Bodenbedingungen, $p\text{CO}_2$ der Höhle, Geologie, Geomorphologie und andere Umwelteinflüsse bestimmen die letztendliche chemische Zusammensetzung der Speläotheme.

Die genauen Mengen und Verhältnisse der Elemente zu Calcium der unterschiedlichen Höhlen können unter gleichen klimatischen Konditionen sehr unterschiedlich ausfallen, da die oberen genannten, nicht klimatischen Parameter, stark variieren können.

Deshalb werden für die klimatische Interpretation nicht die absoluten Werte, sondern eher die Trendlinien der jeweiligen Elemente miteinander verglichen.

Die Quelle der Spurenelemente spielt eine große Rolle, da die Menge und Löslichkeit der Stoffe vom Material, aus dem sie stammen, abhängt.

Des Weiteren sind der atmosphärische Input, die Vegetation und dessen Erde, das Aquifer des Karsts, ob sie sich in Aragonit oder Kalzit einbauen, die Wachstumsart der Tropfsteine und dessen späteren Alterationen wichtige Einflüsse auf die Menge und das Verhältnis von Spurenelementen zu Calcium (Fairchild und Treble, 2009).

Mathematisch kann der Zusammenhang in einer Formel von Morse und Bender (1) (1990) dargestellt werden:

$$\left(Tr/Ca_{CaCO_3}\right) = K_{Tr}(Tr/Ca)_{Lösung} \quad (1)$$

Tr: Spurenelement (trace ion)

K_{Tr} : Verteilungskoeffizient (Dieser variiert mit Temperatur, Niederschlagsrate, der Kristallmorphologie und weitere Aspekte der Lösungszusammensetzung)

Magnesium Konzentrationen stehen oft im Zusammenhang mit Trockenheit beziehungsweise effektivem Regenfall (Evapotranspiration wird vom Niederschlag abgezogen). Wenn es weniger Niederschlag gibt, ist die Residenzzeit des Wassers im Karstaquifer länger. Dadurch ist das Wasser länger im Kontakt mit dem Wirtsgestein und kann unabhängig von der Sättigung von Kalzit weiterhin Mg aus dem Gestein entnehmen. (Fairchild and Treble, 2009). Oftmals sind Mg und Sr im Tropfwasser und letztendlich im Speläothem positiv korreliert.

Zum Beispiel wurde ein Anstieg und eine starke Korrelation zwischen Mg/Ca und Sr/Ca in der Clamouse Höhle in Frankreich erkannt. Das Tropfwasser der Höhle wurde über die Jahre analysiert und es konnte eine positive Korrelation zwischen dem Anstieg von Mg/Ca und Sr/Ca, mehr Trockenheit in der Region, längere Residenzzeit des Wassers im Karst und mehr PCP festgestellt werden (Fairchild et al., 2000). Falls die Menge von Mg und Sr im Laufe der Zeit nicht ähnlich stark im Tropfwasser oder Speläothem ist, muss das Wasser an mehreren Stellen der Höhle analysiert werden, wie auch die Komposition des Wirtsgesteins oder andere Faktoren, die die Menge und Einbau von diesen Elementen beeinflussen (Fairchild und Treble, 2009).

Beispielsweise haben Hellstrom und McCulloch (2000) den Zusammenhang in der Nettlebed Höhle in Neuseeland beobachtet, wo sie die hohen Mg und $\delta^{13}\text{C}$ Werte in einem Flowstone als Beweis für ein trockeneres Klima interpretierten, aufgrund von höherer Residenzzeit des Karstwassers und weniger Vegetation über der Höhle. Jedoch war das Mg nicht positiv mit anderen Spurenelementen wie Sr korreliert.

Andere Studien zeigen sogar ein gegenteiliges Verhalten von Mg zu Sr im Tropfwasser oder Speläothemen. Der Einbau von Sr in Speläothemen kann laut Treble et al. (2003) auch von der Wachstumskinetik abhängig sein. Ein Anstieg von Sr (oft im Zusammenhang mit Ba und U) kann eine höhere Wachstumsrate der Tropfsteine bedeuten.

Dadurch wäre eine Antikorrelation mit Mg zu erwarten, da ein schnelles Wachstum hauptsächlich an größeren Mengen von Niederschlag gebunden ist. In dieser Studie wurde eine positive Korrelation zwischen Strontium und Barium Konzentrationen und der Änderung der Produktivität und Menge der Vegetation festgestellt.

Kurzfristig gesehen spielen die Jahreszeiten auch eine Rolle. Beispielsweise wenn das Tropfwasser in den Wintermonaten von Kalzit übersättigt wird, nachdem die Höhlenventilation das $p\text{CO}_2$ in der Höhlenluft verringert. In diesen Fällen geschieht eine Erhöhung von Mg/Ca und Sr/Ca im Tropfwasser bei Stalaktitablagerungen (Treble et al., 2015). Wenn in den Sommermonaten, durch weniger Niederschlag und mehr Wärme, mehr Wasser verdunstet als in die Höhle fließen kann, bewirkt das eine starke Reduktion des gespeicherten Wassers im Aquifer. Kombiniert mit einer höheren Residenzzeit und einem porösen Grundgestein, erlaubt dies mehr Entgasung von CO_2 und dadurch eine höhere Rate von PCP. Hier würden ebenfalls die Mg/Ca and Sr/Ca Verhältnisse im Höhlentropfwasser steigen (Fairchild et al., 2000).

Die letztendliche Konzentration von Mg im Speläothem hängt meistens von der Menge und des Ausmaßes von PCP im überliegenden Aquifer der Höhle ab. Des Weiteren spielen Residenzzeit des Wassers im Aquifer und wie stark das Wasser danach von Calcit übersättigt war eine kritische Rolle (Hellstrom and McCulloch, 2000).

Über die Verhältnisse von Isotopen können auch Aussagen, über die Herkunft des Materials getroffen werden. Beispielsweise kann die Relation von $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ als Indikator dafür dienen, ob das Strontium im Speläothem aus dem Grundgestein der Höhle oder aus eingetragenen äolischem Sediment stammt (Fairchild und Treble, 2009). Zum Beispiel würde das Eintragen von Sahara Sand, das im Verhältnis mehr ^{87}Sr als das Wirtsgestein der Höhle hat, letztendlich zu höheren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Verhältnissen im Speläothem führen. Das ist wiederum ein Hinweis auf mehr Trockenheit (Frumkin und Stein, 2004).

Ein anderes klimarelevantes Element ist Phosphor. Es dient als pflanzliches Nahrungsmittel und wird biochemisch wiederverwertet. Wenn es eine produktivere Vegetation gibt, entsteht eine größere Laubschicht, mehr Phosphor kann ausgelaugt werden und dementsprechend sind die P-Werte im Tropfwasser auch höher. Der Gehalt von U des Tropfwassers kann von der Stärke der Oxidation oder Reduktion der Erde beeinflusst werden, wobei U mobiler in oxidierenden Konditionen in der Erde ist, da es hexavalent und dadurch löslicher ist. Somit hat U zu Zeiten von höherer Vegetationsproduktivität einen niedrigeren Wert (Hellstrom und McCulloch, 2000). Ein umgekehrter Effekt wurde in der Moondyne Höhle in Australien beobachtet (Treble et al. 2003). Dort schien das Pflanzenwachstum mit dem U (und P) positiv korreliert zu sein. Die Begründung dafür war das stabile Uranylkomplexe sich mit Karbonaten, Phosphaten und organischen Stoffen gebildet haben. Mehr Phosphor würde dementsprechend mehr Phosphatkomplexe bedeuten, die durch die Erde in die Höhle mit dem Sickerwasser transportiert werden. Eine Änderung des pH-Wertes der Erde kann den Ba Gehalt des Tropfwassers beeinflussen. Zusätzlich ist der Einbau von Ba wie Sr auch vom Wachstum beeinflussbar (Fairchild und Treble, 2009).

Die Zusammenhänge sind sehr komplex, da die Mengen und Verhältnisse der Spurenelemente verschiedene Ursachen haben können. Dadurch ist die Interpretation von der Bedeutung der Menge von Spurenelementen in Speläothemen für das Klima unter Umständen schwierig. Andere Faktoren wie das Eintragen von äolischen Sedimenten, die Komposition der Erde und des Grundgesteins, der Fließweg und die Residenzzeit des Wassers, die Luftzirkulation in der Höhle wie auch das $p\text{CO}_2$ der Luft müssen zusätzlich beachtet werden.

3. Material und Methodik

3.1 Geologischer Überblick

Die Blesberghöhle befindet sich in Mitteleuropa (Abb. 9 (links)) in den Thüringer Schieferbergen (Abb. 9 (rechts oben)) bei 50°25'28" N und 11°01'13" E und liegt ca. 500m über dem Meeresspiegel. Sie war bis 2008, abgesehen von Wasserströmungen und Luft, von der Außenwelt abgegrenzt, bis ein Tunnel gebaut wurde. Die Höhle hat sich in mergelkalkigen Gesteinsschichten aus der Trias gebildet. Sie ist NW-SE orientiert und liegt parallel zur fränkischen Linie.

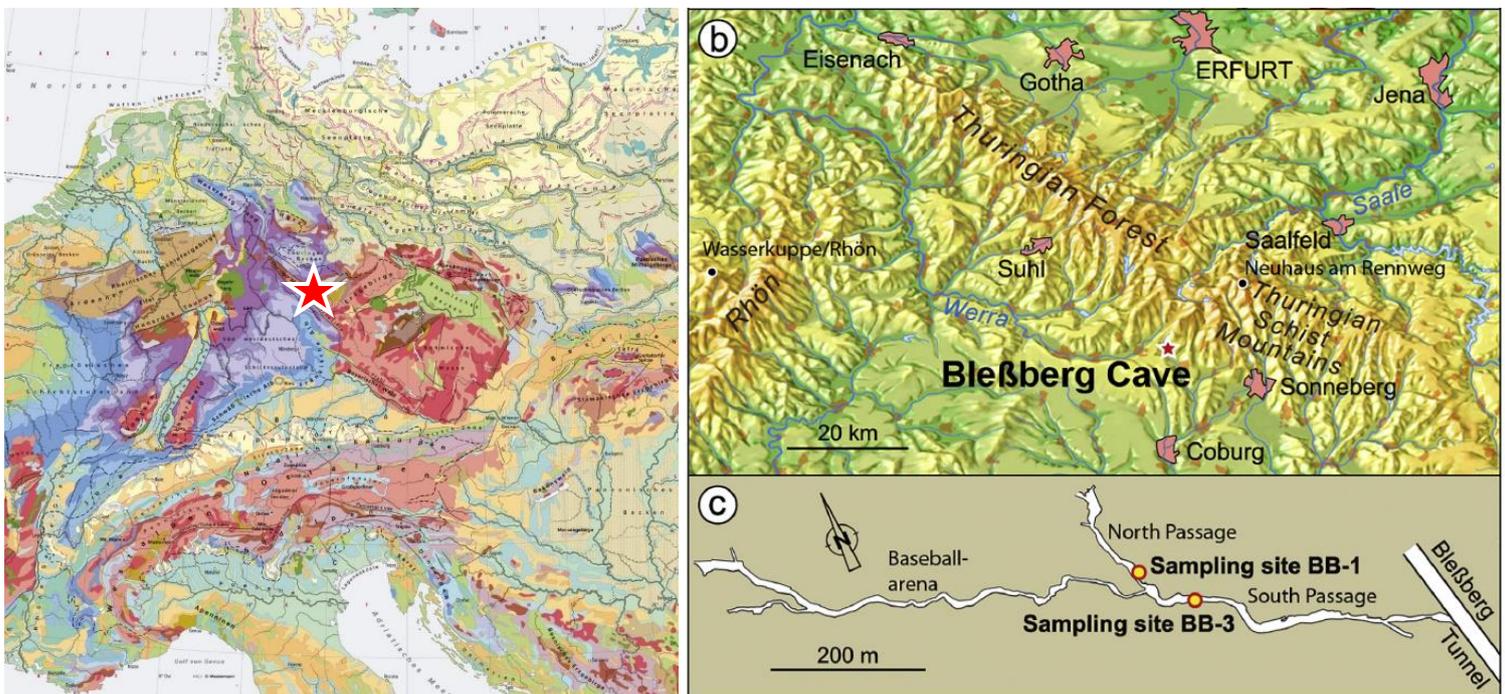


Abbildung 9 geologische Übersichtskarte von Mitteleuropa (in Anlehnung an Herrnkind et al., 2023) (links) der Untersuchungsort in der Nähe des Thüringer Schiefergebirges (mr-kartographie, Gotha) (rechts, oben) Übersicht der Blesberghöhle (rechts, unten)

Über der Höhle befindet sich 12-50 m mergliger Kalkstein aus dem unteren und mittleren Muschelkalk. Die darüber liegende dünne Erdschicht kann als durch Landwirtschaft veränderter Leptosol definiert werden. Die Vegetation besteht aus Ackerland aber auch aus Kiefer- und Laubmischwäldern (Breitenbach et al. 2019).

3.2 Probenbeschreibung

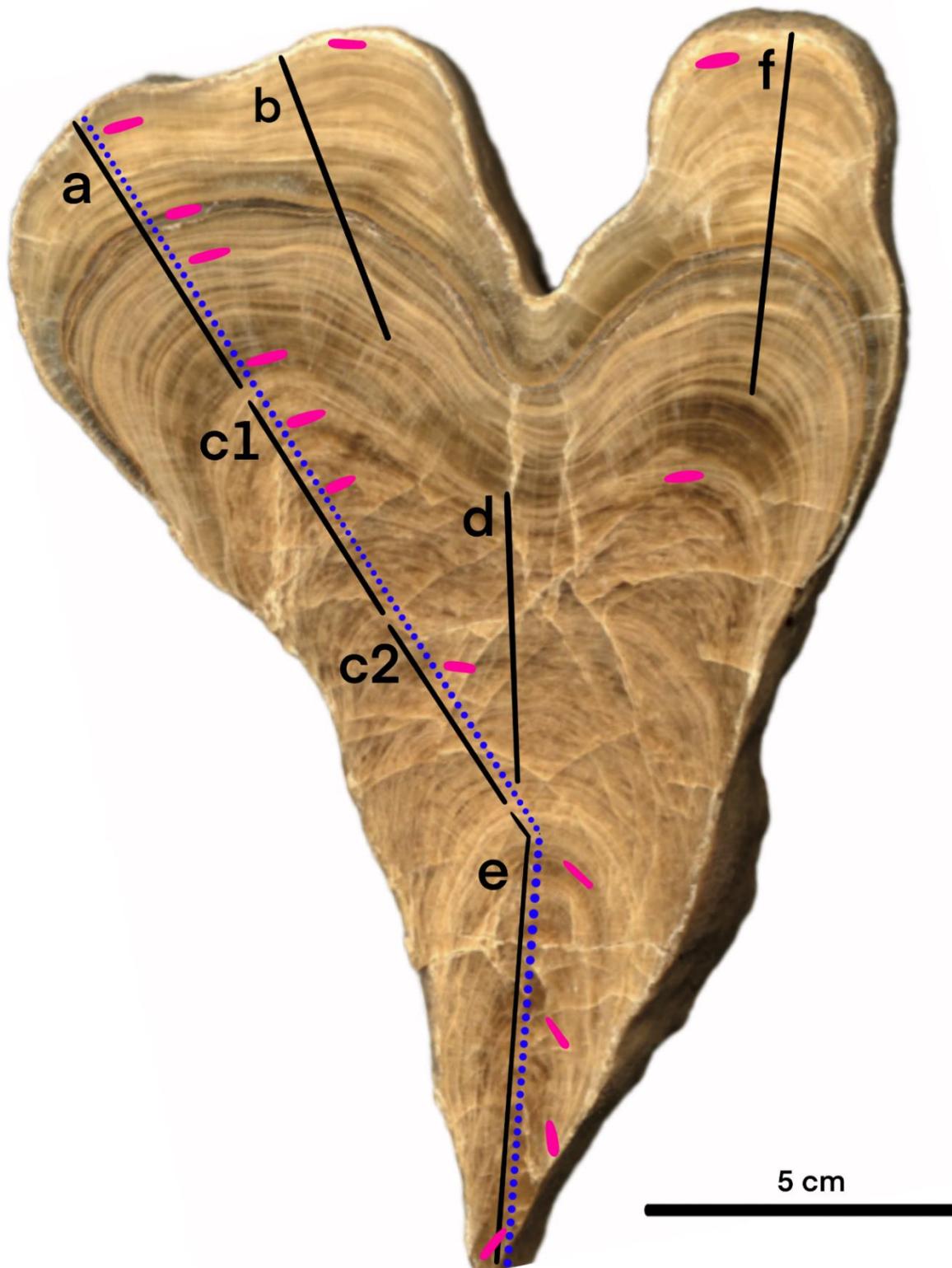


Abbildung 10 Probe BB-2.1 aus der Blesberghöhle schwarz: Spurenelemente, blau: $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$, pink: Altersmessung

Die Probe BB-2.1 (siehe Abb.: 10) ist ungefähr 23,1 cm lang und bis zu 16,2 cm breit. Entnommen wurde sie aus dem östlichen Teil der Höhle, der nun wegen des ICE-Tunnels nicht mehr begehbar ist (Geier, 2022) (Abb.: 9 rechts, unten). Sie stammt von einem Stalagmit und wurde parallel zur Wachstumsrichtung und senkrecht zu den Wachstumslagen geschliffen. Die einzelnen Lagen sind gut erkennbar, verlaufen jedoch nicht parallel, sondern haben in der Mitte einen Knick und sind somit zum Teil M-förmig. Die ältesten Schichten sind unten am schmaleren Teil der Probe und werden nach oben immer jünger. Sie wurde bereits an insgesamt 14 Stellen auf das Alter anhand der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ Datierungsmethode untersucht. Eine dunklere Detritusschicht ist zu erkennen, die vermutlich den Wachstumsstopp zwischen MIS 11 und MIS 9 darstellt. Diese geht von einer Tiefe von 2.22 bis 2.57 cm. Zusätzlich wurde die Probe auf $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ auf der linken und rechten Seite der Probe von oben nach unten untersucht. Sie wurden mithilfe eines Gasmassenspektrometers (Finnigan Delta XP) bestimmt und gegen einen Standard normiert dargestellt (Sierralta et al. 2013). Die Linien, wo Spurenelemente gemessen werden sollten, wurden direkt parallel neben den Linien für die Messung von Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen gesetzt.

2.3 Probenaufbereitung

Um die Spurenelemente zu messen, wurde die Agilent 7700 Series Quadrupol ICP-MS (Abb.: 11) zusammen mit einem ESI 193nm Laser genutzt. Aufgrund ihrer Form und Größe war die Probe zu groß für die Laserkammer und musste deshalb in mehrere Teile zersägt werden. Die festen Probestücke wurden in die Laserkammer gesetzt, welche anschließend mit Helium evakuiert wurde. Daraufhin wurde mit einer Kamera und einem Programm eine Linie links neben der bereits existierenden Messlinie für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ gezeichnet, die sich von oben nach unten (top zu bottom) zieht. Zusätzlich wurden noch Referenzproben benötigt, um die Probe während des Laserns regelmäßig mit bekannten Materialien zu vergleichen. Diese sind ein Basaltglas (BCR-2G), 2 synthetische Gläser (NIST610 und NIST612) und eine Calciumcarbonat Tablette (MACS3), deren Konzentrationen bekannt sind. Da während des Laserprozesses die Umstände nie gleich sind, gibt es somit die Möglichkeit die Messung zu korrigieren, um genauere Ergebnisse zu erzielen. Diese werden zusammen in einem Gestell befestigt (Abb.: 11) und in die Laserkammer gesetzt.



Abbildung 11 Agilent 7700 Series Quadrupol ICP-MS (Agilent Technologies, Inc., 2010)

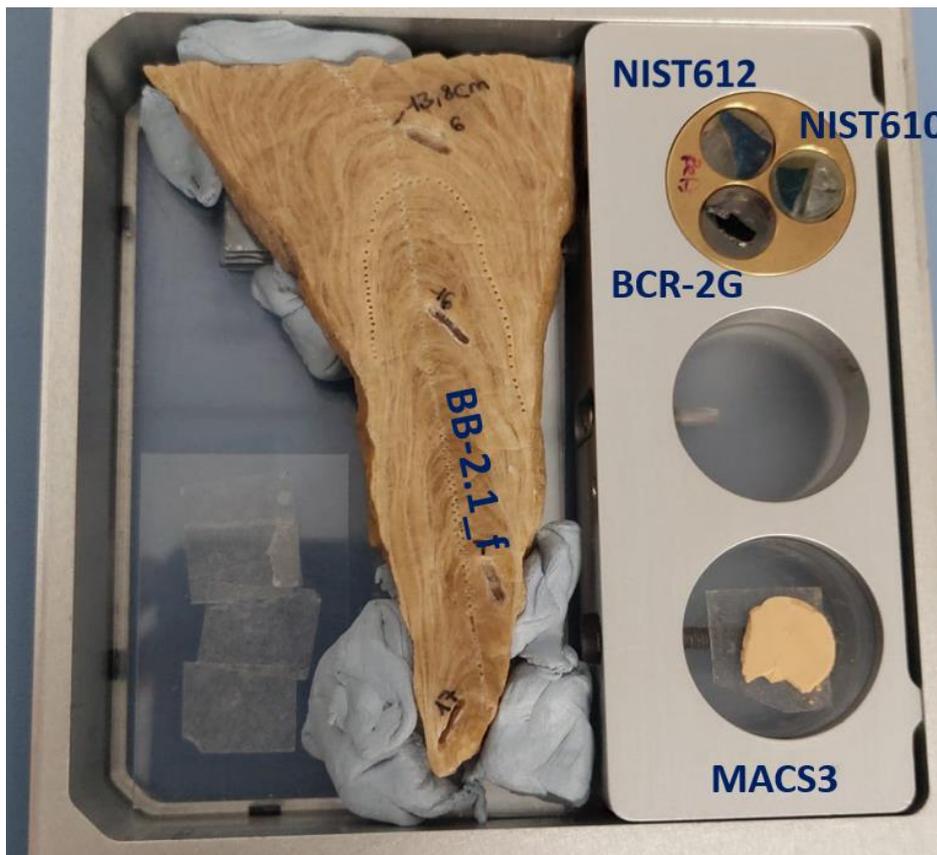


Abbildung 12 Der untere Teil der Probe mit Referenzproben befestigt für die Laserkammer

Die sichtbaren Linien sind die Messlinien für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$

Zuerst preabliert der Laser, um eine frische Oberfläche fürs Messen zu kreieren, indem er einen Kreis mit dem Durchmesser von 140 μm , einer Geschwindigkeit von 80 $\mu\text{m/s}$ und einer Energie (fluence) von 3,2 J/cm^2 und einer Laserstrahlgeschwindigkeit von 10 Hz in die Probe schießt. Anschließend wird die Probe für die Messung gelasert mit einem Durchmesser von 100 μm , einer Geschwindigkeit von 10 $\mu\text{m/s}$ und einer Energie (fluence) von 3,2 J/cm^2 und einer Laserstrahlgeschwindigkeit von 10 Hz. Das Material, das dabei herauskommt, wird durch einen Schlauch zum Massenspektrometer geleitet. Am Ende erfolgt die Zählung der einzelnen Spurenelemente durch ein Programm.

Insgesamt wurden an vier verschiedenen Tagen sieben Linien gemessen. Zum Teil auf der linken und rechten Seite der Probe. Für diese Arbeit wurden vier dieser Linien verwendet und ausgewertet (BB-2.1_a, BB-2.1_c1, BB-2.1_c2 und BB-2.1_f). Somit wären aus allen Schichten der Probe die Spurenelemente dabei.

4. Auswertung

Insgesamt wurden 48 verschiedene Spurenelemente beziehungsweise Isotope gemessen. Diese Werte bedeuten erst einmal nur wie viel von einem Isotop pro Sekunde gemessen wurde. Deshalb müssen die Rohdaten der Probe und der Referenzmaterialien in Excel zuerst auf Calcium normiert werden. Anschließend wird für jeden gelaserten Teil der Probe eine Tabelle erstellt, wo die Werte der Elemente mit ihrem Atomgewicht und ihrer Atomhäufigkeit und der von Calcium verrechnet werden. Danach wird der Wert mit den korrigierten Mittelwerten eines der Referenzmaterialien abgeglichen. Daraufhin werden bei den einzelnen Linien die Ausreißer und der Background entfernt und zu einem zusammenhängenden Graph kombiniert, der von Top zu Bottom der gesamten Probe verläuft. Somit kann erkannt werden wie viel $\mu\text{g/g}$ von einem Spurenelement an einer Stelle vorhanden ist. Letztendlich können Graphen erstellt werden, indem die errechneten Werte miteinander verglichen werden oder mit den bereits gemessenen stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopen. Anstatt die Werte nur der Tiefe nach zu plotten, ist es möglich ein Alters-Tiefen-Modell zu erstellen.

4.1 Altersdatierung

Das Alter wird mit Hilfe der U/Th Ungleichgewichtsmethode berechnet. Dafür werden zuerst Uran und Thorium chemisch aus der Probe herausgetrennt. Dies erfolgt mithilfe von Säuren und Wasserstoffperoxid, da diese das Calciumcarbonat lösen können beziehungsweise die Organik innerhalb der Probe zerstören können. Zusätzlich sind hier auch Referenzproben dabei, wo die Werte bereits bekannt sind, um es mit der Probe abzugleichen. Mit dem Massenspektrometer Neptune Plus MC-ICP-MS werden die Isotopenverhältnisse von Uran und Thorium gemessen. Eine Detrituskorrektur ist auch notwendig, da Thorium sich beispielsweise durch Flutereignisse in die Probe einbauen kann (Richards und Dorale, 2003). Die ermittelten Alter gehen von 320.4855 bis 425.457 ka (Geier, 2022). Diese liegen im Zeitrahmen vom MIS 9 bis 11. Um eine graphische Darstellung von Spurenelementen zum Alter zu erhalten, werden die vom Laser gemessenen Distanzen mit den gemessenen Werten der Altersdatierung aufgestellt.

Mit der Programmiersprache R wurde mithilfe des StalAge-Algorithmus (Scholz und Hoffmann, 2011) die Alter miteinander interpoliert und ein Alter-Tiefen Diagramm mit Fehlerbereichen mit einer Standardabweichung von 2σ erzeugt. Aufgrund von einem hohen Alterssprung ist das Alter auf zwei Diagramme unterteilt, dessen Alter jeweils in das MIS 9 (327.6-337 ka) und das MIS 11 (416.6-424.5) passen.

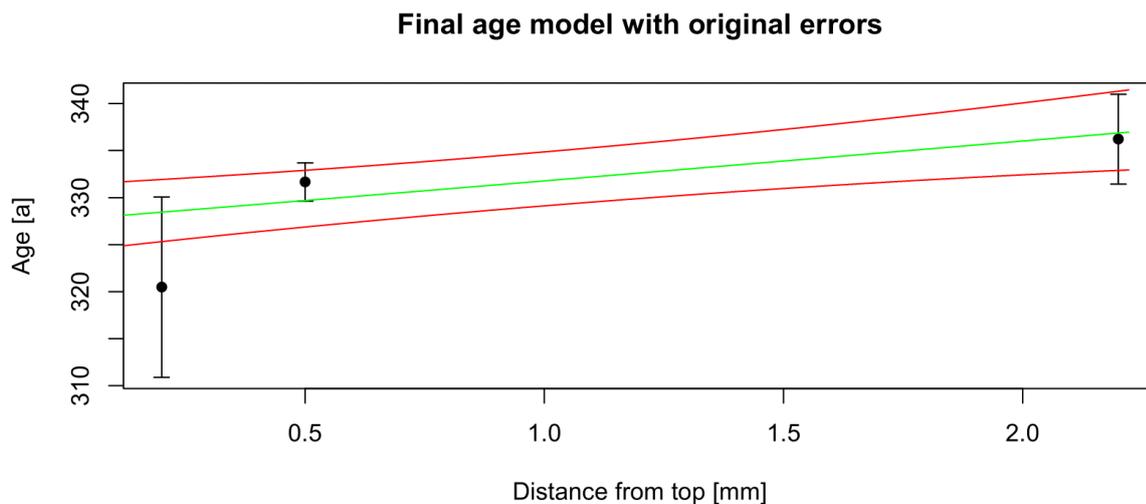


Abbildung 13 Altersmodell des MIS 9

Einige der berechneten Alter haben größere Fehlerbereiche. Wie zum Beispiel im jüngsten Wert der Abbildung 13 zu sehen ist. Grund dafür ist, dass die Werte durch eine detritische Kontamination eine größere Unsicherheit haben. Diese wurde mithilfe der Detrituskorrektur bestimmt (Geier, 2022).

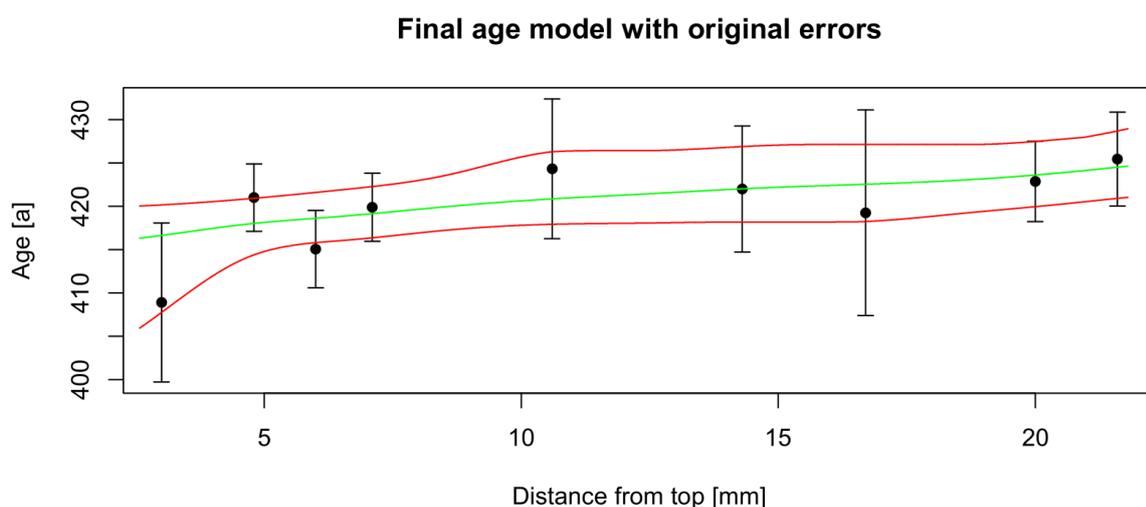


Abbildung 14 Altersmodell des MIS 11

Im Verlauf der Tiefe wird das bestimmte Alter nicht immer unbedingt höher (Abb.: 14). Dies könnte wiederum mit der Detrituskontamination erklärt werden, da sie Werte oftmals jünger erscheinen lässt. Um eine genauere Altersdatierung zu bekommen, müssten mehr Stellen in der Probe gemessen werden.

Mit dem Alter und der Länge der jeweiligen Abschnitte kann eine Wachstumsrate bei MIS 9 von ungefähr 0,2371 cm/ka und 2,4203 cm/ka bei MIS 11 festgestellt werden.

4.2 Spurenelemente in der Probe BB_2.1

Von den 48 Elementen, die in der Probe gemessen wurden, sind einige davon dabei, die nachweislich vom Klima beeinflussbar sind (Fairchild and Treble, 2009).

Die meisten Elemente zeigen nur sehr schwache oder gar keine Tendenzen, wie sie sich über die Zeit entwickelten. Alle, die keine richtigen Trends zeigen, haben entweder eine sehr flache Kurve oder sie schwingt stark zwischen sehr hohen und sehr niedrigen Werten. Konsistent ist jedoch, dass der Bereich um 417 ka und 421 bis 422.5 ka generell sehr hohe Konzentrationen an Spurenelementen hat.

Die Probe ist in zwei Abschnitte (Wachstumsphasen) unterteilt, die aufgrund der Detritusschicht zu trennen sind. In dieser Schicht sind die Werte der Spurenelemente um ein Vielfaches höher und weisen auf ein Wachstumsstopp hin der ungefähr vor 417 bis 337 ka stattfand. Zu vermuten ist an der unteren Grenze des Detritus das Ende des Wachstums im MIS 11 und an der oberen Grenze der Beginn des Wachstums im MIS 9.

Von den gemessenen Elementen der Probe haben Mg, Sr, Ba, U und P und ihre Isotope eindeutige Trendlinien, über die möglicherweise klimatische Aussagen gemacht werden können. Die anderen Isotopen von Sr (^{87}Sr , ^{88}Sr) und Ba (^{138}Ba) wurden zwar auch in der Probe gemessen, haben für diese Arbeit jedoch keine Relevanz. Deshalb werden im folgenden Abschnitt nur die Werte von ^{138}Ba und ^{86}Sr in den Graphen für die Auswertung verwendet. Für Magnesium wurde nur das ^{25}Mg gemessen und Phosphor ist monoisotopisch (^{31}P). Das ^{235}U wurde zwar gemessen, hatte aber zu geringe Mengen, um von dem Massenspektrometer detektiert zu werden und deshalb ist nur das ^{238}U auszuwerten.

4.2.1 BB_2.1 im MIS 11

Der ältere Teil dieser Probe hat aufgrund seiner höheren Wachstumsgeschwindigkeit eine längere Strecke und damit eine höhere Auflösung von den Werten der Spurenelemente. Um die Trends der Elemente in den Graphen besser visuell analysieren zu können, haben die Linien in Excel einen gleitenden Durchschnitt von 250, um die Auf- und Abstiege der Werte besser erkennen zu können.

r	Mg	P	Sr86	Ba138	U238
Mg	x	-0.33	0.05	-0.28	-0.22
P		x	0.09	0.28	0.22
Sr86			x	0.50	0.27
Ba138				x	0.37
U238					x

Abbildung 15 Korrelation zwischen Spurenelementen MIS 11 gelb: $r > 0.5$

Die Verhältnisse zueinander können auch mathematisch durch die Korrelation in Excel berechnet werden (Abb.: 15). Dabei bedeuten negative Werte eine Antikorrelation und positive Werte eine Korrelation. Relevant sind die r-Werte hier erst, wenn sie über 0.5 oder unter -0.5 sind. Von allen fünf Elementen sind die Werte in der Abbildung 15 zu sehen.

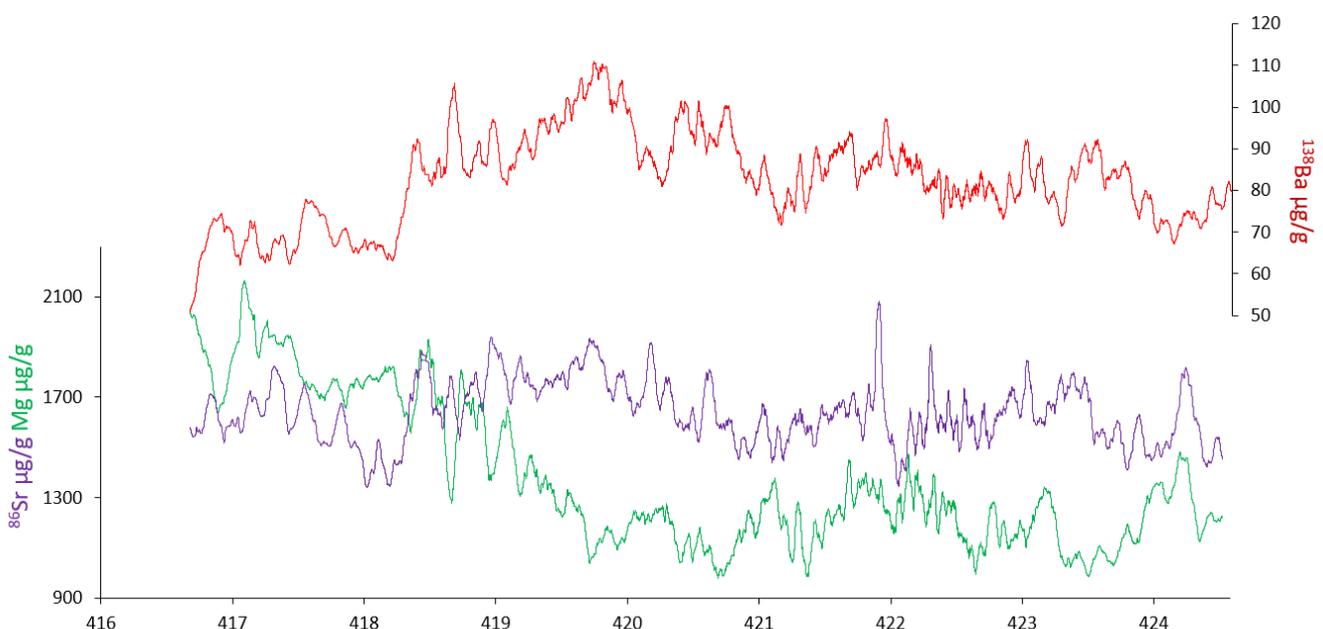


Abbildung 16 Mg, Sr und Ba in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)

Gut erkennbar sind eindeutig abfallende oder aufsteigende Trends, der bei Sr, Mg und Ba (Abb.: 16). Bei 424.5 bis 424 ka ist ein ähnlicher Trend zwischen Sr und Mg zu sehen, aber abgesehen davon scheint es keine weiteren Korrelationen zu geben. Über den ganzen Verlauf der Kurve beträgt der Korrelationswert von Mg zu Sr 0.05, von Mg zu Ba -0.28 und vom Ba zu Sr 0.50. Nur das Verhältnis von Ba zu Sr ist statistisch relevant, da es einen Korrelationswert > 0.5 hat. Zwischen Sr und Ba ist visuell ein ähnlicher Verlauf zu erkennen, jedoch sinkt der Wert für Ba ab 420 ka, wohingegen Sr im Laufe der Zeit eher auf einer Höhe bleibt. Interessant ist noch der Aufstieg von Mg nach 420 ka, wo am Ende die Werte, über denen von Sr liegen. Obwohl Ba und Mg insgesamt nur einen r-Wert von -0.28 haben, ist ab der zweiten Hälfte eine Antikorrelation visuell zu erkennen. Wenn die Werte erst ab 420.5 ka miteinander korreliert werden, steigt r auf -0.524. Der durchschnittliche Wert von Mg beträgt 1329, von Sr 1633 und von Ba 83.1 $\mu\text{g/g}$.

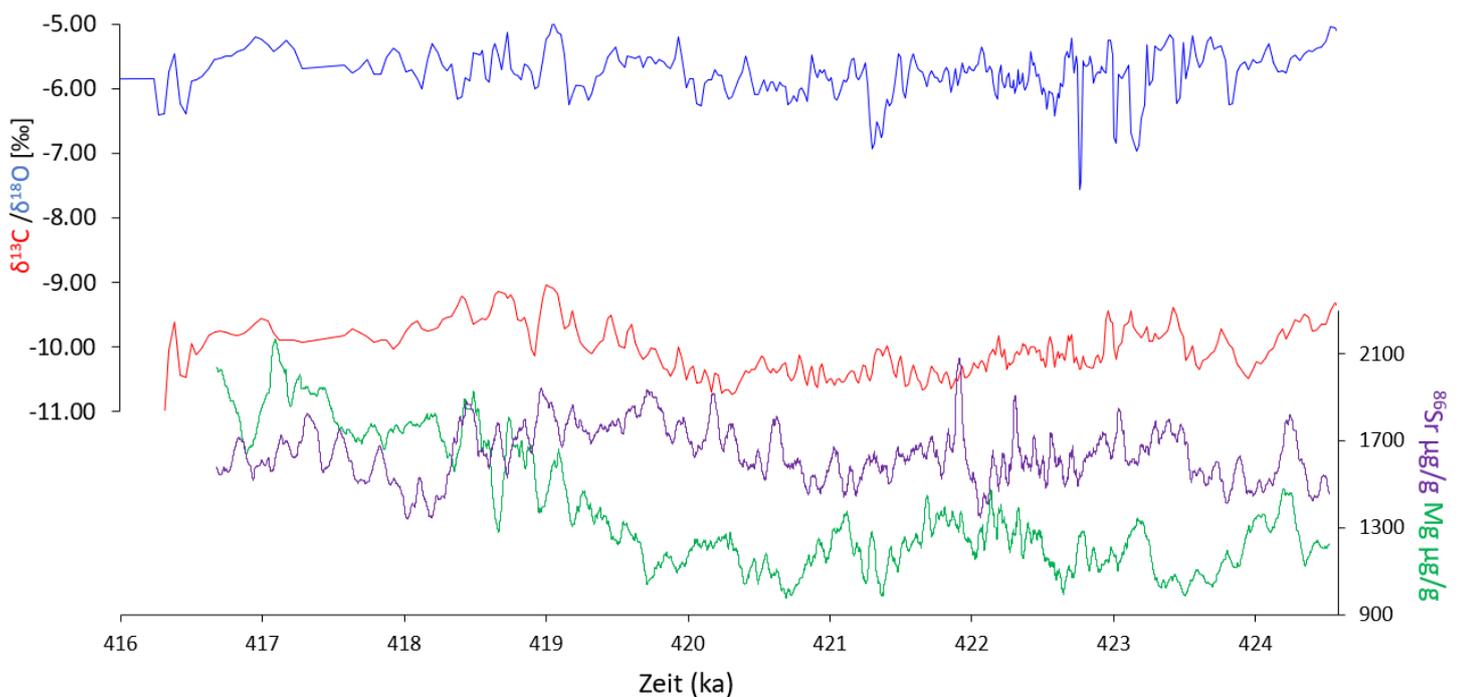


Abbildung 17 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg und Sr/Ca in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)

Die in der Probe gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte scheinen sich visuell etwas zu korrelieren (Abb.: 17). Wie zum Beispiel ein leichter Abfall ab 424.5 ka, ein leichter Aufstieg bis zum Peak bei 419 ka und eine darauffolgende Abflachung. Der Korrelationswert beträgt hier aber nur 0.31. Zwischen den Spurenelementen und den Deltawerten scheint es auch Zusammenhänge zu geben. Interessant ist der Ab- und Aufwärtstrend zwischen 423 und 419 ka bei $\delta^{13}\text{C}$ und Sr.

Andererseits ist der Trend der beiden Deltawerte insgesamt eher flach. Die einzelnen Werte reichen bei $\delta^{13}\text{C}$ zwischen -11.7 und -9‰ und liegen im Durchschnitt bei -10.6‰ . Bei $\delta^{18}\text{O}$ liegen die Werte zwischen -9.3 und -4.7‰ und der Durchschnitt beträgt -5.78‰ . Um 423 ka herum sind noch etwas stärkere Schwankungen zu sehen. Beachtenswert wäre noch das ähnliche Verhalten der Kurven der Deltawerte mit der Kurve des Sr. Bei Sr ist ebenfalls ein leichter Abfall ab 424.5 ka, ein leichter Aufstieg bis 419 ka und eine darauffolgende Abflachung zu erkennen. Nur das Mg scheint keinen richtigen Zusammenhang mit den anderen Kurven im Graph zu haben.

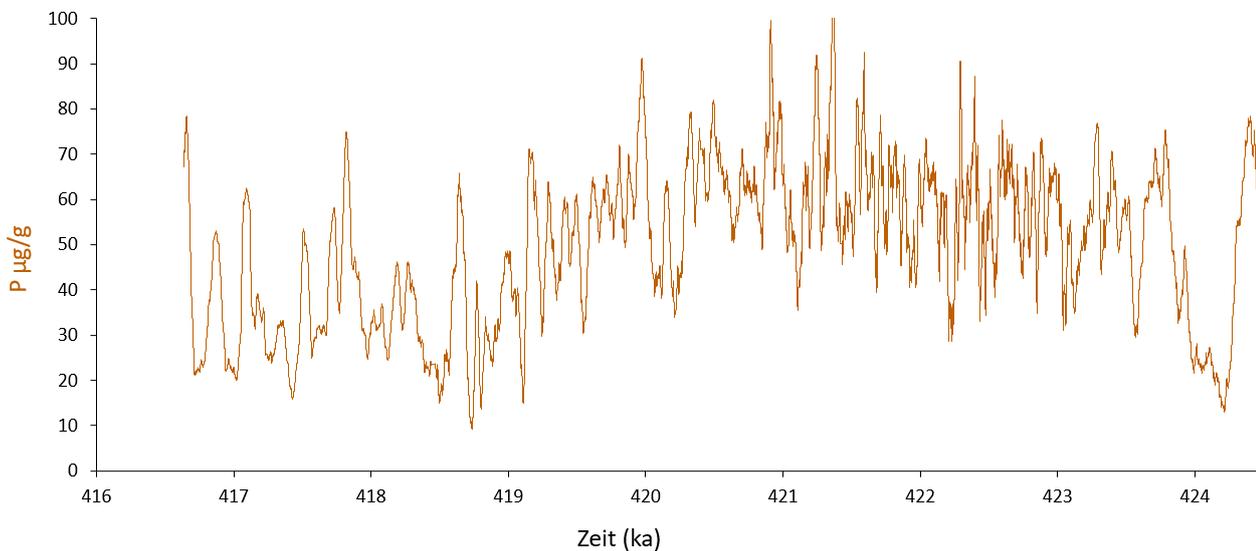


Abbildung 18 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg und Sr/Ca in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)

Der Phosphor (Abb.: 19) hat einen eher konstanteren Trend vom Anfang des Wachstums im MIS 11 bis ungefähr 418.5 ka, einen aufsteigenden Trend bis 421 ka und scheint danach abzufallen. Der Gesamtdurchschnitt beträgt $46 \mu\text{g/g}$.

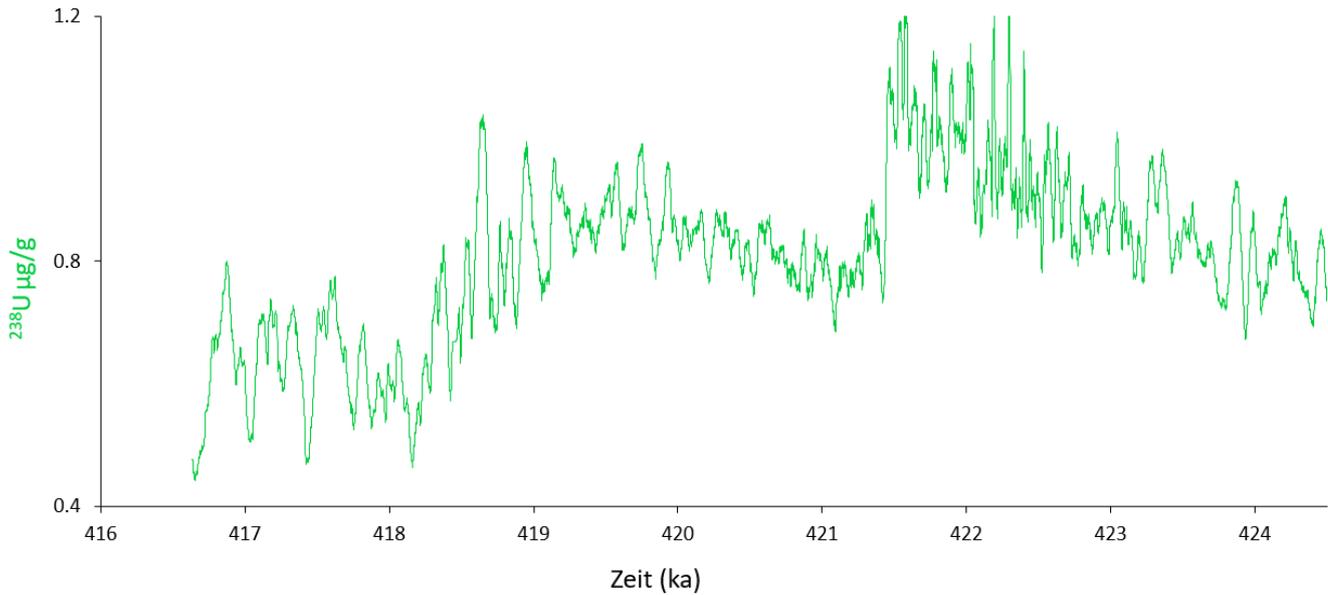


Abbildung 19 ^{238}U in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11, im Bezug zum Alter (ka)

Das Uran (Abb.:20) hat als Trend einen stufenweisen Ablauf. Mit langsameren Anstiegen und abrupten Senkungen jeweils bis 421.5, 418.5 und 416.5 ka. Insgesamt wird der Wert im Laufe der Zeit weniger. Der Gesamtdurchschnitt beträgt $0.86 \mu\text{g/g}$.

4.2.2 BB_2.1 im MIS 9

Im Vergleich zum Teil der Probe aus dem MIS 11 hat die Probe im rezenteren Teil eine niedrigere Wachstumsrate (ungefähr 10-mal langsamer), geht aber über eine längere Zeitspanne. Damit haben die Werte eine geringere Auflösung.

r	Mg	P	Sr86	Ba138	U238
Mg	x	0.05	0.27	0.57	0.60
P		x	-0.06	0.09	0.17
Sr86			x	0.47	0.46
Ba138				x	0.60
U238					x

Abbildung 20 Korrelation zwischen Spurenelementen und deren Isotopen MIS 9 gelb: $r > 0.5$, grün: Isotopenvergleich

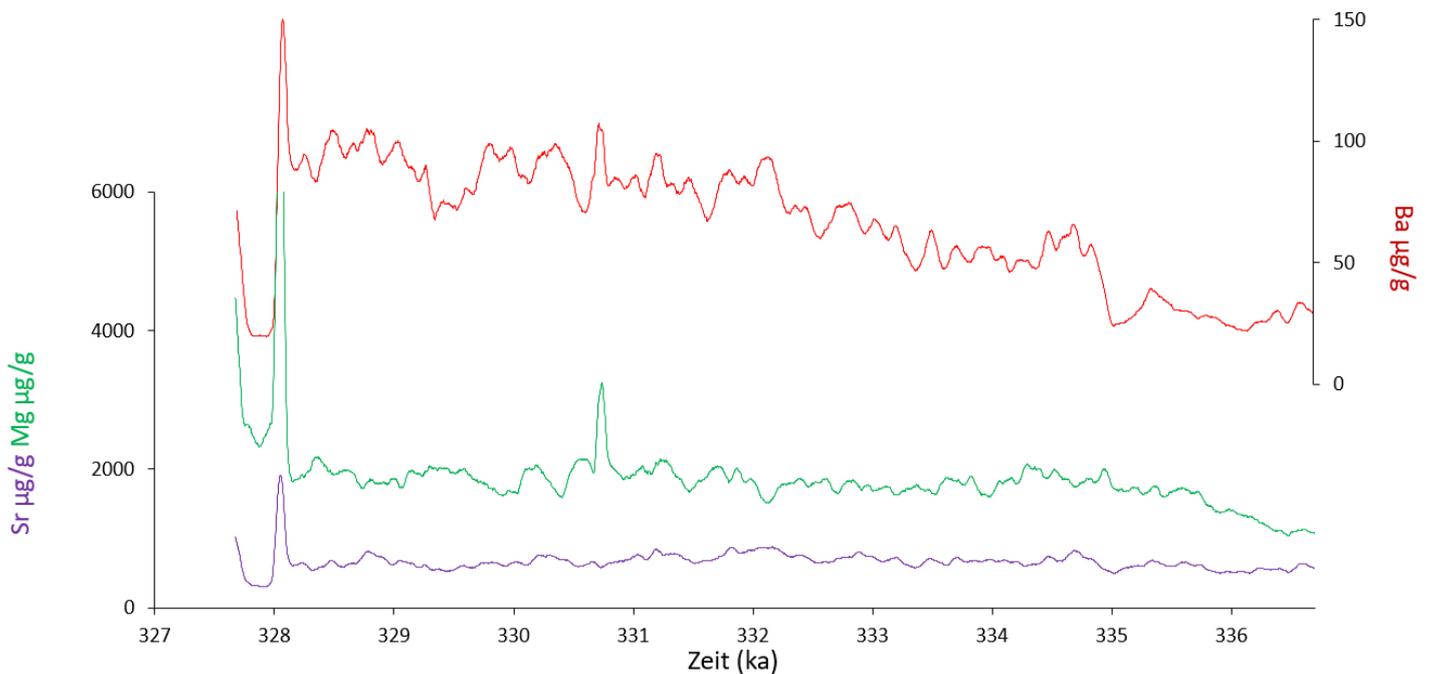


Abbildung 21 Mg, Sr86 und Ba138 in mg/g in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)

Mit allen Werten aus dem MIS 9 gäbe es Korrelationswerte zwischen Ba, Mg und Sr um oder über 0.5. Das liegt vermutlich daran, dass am oberen und jüngsten Teil der Probe (bis ungefähr 0,1 cm) ein kurzer Abschnitt sehr hohe Mengen bei fast allen Spurenelementen aufweist. Das würde auf eine detritische Ablagerung am Ende des Wachstums dieser Probe hinweisen. Daher sind alle Rechnungen (Korrelationswert und Durchschnitte von Spurenelementen) im folgenden Abschnitt ohne die ersten, oberen Werte, da diese vermutlich kein Klimasignal sind.

Somit betragen die Korrelationswerte von Mg zu Sr 0.27, von Mg zu Ba 0.57 und vom Ba zu Sr 0.47. Hier ist nur das Verhältnis von Barium zu Magnesium etwas interessant, aber abgesehen davon sind keine relevanten Korrelationen zu erkennen.

Visuell gesehen, sind in der Abbildung 22 die Zusammenhänge zwischen Ba und Mg nicht eindeutig zu erkennen, obwohl $r=0.56$ ist. Gemeinsamkeiten im Verlauf dieser zwei Linien wären zum Beispiel ein genereller Aufwärtstrend in Richtung jüngeren Bereich, vor allem bei Ba oder ein Peak von Ba und Mg bei 330.7 ka. Die Werte von Sr hingegen sind im Laufe der Zeit recht stabil und zeigen keinen richtigen Trend über den gesamten Verlauf. Der Durchschnitt für Mg beträgt 1768, für Sr 661 und für Ba 65 µg/g. Insgesamt sind die Werte vor allem bei Mg und Sr eher flach.

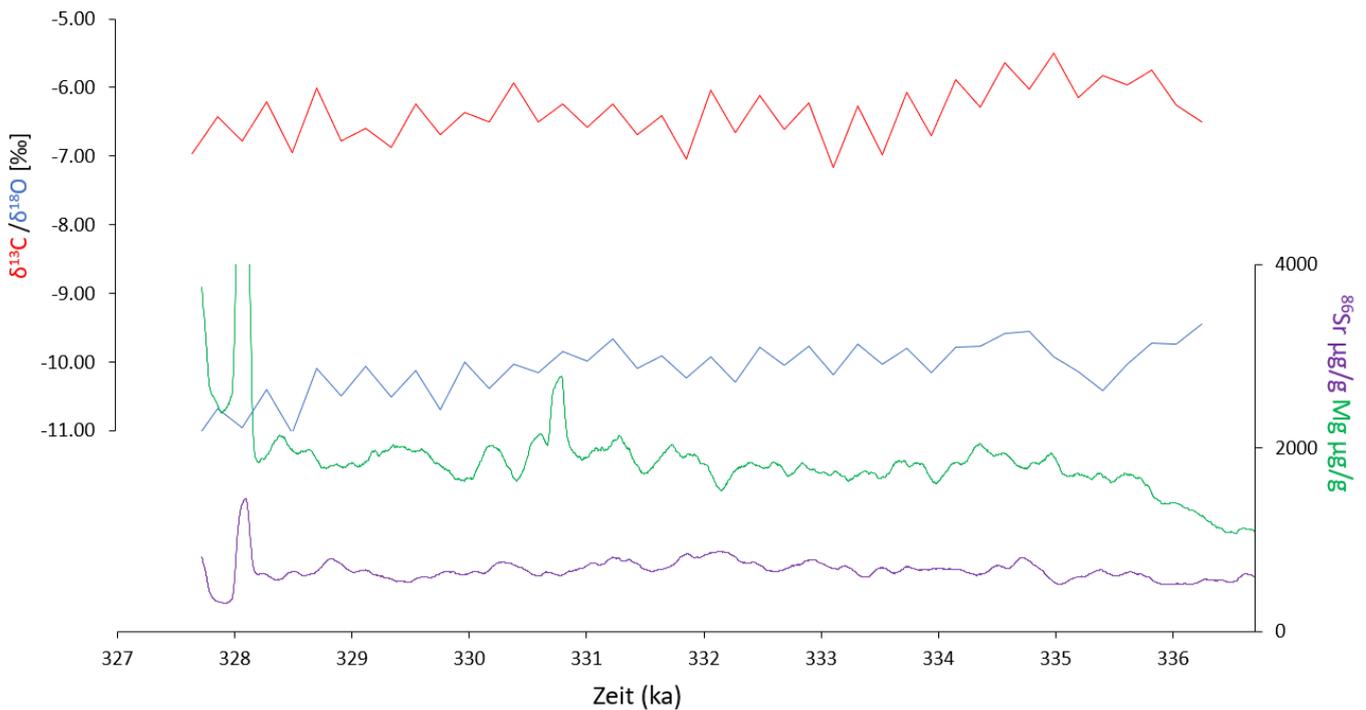


Abbildung 22 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg und Sr/Ca in $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)

Die Spurenelemente wie auch die Deltawerte zeigen im Laufe der Zeit einen eher flacheren Trend. In der ganzen Zeitspanne betrachtet haben die Deltawerte einen leicht abfallenden Trend. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert liegt zwischen -11.2 und -9.4‰ und im Durchschnitt bei -10.1‰. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert liegt zwischen -7.2 und -5.5‰ und im Durchschnitt bei -6.37‰. Der Korrelationswert zwischen den Deltawerten beträgt hier 0.56 und zeigt damit einen möglichen Zusammenhang auf. Um 335.5 ka herum ist ein Abfall von $\delta^{13}\text{C}$ und Mg und ein Aufstieg von $\delta^{18}\text{O}$ zu sehen.

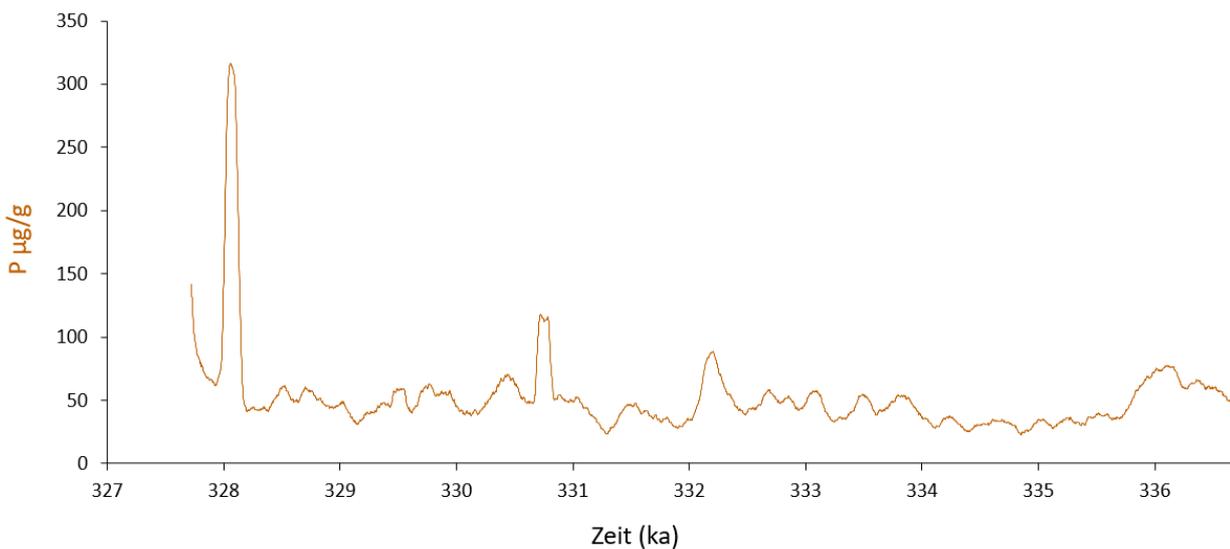


Abbildung 23 Phosphor im $\mu\text{g/g}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)

Das P hat hin und wieder Schwankungen, zeigt aber keinen generellen Trend. Auch die Korrelation zu anderen Elementen wie Mg steigt nie über +/- 0.5. Der Phosphorgehalt während des Beginns des MIS 9 ist etwas höher, sinkt bis circa 334 ka und hat zwei weitere Peaks bei ungefähr 332 ka und 330.5 ka. Der Durchschnitt beträgt 44 µg/g.

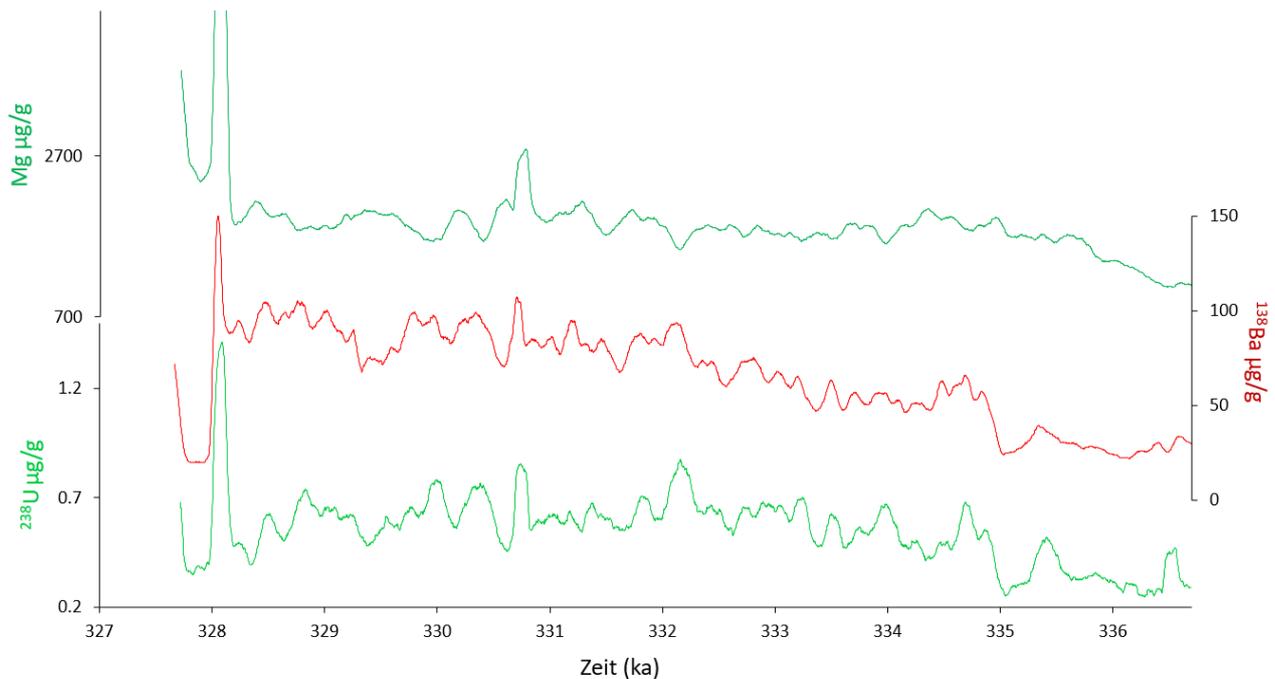


Abbildung 24 ^{238}U in µg/g in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9, im Bezug zum Alter (ka)

Der Urangehalt hat im Laufe der Zeit einen eher steigenden Trend und scheint nach 330.5 wieder leicht abzufallen. Der Durchschnitt beträgt 0.57 µg/g.

Magnesium und Barium haben beide einen Korrelationswert mit Uran von ungefähr 0.59 und damit den höchsten in der gesamten Probe. Visuell ist bei allen drei Elementen ein recht ähnlicher Verlauf zu erkennen. Sie haben alle einen Peak um 331 ka und ähnliche Tiefpunkte (bei 335 ka) sind in der Kurve von U und Ba zu sehen.

5. Diskussion

Anhand der Daten von den Spurenelementen und der stabilen Isotopen lassen sich ein paar Konklusionen über das lokale Klima ziehen. Leider fehlen einige Informationen, um die präzisen Gründe zu erhalten. Beispielsweise ob die Höhlenkonditionen sich im Laufe der Zeit verändert haben oder welches Klimaphänomen der dominante Faktor war, der die Konzentration des Elementes oder eines Isotopes erhöht oder verringert hat. Ein bekannter Faktor ist, dass die Höhle bis vor dem Tunnelbau keinen natürlichen Eingang hatte, dadurch gab es nur sehr minimale Höhlenventilation und damit war das $p\text{CO}_2$ in der Luft relativ stabil geblieben (Breitenbach et al, 2019). Da die Bildung des Speläothems schon sehr weit in der Vergangenheit zurück liegt, ist es schwierig genaue Schlussfolgerungen zu ziehen. Jedoch ist es auch möglich, sie mit Studien von anderen Speläothemen und Bohrkernen zu vergleichen, um zu sehen, ob sie einem globalen Trend folgen.

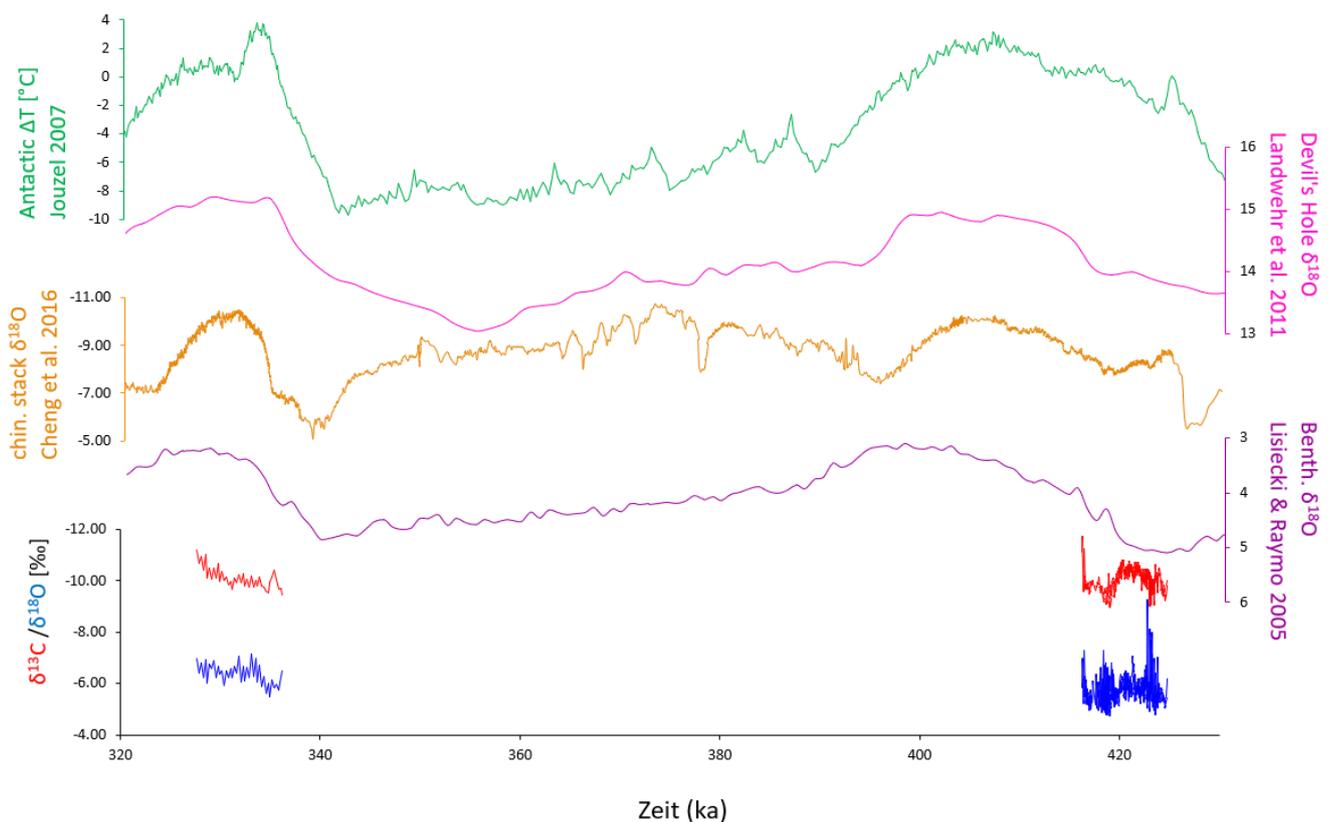


Abbildung 25 $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11 und 9 im globalen Vergleich, im Bezug zum Alter (ka)

In diesem Graph (Abb.: 26) sind mehrere Proben aus unterschiedlichen Regionen der Welt, vom MIS 11 bis 9, die gemeinsame Trends haben, dem $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ der Probe

gegenübergestellt. Eine Korrelation zur Temperatur (Jouzel et al., 2007) zeigen die $\delta^{18}\text{O}$ Daten der Devils Hole von Landwehr et al. (2011). Diese stammen aus einer Kalzitvene in Nevada, haben aber eine geringere Auflösung und lassen sich somit nicht gut mit den Daten der Probe BB-2.1 vergleichen, die nur eine relativ kurze Zeitspanne im MIS 11 und 9 repräsentieren. Umgekehrt zeigen die Werte des Chinese Stack von Cheng et al. (2016) eine Antikorrelation zur Temperatur. In dieser Studie wurden Speläotheme aus Ostasiatischen Tropfsteinhöhlen untersucht, in der Änderungen des $\delta^{18}\text{O}$ in Monsunen charakterisiert wurden. Diese Änderungen konnten in einen globalen Kontext gebracht werden. Beispielweise wurde in der Hulu Cave in China der Zusammenhang zwischen einer über die Jahrtausende gehende Veränderung der Monsune, mit den Dansgaard–Oeschger Events aus dem MIS 3 assoziiert. Die Metastudie über benthischen Foraminiferen von Lisieki und Raymo (2005) zeigt ebenfalls, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit der Temperaturerhöhung sinken. Grund dafür ist der Einbau von leichteren Sauerstoffisotopen in den Schalen der Foraminiferen zu kälteren Zeiten, wo sich im Verhältnis mehr leichte Sauerstoffisotope im Ozean befinden.

Ein weltweiter Einfluss des Klimas auf die Isotopie von Sauerstoff und Deuterium (aus dem die Temperaturwerte basieren), ist somit nachgewiesen. Nun stellt sich die Frage, ob das globale Klima den gleichen Einfluss auf die Werte der Probe BB-2.1 hatte.

5.1 Wachstum der Probe

Die gesamte Probe der Blessberghöhle hatte ihre Wachstumsphasen zu Zeiten, wo die antarktischen Temperaturen bei $\Delta T > -3^\circ\text{C}$ lagen. Somit ist zu vermuten, dass es nur zu diesen Zeiten genug Niederschlag gab, um ein Wachstum der Probe BB-2.1 in der Höhle zu ermöglichen.

Für den Teil der Probe im MIS 11 ist eine fast bogenförmige Struktur von $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ der Probe zu erkennen, die der des Chinese Stacks etwas ähnelt. Da die Altersdatierung (wie in 4.1 besprochen) Fehlerbereiche mit Zeitspannen von 2-10 ka haben, wäre es möglich, dass dieser Bereich der Probe bis zu 400 ka reichen könnte. Damit würde die Form der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Probe BB-2.1 besser zu denen der anderen Proben passen und würde einen größeren Zeitbereich des MIS 11 abdecken. Ein weiterer Hinweis auf eine eigentlich längere Wachstumsphase der Probe im MIS 11 ist, dass die Wachstumsgeschwindigkeit des MIS 11

ungefähr zehn Mal schneller ist als die des MIS 9. Die jüngste Messung aus dem MIS 11 hat einen Fehlerbereich, der bis zu 400 ka geht (siehe Abb. 14). Damit wäre die Zeitspanne des Wachstums der Probe im MIS 11, von 8 auf 24 ka vergrößert und die Wachstumsgeschwindigkeit von 2.42 auf 0.7 cm/ka reduziert. Im Vergleich zu anderen Studien endete das MIS 11 vor circa 365 ka (Railsback et al., 2015) oder 374 ka (Lisiecki und Raymo, 2005). Diese Metastudien zeigen ein allgemeineres, globales Bild des Klimas. Wenn davon ausgegangen wird, dass die Detritusschicht das Ende des MIS 11 darstellt, stellt sich die Frage, ob die Probe eine längere Wachstumsphase im MIS 11 hatte oder ob es frühzeitig vor dem Ende des MIS 11 in dieser Probe zu einem Wachstumsstopp kam.

Falls die Datierung der Probe stimmt, ist davon auszugehen, dass es im älteren Teil der Probe viel mehr Niederschlag gab, da dies der Hauptfaktor für eine höhere Wachstumsrate ist. Ein anderer Hinweis auf ein schnelleres Wachstum im MIS 11, ist der erhöhte Sr Gehalt, der 2.47-mal so hoch ist als im MIS 9.

Die Wachstumsphase der Probe im MIS 9 stimmt zeitlich mit dem interglazialen Höhepunkt (maximale Temperatur und minimale δ -Werte) überein. Der Verlauf der Deltawerte MIS 9 zeigt hingegen ein generelles Abfallen der $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Daher lässt sich entweder auf eine fehlerhafte Altersdatierung oder auf eine verspätete Reaktion schließen. Denn während das $\delta^{18}\text{O}$ der anderen Kurven wieder anfängt zu steigen bzw. die Temperatur wieder zu sinken, sinkt das $\delta^{18}\text{O}$ der Probe weiterhin.

Die Probe hat ihren letzten Wachstumsstopp im ersten Abschnitt des MIS 9 (MIS 9e), nachdem das MIS 9 seinen Höhepunkt erreicht hat.

5.2 Interpretation der Daten im MIS 11

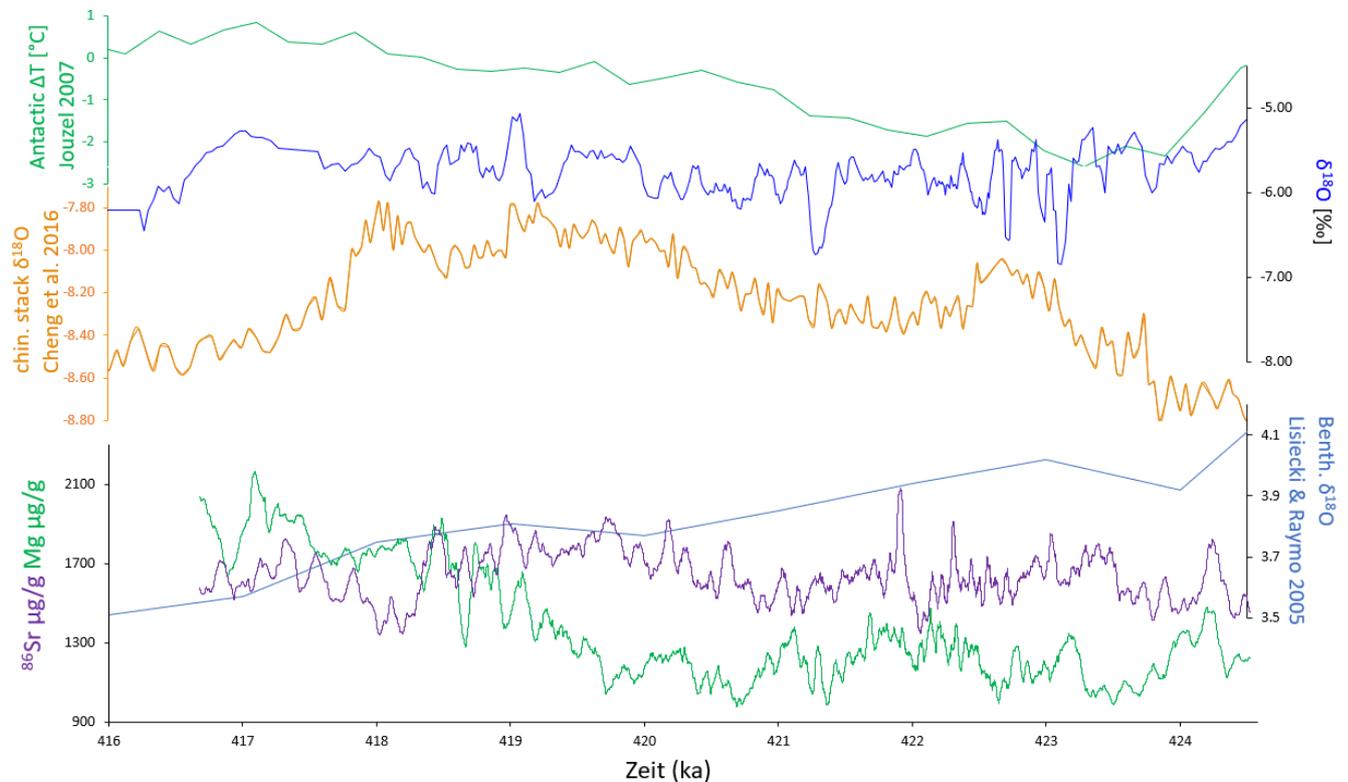


Abbildung 26 Sr und Mg µg/g, $\delta^{18}O$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 11 im globalen Vergleich, im Bezug zum Alter (ka)

5.2.1 $\delta^{18}O$ der Probe im globalen Kontext

Zu Beginn des Wachstums im MIS 11 steigt die Temperatur bis sie um circa 419 ka wieder abflacht, um ab 412 ka wieder zu steigen. Dieser Anstieg erfolgt aber nach dem Wachstumsstopp (416.5 ka). Dieser Sachverhalt passt zu dem Abwärtstrend der $\delta^{18}O$ -Werte von Lisiecki und Raymo (2005), der ein Anzeichen für mehr Gletscherschmelze ist. Im Gegensatz dazu, zeigt das $\delta^{18}O$ des Chinese Stacks keine Korrelation zu den der benthischen Foraminiferen, sondern eher eine Korrelation zur Temperatur, wobei sie gegen Ende des Wachstums der Probe im MIS 11 abfällt.

Aus der Abbildung 27 lässt sich visuell kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem $\delta^{18}O$ der Probe und dem der anderen feststellen. Das könnte zum einen, wie bereits besprochen, an der Altersdatierung liegen oder es spielen andere lokale klimatische Faktoren eine Rolle.

Eine andere klimatische Ursache für $\delta^{18}\text{O}$ Schwankungen ist die Senkung von $\delta^{18}\text{O}$ wegen größeren Mengen von starken Regenfällen. Dahinter steckt der „amount effect“ der nach Dansgaard (1964) auch in nördlicheren Breiten eine Rolle spielen kann. Falls es aus irgendeinem Grund weniger Niederschlag trotz Temperaturerhöhung gab, könnte es den eher flachen Trend des $\delta^{18}\text{O}$ der Probe erklären.

5.2.2 $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich zu $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe

Der Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ in der Probe kann auch diskutiert werden. Zum einen kann bestätigt werden, dass das $\delta^{13}\text{C}$ der Probe von der Vegetation beeinflusst wurde, da die Werte im Durchschnitt -10.6‰ betragen. Das Wirtsgestein, das aus Kalkstein besteht, hat einen Wert von $+1$ bis -2‰ (Breitenbach et al., 2019). Oft besteht ein Zusammenhang zwischen mehr Vegetation und Temperatur. Jedoch beträgt die Korrelation im MIS 11 nur 0.31 und ist damit nicht statistisch relevant. Obwohl beide Kurven sehr flach ausfallen, könnte das leichte Abfallen beider δ -Werte bis zum Ende der Wachstumsphase im MIS 11 für mehr leichtere Sauerstoffisotope im Regenfall und mehr Vegetation stehen, wobei es keine weiteren Elemente gibt, die auf mehr Pflanzenwachstum hinweisen.

5.2.3 Mg, Sr und Ba der Probe im Vergleich

Unter trockeneren Bedingungen führt die Entgasung von CO_2 zu mehr PCP an der Stelle der Speläothemablagerung und führt zu höheren Verhältnissen von Sr/Ca und Mg/Ca (Fairchild and Treble, 2009). Da die Korrelation zwischen Mg und Sr im Speläothem nicht so stark ist, hat Sr vermutlich einen anderen treibenden Faktor für seine Veränderungen.

Nur der Mg-Gehalt reicht schon aus, um einen Zusammenhang mit Trockenheit nachzuweisen. In einer Studie aus dem zwanzigsten Jahrhundert wurde ein Speläothem aus der Moondyne Höhle in Western Australia (Treble et al., 2003) untersucht, wobei die Trockene Periode mit dem Anstieg von Mg übereinstimmte, was auf die längere Residenzzeit des Tropfwassers zurückzuführen war. Somit wäre ab der 420 ka ein Nachlass an Niederschlag zu erwarten.

Wenn der Anstieg von Sr, wie bereits erwähnt, ein Indikator für Wachstum im Speläothem ist, würde es ein relativ gleichmäßiges Wachstum während des MIS 11 bedeuten, da sich die Werte im Laufe der Zeit ungefähr auf einer Ebene befinden, wobei die Werte gegen Ende eher niedriger sind, was mit weniger Niederschlag ebenfalls gut zusammenpassen würde. Das Verhältnis der Sr-Isotope zueinander scheint stabil zu sein, da sich weder der Verlauf der Kurven stark differenziert, sondern auch das durchschnittliche Verhältnis zueinander gleichbleibt. Somit ist davon auszugehen, dass die Quelle des Strontiums vor allem das Wirtsgestein ist und es nicht beispielsweise zu äolischen Einträgen von Sand mit anderen Sr-Isotopenverhältnissen gekommen ist.

5.2.4 P und U der Probe im Vergleich

Das P und das U sind, wie in 2.5 besprochen, ein Indikator für die Menge an Vegetation und das Abfallen der Kurve würde ebenfalls eine Reduktion von Pflanzenmasse über der Höhle bedeuten. Ebenso kann das Abfallen von Uran an diesen Prozess gekoppelt werden. Bei weniger P bilden sich weniger Phosphatkomplexe mit U, was wiederum bewirkt, dass zu Zeiten mit geringerem Pflanzenwachstum weniger Komplexe entstehen, die dann im Karstwasser und dem Speläothem enden.

5.3 Interpretation der Daten im MIS 9

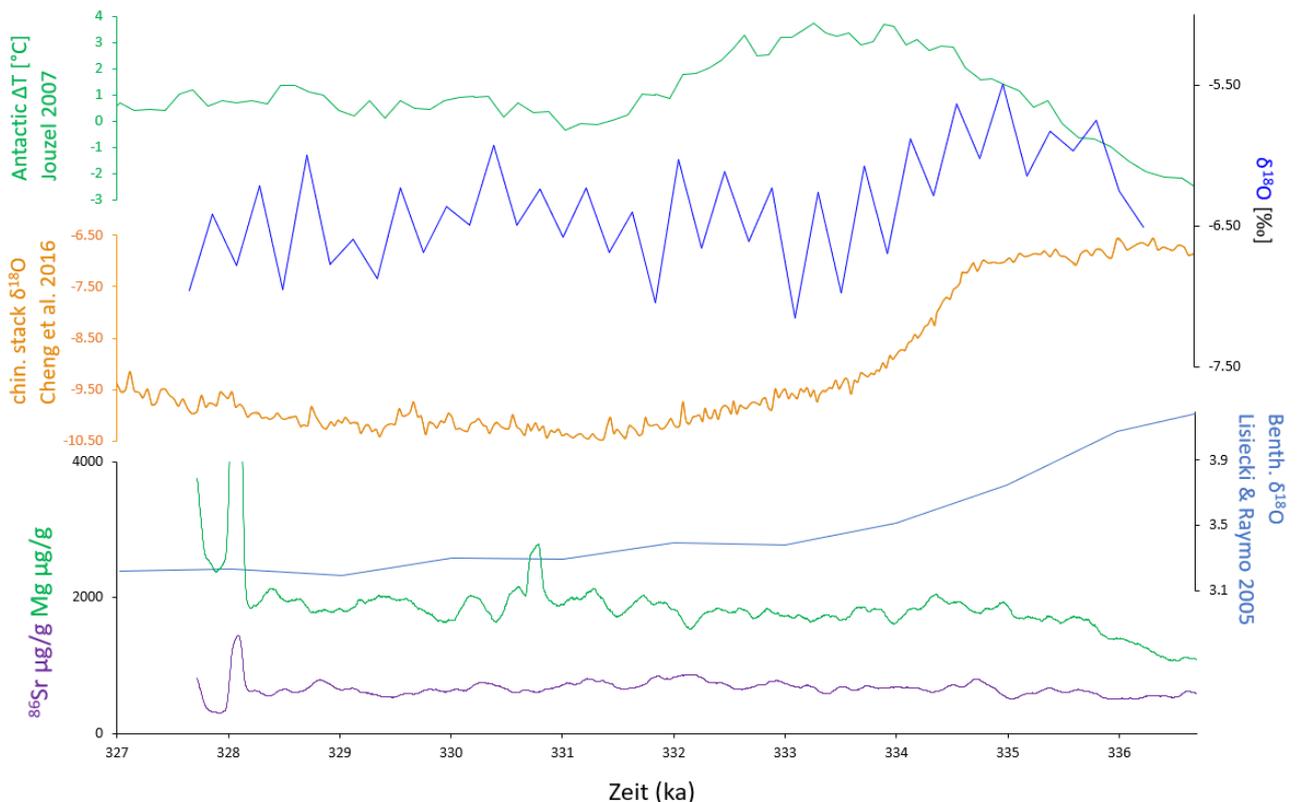


Abbildung 27 Sr und Mg $\mu\text{g/g}$, $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe BB-2.1 aus dem MIS 9 im globalen Vergleich, im Bezug zum Alter (ka)

5.3.1 $\delta^{18}\text{O}$ der Probe im globalen Kontext

Wenn eine initiale globale Temperaturerhöhung (Jouzel, 2007) am Anfang des Wachstums der Probe und eine leichte Senkung ab 331 ka im MIS 9 zu erwarten ist, dann lässt sich folgende Vermutung aufstellen:

Der Niederschlag über der Höhle, der mehr leichtere Sauerstoffisotope mit sich bringt, da der Ozean diese von den schmelzenden Gletschern bekommt, würde bis zum Temperaturhöhepunkt (331 ka) eine Senkung der $\delta^{18}\text{O}$ Werte und eine Erhöhung der Spurenelemente aufgrund von mehr Niederschlag im Speläothem verursachen und nach der Temperatursenkung eine Umkehrung bewirken.

Zwei der Graphen (Abb.: 28) zeigen einen Abfall von $\delta^{18}\text{O}$ beim Chinese Stack (Cheng et al, 2016), wie auch bei den benthischen Werten (Lisiecki und Raymo, 2005) und eine darauffolgende Abflachung ab 332 ka. Die Werte aus der Blessberg Höhle sinken ebenfalls ab, wenn auch nur gering. Jedoch ist keine eindeutige Abflachung zu erkennen.

Trotzdem lässt sich vermuten, dass die Isotope des Ozeans (mit niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zu den Zeiten von Interglazialen) einen Einfluss hatten. Da das Wasser der Erde ein Kreislauf ist und indirekt oder direkt miteinander verbunden ist, kann es gut sein, dass die Isotopie des Wassers sich überall verändert. Über der Höhle würde Niederschlag mit höheren ^{16}O -Verhältnissen abregnen und sich in das Speläothem einbauen. Da das Wachstum von Speläothemen nur zu wärmeren Zeiten geschieht, ist davon auszugehen, dass niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mehr Niederschlag bedeuten.

Der durchschnittliche Wert von $\delta^{18}\text{O}$ der Probe ist im Verhältnis zu dem Wert im MIS 11 1.1-mal so niedrig und würde für höhere Temperaturen während des Wachstums im MIS 9 sprechen, was auch mit dem Temperaturkurve übereinstimmt.

5.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ im Vergleich zu $\delta^{18}\text{O}$ in der Probe

Das $\delta^{13}\text{C}$ der Probe scheint am Anfang des MIS 9 auch einen Abfall zu haben und hat im Vergleich zum MIS 11 einen Korrelationswert von 0.56 und ist damit statistisch relevant. Der Grund dafür ist, wie bereits besprochen, dass Pflanzen das leichtere Kohlenstoffisotop bevorzugt aufnehmen, das letztendlich auch das $p\text{CO}_2$ des Bodens beeinflusst. Ein geringer $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Speläothem würde deshalb mehr Vegetation über der Höhle bedeuten. Es ist davon auszugehen, dass sich aufgrund der geographischen Lage zu dieser Zeit nur C3-Pflanzen befanden und eine Änderung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes sich vor allem auf die Intensität der Vegetation bezieht. Es ist möglich Pflanzenarten aus dieser Zeit durch Pollenanalysen aus Sedimentbohrkernen zu bestimmen (Desprat et al., 2009). Das würde auch zu niedrigeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten passen, da Niederschlag und Vegetationsintensität oft im Zusammenhang stehen.

5.3.3 Mg, Sr und Ba der Probe im Vergleich

Eine Korrelation zwischen Mg und Sr ist im MIS 9 ebenfalls nicht zu erkennen. Deshalb können keine konkreten Aussagen über PCP gemacht werden. Eine Gemeinsamkeit wäre ein leichter Aufstieg der Mg, Ba und Sr Werte in den jüngeren Schichten, vor allem bei Barium. Ein Anstieg der Spurenelemente kann allgemein für weniger Niederschlag sprechen, vor allem bei Mg.

Dies lässt sich aber nicht durch andere Proxys, wie die Deltawerte der Probe, bestätigen. Ba kann wie Sr ein Indikator für Wachstum sein, jedoch haben diese zwei Elemente im Gegensatz zum MIS 11 keine eindeutige Korrelation. Dahingegen sind hier Ba und Mg korreliert ($r=0.56$). Hieraus kann man entweder entnehmen, dass Ba kein Indikator für Wachstumsgeschwindigkeitsänderung ist oder dass der Anstieg von Mg eine andere Ursache als Trockenheit hat.

5.3.4 P und U der Probe im Vergleich

P ist wie $d^{13}C$ ein Indikator für die Menge an Vegetation. Jedoch haben sie für das MIS 9 keinen gemeinsamen Trend. Es wäre nur zu vermuten, dass es lokal wegen einer Erhöhung von P über der Höhle um 336 ka oder 332 ka einer höheren Produktivität der Pflanzen kam. Es könnten aber auch andere unbekannte Gründe für den Verlauf der Kurve verantwortlich sein.

Das U hat eine relativ hohe Korrelation zwischen Mg und Ba ($r=0.59$) und steht im Zusammenhang mit P. Somit ist zu vermuten dass diese drei Elemente einen gemeinsamen treibenden Faktor haben.

5.4 Fehlerpotential

Bei der Interpretation von den Daten der Speläotheme bestehen meistens Unsicherheiten. Allein schon bei der Messung der Daten könnten beispielsweise durch Kontaminationen in der Probe, ungenaue Kalibrierung der Geräte oder Probleme bei der Vorbereitung der Probe die Präzision der Werte beeinflusst werden.

Zusätzlich ist die Deutung immer durch eine subjektive Sicht beeinflusst, da bestimmte Ergebnisse durch Vorurteile erwartet werden können. Zum Beispiel werden Ausreißer in den Daten manuell entfernt oder es müssen komplette Bereiche gelöscht werden, die unter Umständen durch Löcher in der Probe entstanden sind, was im Prinzip eine Interpretation ist.

Bei der Speläothemenbildung selbst gibt es viele unbekannte Faktoren und Einflüsse, wie Änderung der Höhlenkondition, die das Klimasignal stören könnten. Zum Beispiel, wenn es zu einer Änderung des Fließweges des Wassers kommt, der pCO_2 sich über längere Zeit ändert

oder sich die Erdschicht über der Höhle ändert. Vor allem, wenn es nicht möglich ist die Probe mit anderen Tropfsteinen in der Region, die zur gleichen Zeit gewachsen sind, zu vergleichen. Bei der Analyse der Probe ist davon ausgehen, dass die Konditionen der Höhle, des Tropfwassers und des darüberliegenden Karstes, während der Bildung des Speläothems, ungefähr gleichgeblieben sind. Dadurch ist die Deutung der Werte unter Umständen auch nicht akkurat, falls sich die Umstände doch geändert haben.

Umso älter die Probe ist, umso weniger Informationen gibt es zum Vergleichen. Bei jüngeren Proben sind Vegetation, Tropfwasser, direkte Temperaturaufzeichnungen, Komposition der Erde und klimatische Ereignisse unter Umständen bekannt. Somit lassen sich die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie, wie auch die Verhältnisse der Spurenelemente zu Ca besser erklären.

Das hauptsächliche Problem für die Interpretation der Daten ist, dass es viele Ursachen für einen Anstieg oder Abfall von der Menge an Spurenelementen gibt. Gleiche klimatische Ereignisse können einen gegenteiligen oder gar keinen Effekt auf sie haben. Zusätzlich können sich andere, nicht klimatische Konditionen in oder über der Höhle ändern, die ebenfalls Einfluss auf die Spurenelemente haben können. Über die genauen Umstände der Blessberghöhle, zur Zeit des Probenwachstums, weiß man nicht viel. Bekannt ist beispielsweise, dass $p\text{CO}_2$ relativ stabil gewesen ist, da die Höhle bis vor dem Tunnelbau keinen richtig offenen Eingang hatte oder die Komposition des Grundgesteins.

Das Wachstum der Probe war nur zu Zeiten möglich, wo das Klima besonders warm war, was sich durch globale Deuterium- und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bestätigen lässt. Darum sind beide Bereiche im MIS 11 und 9 zeitlich gesehen eher kurz und zeigen nur kleine Ausschnitte des Einflusses des Klimas auf die Region und haben deshalb keine hohen Klimaschwankungen. Je länger der Zeitabschnitt des Wachstums des Speläothems ist, desto einfacher ist es allgemeine Trends des Klimas, in den Proben widergespiegelt zu sehen. Denn kurzfristig gesehen, können Abschnitte verschiedener globaler Proben untereinander stärker variieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Speläotheme wichtige Klimaproxys sind aber um bessere Aussagen über das globale oder lokale Klima zu machen, müssten weitere Proben aus der Blessberghöhle mit ähnlichen Altern untersucht werden, um eine genauere Interpretation zu ermöglichen.

Fazit

Über die Bildung des Speläothems in der Blessberghöhle lassen sich, durch die Interpretation seiner Deltawerte und Spurenelemente, einige Schlussfolgerungen über das lokale Klima ableiten. Es ist schwer genaue Aussagen über den Einfluss von verschiedenen Umweltfaktoren zu treffen. Da die Analyse sehr komplex ist, erweist sich der Vergleich mit anderen globalen Klimatrends als sehr nützlich.

Die Untersuchung von Spurenelementen und stabilen Isotopen kann Informationen über Niederschlagsmuster, Vegetationsbedingungen im Zusammenhang mit Temperaturänderungen liefern. Dafür wurden die Daten der Probe mit anderen Daten aus verschiedenen Regionen der Welt verglichen, um gemeinsame Trends beziehungsweise Abweichungen festzustellen. Dadurch lassen sich ein paar allgemeine Aussagen treffen.

Während des MIS 11 herrschte mehr Niederschlag, was zu einem schnelleren Wachstum im Speläothem führte. Allgemein lassen sich Argumente im Laufe dieses Abschnittes auf ein immer trockeneres und vegetationsarmes Klima machen. Obwohl für den Bereich der Probe aus dem MIS 11 ein Anstieg der Temperatur und dementsprechend mehr Niederschlag und Pflanzenwachstum zu erwarten wäre, kann das Gegenteil durch die letztendliche Abflachung der Temperatur erklärt werden. Für das MIS 9 lassen sich keine konkreten Aussagen treffen. Jedoch ist das relativ stabile Verhalten der Werte ein Hinweis dafür, dass sich das Klima während dieser Wachstumsphase am Peak des MIS 9 nicht viel verändert hat. Die Ergebnisse sind nicht eindeutig, da es Interpretationen für und gegen Vegetationswachstum und Niederschlagsmengen gibt.

Es muss jedoch noch beachtet werden, dass die Interpretation der Daten dieser Probe mit Unsicherheiten behaftet sind. Zum einen ist die Altersdatierung möglicherweise nicht akkurat, es bestehen noch viele fehlende Informationen, wie ein Mangel an Proben aus der Höhle, die ein Wachstum zur gleichen Zeit hatten und weitere lokale Faktoren, die die Höhlenbedingungen verändert haben könnten, was zu einem Abweichen der Daten führen könnte. Deshalb wären weitere Untersuchungen nötig, um die gemachten Vermutungen zu bestätigen und ein vollkommeneres Bild der vergangenen Umstände zu zeichnen.

Insgesamt kann die Analyse von Speläothemen wertvolle Aussagen zu Klimabedingungen liefern, die unter Umständen auch nützlich für den Umgang mit dem heutigen Klimawandel sein kann. Die Umweltbedingungen während den Interglazialen des MIS 11 und 9 waren zum Teil an ein wärmeres Klima gebunden, mit höheren Konzentrationen von Treibhausgasen und Durchschnittstemperaturen. Diese sind mit denen der vorindustriellen Zeit vergleichbar. Vor allem das MIS 11 hatte zusätzlich noch ein relativ stabiles Klima wie heute, das über mehrere tausende von Jahren anhielt.

Diese Informationen könnten auf unsere aktuelle Lage übertragen werden, sobald genug Zusammenhänge zwischen Klima, Vegetation etc. aus der Vergangenheit erlangt werden. Dafür können Modelle entwickelt werden, um potentielle klimatische Umstände vorauszusagen, beziehungsweise deren Folgen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen Dank für die Unterstützung bei der Fertigstellung meiner Bachelorarbeit aussprechen.

Ich möchte mich bei der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Denis Scholz bedanken, die mir die Gelegenheit gegeben hat, meine Arbeit bei ihnen anzufertigen.

Zum einen geht mein Dank an Mareike Leiter und Dr. Regina Mertz, die die Proben am Massenspektrometer gemessen haben und damit einen wichtigen Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben.

Ein besonderer Dank geht auch an meinen Betreuer Dr. Michael Weber und an Jennifer Klose. Ihre Zeit, Mühe und Unterstützung haben maßgeblich zur Gestaltung meiner Arbeit beigetragen. Das Erklären der Nutzung von Programmen, die wertvollen Ratschläge und die Anleitungen, wie auch das Beantworten von Fragen, das Korrekturlesen und die Aufbereitung der Probe halfen mir sehr.

Ebenso möchte ich meiner Familie danken. Ihre emotionale Unterstützung und Ermutigung haben mir in dieser Phase sehr geholfen. Ein besonderer Dank geht an meine Mutter und an meine Schwester Maite für das Korrekturlesen, Luisa für die Nutzung ihres Tabletts zum Zeichnen, sowie an meinen Vater für seine Hilfe bei Excel.

Auch meine Freunde verdienen meinen Dank, da sie mich ermutigt haben, regelmäßig in die Bibliothek zu gehen und mir wertvolle Tipps zur Gestaltung meiner Arbeit gegeben haben.

Eidstaatliche Erklärung

Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Geowissenschaften

Name.....Kühne..... Vorname.....Sofia.....

Matrikelnummer.....2753456.....

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

Spurenelementanalyse eines Speläothems der Marinen Isotopenstadien 9 und 11

.....
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.....30.08.2023..... Unterschrift.....

Quellenverzeichnis

Agilent Technologies, Inc. 2010. The Agilent 7700 Series ICP-MS. Printed in USA.

Amundson, R., Stern, L., Baisden, T. & Wang, Y. 1998. The isotopic composition of soil and soil-respired CO₂. *Geoderma* 82, 83–114.

Breitenbach, S.F.M., Plessen, B., Waltgenbach, S., Tjallingii, R., Leonhardt, J., Jochume K.P., Meyer, H., Goswami, B., Marwan, N. & Scholz D. 2019. Holocene interaction of maritime and continental climate in Central Europe: New speleothem evidence from Central Germany. *Global and Planetary Change* 176, 144–161.

Capitaine, N., Wallace, P.T. & Chapront, J. 2003. Expressions for IAU 2000 precession quantities. *A&A* 412, 567–586

Capotondi, L., Girone, A., Lirer, F., Bergami, C., Verducci, M., Vallefucio, M., Afferri, A., Ferraro, L., Pelosi, N. & De Lange, G.J. 2016. Central Mediterranean Mid-Pleistocene paleoclimatic variability and its association with global climate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 442, 72–83.

Cheng, H., Edwards, R.L., Sinha, A., Spötl, C., Yi, L., Chen, S., Kelly, M., Kathayat, G., Wang, X., Li, X., Kong, X., Wang, Y., Ning, Y. & Zhang, H. 2016. The Asian monsoon over the past 640,000 years and ice age terminations. *Nature* 534, 640–646.

Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L. & Fan, J.-X. 2023. The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes* 36, 199–204.

Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149.

Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 438–468.

Desprat, S., Sánchez Goñi, McManus, M.F., Duprat, J. & Cortijo, E. 2009. Millennial-scale climatic variability between 340 000 and 270 000 years ago in SW Europe: evidence from a NW Iberian margin pollen sequence. *Climate of the Past* 5, 53–72.

Dreybrodt, W. & Fohlmeister, J. 2022. The impact of outgassing of CO₂ and prior calcium precipitation to the isotope composition of calcite precipitated on stalagmites. Implications for reconstructing climate information from proxies. *Chemical Geology* 589, 120676.

Dreybrodt, W. & Scholz, D. 2011. Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 734–752.

Fairchild, I. J. & Baker, A. 2012. *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. John Wiley & Sons, Hoboken, 416 pp.

Fairchild, I.J. & Treble, P.C. 2009. Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews* 28, 449–468.

Fairchild, I.J, Borsato, A., Tooth A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., McDermott, F. & Spiro, B. 2000. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology* 166, 255–269.

Frumkin, A. & Stein, M. 2004. The Sahara–East Mediterranean dust and climate connection revealed by strontium and uranium isotopes in a Jerusalem speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 217, 451-464.

Geier, F. 2022. ²³⁰Th/U – Datierung eines Speläothems der Marinen Isotopenstadien 9 und 11 aus der Bleißberghöhle in Thüringen (unveröffentlichte Bachelorarbeit, Geowissenschaften). Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz.

Hellstrom, J.C. & McCulloch, M.T. 2000. Multi-proxy constraints on the climatic significance of trace element records from a New Zealand speleothem. *Earth and Planetary Science Letters* 179, 287–297.

Herrnkind, J., Kistler, H. & Raisch, H. 2023. *Diercke Weltatlas*, Westermann Bildungsmedien, Braunschweig, p. 92.

Holzkämper, S., Spötl, C. & Mangini, A. 2005. High-precision constraints on timing of Alpine warm periods during the middle to late Pleistocene using speleothem growth periods. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 751–764.

Huybers, P. 2006. Summer Insolation Forcing Early Pleistocene Glacial Cycles and the Integrated. *Science* 313, 508–511.

Jones, W. K. 2013. Physical Structure of the Epikarst. *Acta Carsologica* 42, 2–3.

Jouzel, J., V. Masson-Delmotte, V, Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann G., Minster B., Nouet, J., Barnola J.M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J.C., Johnsen, S., Leuenberger M., Loulergue L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., Raynaud, D., Schilt, A., Schwander, J., Selmo, E., Souchez, R., Spahni, R., Stauffer, B., Steffensen, J.P., Stenni, B., Stocker, T.F., Tison, J.L., Werner, M. & Wolff, E.W. 2007. Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science* 317, 793-796.

Kaler, J.B. 2002. *The Ever-Changing Sky: A Guide to the Celestial Sphere*, Cambridge University Press, Cambridge, p. 148.

- Kempe, S., Neander, F., Hartmann, J. & Klughart W. 1998. CO₂-Druck der Luft in der „Höhle ohne Namen“, Steinamwasser (Nördliche Frankenalb). *Mitt. Verb. Dt. Höhlen- und Karstforsch.* 44, 39–44.
- Kukuljan, L., Gabrovšek, F. & Johnston, V.E. 2021. Low-Calcium Cave Dripwaters in a High CO₂ Environment: Formation and Development of Corrosion Cups in Postojna Cave, Slovenia. *Water* 13, 1–27
- Lachniet, M.S. 2009. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews* 28, 412–432
- Landwehr, J.M., Sharp, W.D., Coplen, T.B., Ludwig, K.R. & Winograd, I.J. 2011. The chronology for the $\delta^{18}\text{O}$ record from Devils Hole, Nevada, extended into the mid-Holocene. U.S. Geological Survey Open-File Report 2011–1082, 1–5.
- McManus, J., Oppo, D., Cullen, J. & Healey, S. 2003. Marine Isotope Stage 11 (Mis 11): Analog for Holocene and Future Climate? In *Earth's Climate and Orbital Eccentricity: The Marine Isotope Stage 11 Question*, pp. 69–85.
- McDermott, F. 2004 Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Review* 23, 901–918
- Mischel, S.A. 2019 Multi-proxy reconstruction of Holocene and Late Glacial climate variability using precisely dated speleothems from the Herbstlabyrinth, central Germany (Doktorarbeit, Geowissenschaften). Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz.
- Railsback, L.B., Gibbard, P.L., Head, M.J., Voarintsoa, N.R.G. & Toucanne, S. 2015. An optimized scheme of lettered marine isotope substages for the last 1.0 million years, and the climatostratigraphic nature of isotope stages and substages. *Quaternary Science Reviews* 111, 94-106.
- Morse, J.W. & Bender, M.L. 1990. Partition coefficients in calcite: examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chemical Geology* 82, 265–277.
- Nie, J., King, J., & Fang, X. 2008, Late Pliocene-early Pleistocene 100-ka problem, *Geophysical Research Letters* 35, 1–4.
- Ponta, G.M.L., Limbert, H., Limbert, D., Bolger, T., Nguyen Xuan, N., Stoiciu, F. & Mocioiu, A.-M. 2022. Geological, mineralogical, and hydrogeological analysis of Karst development in Phong Nha–Kẻ Bàng/Tu Lan, Vietnam, and Hin Nam No, Laos. *Carbonates Evaporites* 37, 1–35.
- Raynaud, D., Barnola, J.M., Souchez, R., Lorrain, R., Petit J.R., Duval, P. & Lipenkov, V. Y. 2005. The record for marine isotopic stage 11. *Nature* 436, 39–40.

Richards, D. A. & Dorale J. A., 2003. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 52, 407–460.

Scholz, D. & Hoffmann D.L., 2011. StalAge – An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quaternary Geochronology* 6 369–382.

Sharp, Z., 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ. p. 68.

Shen, C.-C., Edwards, R. L., Cheng, H., Dorale, J. A., Thomas, R. B., Moran, S. B., Weinstein, S. E. & Edmonds, H. N. 2002. Uranium and thorium isotopic and concentration measurements by magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chemical Geology* 185, 165–178.

Sierralta, M., Katzschnann, L., Nikonov, W. & Rammelmair, D. 2013. *Speläothemen der Bleißberghöhle im Labor – Analytik und Altersbestimmung (unveröffentlichtes Arbeit)*. Leibniz-Institut für Angewandte Geophysik (LIAG), Hannover.

Spötl, C., Fairchild I.J. & Tooth, A.F. 2005. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, 2451–2468.

Treble, P.C., Shelley, J.M.G., Chappell, J., 2003. Comparison of high-resolution subannual records of trace elements in a modern (1911–1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters* 216, 141–153.

Treble, P.C., Fairchild, I.J., Griffiths, A., Baker, A., Meredith, K.T., Wood, A. & McGuire, E. 2015. Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. *Quaternary Science Reviews* 127, 61–72.

Visser, K., Thunell, R. & Stott, L. 2003. Magnitude and timing of temperature change in the Indo-Pacific warm pool during deglaciation. *Nature* 421, 152–155.

Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An Z.S., Wu J.Y., Shen, C.-C. & Dorale J.A. A high-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China. *Science* 294, 2345–2348 (2001).

Wong, C. I. & Breecker, D. O. 2015. Advancements in the use of speleothems as climate archives. *Quaternary Science Reviews* 127, 1–18.