

Spurenelementanalyse eines Speläothems aus der Bleßberghöhle, Thüringen

**Wissenschaftliche Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades
Bachelor of Science**

Yannic Noel Laifer

Matrikelnummer: 2771921

Erstgutachter: Prof. Dr. Denis Scholz

Zweitgutachter: Dr. Michael Weber

Abgabe: 21.11.2024

Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Fachbereich 09 – Chemie, Pharmazie, Geografie und Geowissenschaften

Institut für Geowissenschaften

Eidesstattliche Erklärung

Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Institut für Geowissenschaften

Name..... *Laifer* Vorname..... *Yannic Noel*

Matrikelnummer..... *2771921*

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 aus der*
..... *Bleßberghöhle, Thüringen*

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..... *20.11.2024* Unterschrift..... *Yannic Laifer*

Kurzfassung

Speläotheme haben sich in den letzten Jahrzehnten als empfindliche und vielversprechende Klimaarchive etabliert. Während ihrem langjährigen Wachstum bilden sie einzelne Lagen aus, in denen sie Proxys wie Spurenelemente und stabile Isotope ($\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$) einbauen. Durch die U/Th-Methode lassen sich diese Lagen absolut und unabhängig datieren, wodurch sie eines der wichtigsten terrestrischen Klimaarchive bereitstellen.

Das Ende der letzten Eiszeit ist von starken klimatischen Schwankungen geprägt, wobei die Erwärmung des Bølling/Allerøds durch den Kälteeinbruch der Jüngeren Dryas unterbrochen wurde. Diese Kaltphase stellt das Ende des Pleistozäns dar und geht mit der darauffolgenden Erwärmung in das Holozän über.

In dieser Arbeit wird eine Spurenelementanalyse eines bereits präzise datierten Speläothems aus der Bleißberghöhle (Thüringen, Deutschland) durchgeführt. Das Alter der Probe umspannt einen Zeitraum von $\sim 58,6$ ka BP bis $\sim 6,3$ ka BP, wobei sich bei der Interpretation auf den Abschnitt zwischen Bølling/Allerød und dem mittleren Holozän fokussiert wird. Die Messung der Spurenelementkonzentrationen erfolgt mittels Laserablation-Induktiv gekoppelter Plasma-Massenspektrometrie (LA-ICP-MS), wodurch präzise und hochaufgelöste Daten gewonnen werden können.

Die Auswertung der Daten zeigt, dass die Probe erhebliche Schwankungen an Spurenelementkonzentrationen aufweist. Diese lassen sich auf klimatische und hydrologische Veränderungen zurückführen und unter Einbezug der Datierungen in einen regionalen, sowie globalen Gesamtkontext einordnen.

Im Allgemeinen zeigen die Trends der Elementkonzentrationen warme/feuchte Bedingungen und ein Voranschreiten der Bodenentwicklung während des Bølling/Allerøds. Die darauffolgende Jüngere Dryas bringt Trockenheit und eine erneute Verschlechterung der Bodenentwicklung mit sich. Mit dem Übergang ins Holozän kommt es wieder zu deutlich humideren Bedingungen und einer Stabilisierung der Bodenentwicklung. Gleichzeitig sorgen die steigenden Temperaturen zunehmend für sommerliche Trockenheit.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	II
Kurzfassung	III
Abbildungsverzeichnis.....	VI
Tabellenverzeichnis	VII
Anhangsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	2
2.1. Klimatische Entwicklung von Spätglazial und Holozän	2
2.2. Höhlen- und Sinterbildung.....	6
2.2.1. Speläotheme und deren Wachstum	8
2.3. Spurenelemente in Speläothemen.....	10
2.3.1. Prior Calcite Precipitation.....	12
2.4. Bedeutung von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in Speläothemen.....	14
3. Material und Methoden.....	16
3.1. Probenherkunft und geologischer Überblick	16
3.1.1. Probenbeschreibung.....	18
3.2. Spurenelementanalyse	19
3.3. Datenauswertung.....	21
3.3.1. Datenanalyse-Excel.....	21
3.3.2. PCA-Analyse mit R.....	21
4. Ergebnisse	23
4.1. Spurenelemente der BB-15 Probe	23
4.2. PCA-Analyse.....	26
5. Diskussion.....	31
5.1. PCA-Interpretation	31
5.2. Altersmodell der BB-15 Probe.....	32
5.3. Interpretation der Spurenelemente	37
5.3.1. Bølling/Allerød.....	38
5.3.2. Jüngere Dryas.....	39
5.3.3. Holozän.....	40
6. Fazit	43

Danksagung	45
Literaturverzeichnis	46
Anhang	50

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zusammenhang von Exzentritäts- und Eiszeitzyklen	2
Abbildung 2: Übergang von Pleistozän zu Holozän.....	3
Abbildung 3: Übergang von Pleistozän zu Holozän, Werte des NGRIP Eiskerns ..	4
Abbildung 4: Schwankungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Verlauf Holozäns	5
Abbildung 5: Schematische Darstellung der CaCO_3 -Lösung und -Ausfällung.....	7
Abbildung 6: Schematische Darstellung des Wachstums verschiedener Speläothemtypen	8
Abbildung 7: Darstellung der Calcitlagen anhand von Stalagmit und Stalaktit	9
Abbildung 8: Fallstudie zu Spurenelementen in Speläothemen	11
Abbildung 9: Zusammenhang zwischen Trockenheit und erhöhten Spurenelementkonzentrationen (Mg/Ca und Sr/Ca) im Tropfwasser	13
Abbildung 10: Lage der Bleißberghöhle, Topografische Karte	16
Abbildung 11: BB-15 Probenherkunft und Überblick der Bleißberghöhle	17
Abbildung 12: Kernbohrung neben Hochzeitstorte	18
Abbildung 13: Zerteilung des Bohrkerns	18
Abbildung 14; BB-15 Probenscan	18
Abbildung 15: Probenkammer Messung 1	19
Abbildung 16: Probenkammer Messung 2	19
Abbildung 17: Spurenelemente von Mg, Sr und Ba gegen Messtiefe (DFT)	23
Abbildung 18: Spurenelemente von Al, Ti, U und P gegen Messtiefe (DFT)	25
Abbildung 19: PCA-Auswertung Holozän.....	27
Abbildung 20: PCA-Auswertung MIS-3	28
Abbildung 21: PCA-Auswertung Holozän (ohne Dretrituzzeiger)	29
Abbildung 22: PCP-Test für Mg und Sr.....	31
Abbildung 23: Altersmodell der BB-15 Probe	33
Abbildung 24: Stabile Isotope und Spurenelementkonzentrationen von Mg Sr und Ba gegen Alter.....	34
Abbildung 25: Stabile Isotope und Spurenelementkonzentrationen von Al, Ti, U und P gegen Alter.....	35
Abbildung 26: BB-15 Vergleich mit anderen Proben der Bleißberghöhle	36
Abbildung 27: $\delta^{18}\text{O}$ -Verlauf während der YD.....	40
Abbildung 28: Mögliche Position des 8,2 Events.....	42

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Statistiken der Graphen	24
Tabelle 2: Korrelationskoeffizienten der Graphen	24

Anhangsverzeichnis

Anhang 1: BB-15 Probenscan (groß)	50
Anhang 2: PCA-Auswertung Holozän	51
Anhang 3: PCA-Auswertung Holozän	51
Anhang 4: PCA-Auswertung Holozän	51
Anhang 5: PCA-Auswertung MIS-3	52
Anhang 6: PCA-Auswertung MIS-3	52
Anhang 7: PCA-Auswertung MIS-3	52
Anhang 8: PCA-Auswertung Holozän (ohne Detrituszeiger)	53
Anhang 9: PCA-Auswertung Holozän (ohne Detrituszeiger)	53
Anhang 10: PCA-Auswertung Holozän (ohne Detrituszeiger)	53

1. Einleitung

Mit dem Fortschreiten des Klimawandels gewinnt die Klimaforschung zunehmend an Bedeutung. Um Klima als Ganzes zu verstehen und um Vorhersagen über zukünftige Auswirkungen treffen zu können, wird die Erforschung von Paläoklimaarchiven zunehmend relevanter. Neben klassischen Archiven wie Eisbohrkernen und marinen-, sowie limnischen Sedimenten können Speläotheme (sekundäre Höhlenminerale) für Klimarekonstruktionen verwendet werden. Aufgrund ihrer guten Datierbarkeit und einer Vielzahl an Proxys, die sie während ihres langjährigen Wachstums in ihrer Kristallstruktur speichern, ermöglichen sie es, qualitative Aussagen über lokale klimatische Änderungen zu treffen (Fairchild und Baker 2012). Im Allgemeinen dokumentiert das Wachstum von Speläothemen sowie die Konzentrationen eingebauter Spurenelemente die Infiltration des Tropfwassers. Im Zuge dessen lassen sich anhand von Schwankungen und langfristigen Trends Aussagen über Humidität und Aridität, sowie die Bodenentwicklung über der Höhle treffen. Unter Einbezug der stabilen Isotope ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) sind weitergreifende klimatische Entwicklungen wie Temperatur- und Vegetationsrekonstruktionen möglich (Fairchild und Baker 2012).

Das Ende des Pleistozäns ist durch starke klimatische Schwankungen gekennzeichnet und markiert den Abschluss der letzten Eiszeit. Hierbei repräsentiert die Hauptphase des Heinrich 1 Events (H1, ca. 17,5 ka BP – 16,7 ka BP) das letzte Kältemaximum vor der anstehenden Bølling/Allerød (B/A) Erwärmung (Stanford et al. 2011). Das B/A Interstadial (ca. 14,7 – 12,8 ka BP) wurde vor dem Übergang ins Holozän (ca. 11,7 ka BP – heute) nochmals durch den raschen Kälteeinbruch, der Jüngerer Dryas (YD, ca. 12,8 (Reinig et al. 2021) – 11,7 ka BP), unterbrochen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Spurenelementanalyse eines Speläothems der Bleißberghöhle in Thüringen (Deutschland). Um die Konzentrationen dieser zu bestimmen, wurde ein Linescan mittels LA-ICP-MS (Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) durchgeführt. Bereits bestehende U/Th-Datierungen haben gezeigt, dass das Alter der Probe von ~ 58,6 ka BP bis ~ 6,3 ka BP reicht und somit Aufzeichnungen des späten Glazials bis ins mittlere Holozän enthalten sind. Bis auf einige Wachstumsstopps während des MIS- 3 und einem weiteren innerhalb der YD, liefert die Probe eine lückenlose Aufzeichnung des Spätglazials und dokumentiert den Übergang von Pleistozän bzw. YD zu Holozän.

Ziel dieser Arbeit ist es die lokalen klimatischen Schwankungen vor, während und nach diesem Übergang anhand der gemessenen Spurenelementkonzentrationen von Magnesium (Mg), Strontium (Sr), Barium (Ba), Aluminium (Al), Titan (Ti) Uran (U) und Phosphor (P) zu quantifizieren und besser nachzuvollziehen.

2. Grundlagen

2.1. Klimatische Entwicklung von Spätglazial und Holozän

Das weltweite Klima wird von vielen Faktoren beeinflusst und hat sich im Verlauf der Erdgeschichte schon mehrmals drastisch verändert. Hauptverantwortlich für diese Änderungen sind temperaturgesteuerte Systeme wie Meereszirkulationen und Verwitterung, welche unter anderem durch periodisch auftretende Schwankungen der Sonneneinstrahlungsintensität beeinflusst werden. Diese, als Milankowitc-Zyklen bekannte Zyklen gelten heute als weit verbreitete Theorie und lassen sich durch drei Hauptmechanismen (Präzession (26.000 Jahre Zyklus), Achsenneigung (41.000 Jahre Zyklus) und Exzentrizität (100.000 Jahre Zyklus)) beschreiben. Da alle drei Zyklen unterschiedlich lange für ihre Vollendung benötigen, kam es in der Vergangenheit zu Überlagerungen. Folglich gab es Zeiten, in denen mehrere Zyklen für positive (hohe Strahlungsintensität) und negative Interferenzen (niedrige Strahlungsintensität) gesorgt haben. Die Exzentrizität beschreibt einen Zyklus, bei dem die Erdumlaufbahn zwischen einer leicht elliptischen und einer annähernden Kreisbahn schwankt. Die Hauptkomponente dieses Effekts hat eine Zyklusdauer von 100.000 Jahren und beeinflusst den Abstand zwischen Erde und Sonne. Eine Änderung der Exzentrizität sorgt außerdem dafür, dass Dauer und Startpunkt der Jahreszeiten variieren (Buis 2020). Aus $\delta^{18}\text{O}$ -Werten wurde interpretiert, dass die Eiszeitzyklen des späten Pleistozäns näherungsweise alle 100 ka Jahre auftraten. Da dieser zeitliche Rhythmus mit dem der Exzentrizität übereinstimmt (*Abbildung 1*), wird dieser Zyklus als treibender Faktor angesehen (Huybers 2006).

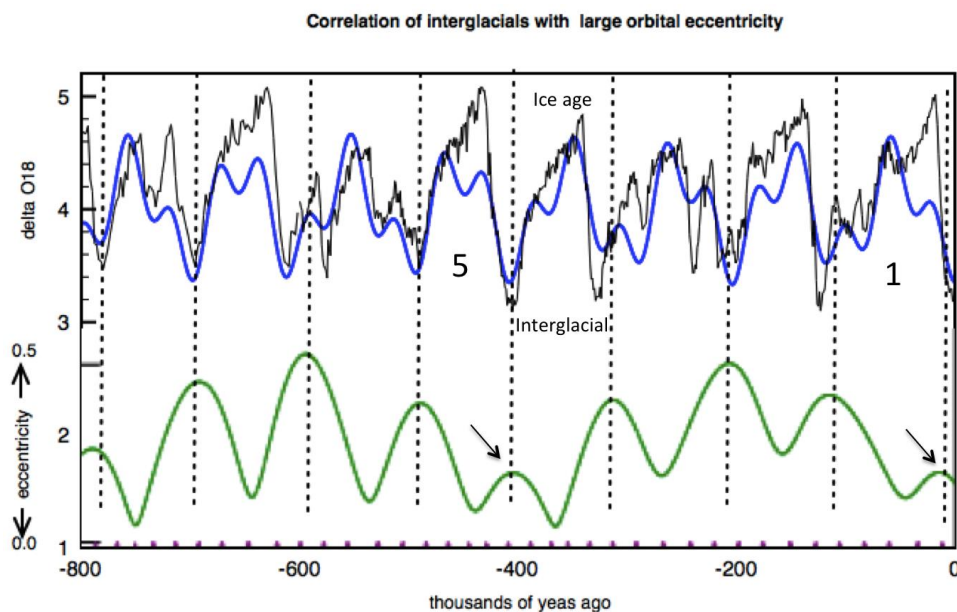


Abbildung 1: Zusammenhang von Exzentrizitäts- und Eiszeitzyklen; Die schwarze Linie basiert auf $\delta^{18}\text{O}$ -Werten mariner Carbonate (Mikrofossilien aus Atlantik, Pazifik und Indik) der LR04 Temperaturaufzeichnungen von Lisiecki and Raymo (2005), (hohe Werte => kalt, niedrige Werte => warm). Die blaue Linie kombiniert den 100.000 Jahre Zyklus der Exzentrizität mit dem 41.000 Jahre Zyklus der Achsenneigung. Die grüne Linie zeigt den 100.000 Jahre Zyklus der Exzentrizität (Best 2011).

Vor rund 20.000 Jahren begann sich das Klima aufgrund dieser Schwankungen zu entwickeln. Die dadurch ausgelöste Erwärmung leitete das Ende der letzten Eiszeit ein. Das H1 Event (ca. 17,5 ka BP – 16,7 ka BP (Stanford et al. 2011)) stellt hierbei das letzte Kältemaximum des späten Pleistozäns dar und geht mit verstärkten Gletschervorstößen einher. Im Zuge der darauffolgenden Erwärmung kam es zu erhöhten Schmelzwassereinträgen, steigenden Meeresspiegeln und einer Schwächung der Atlantic Meridional Overturning Circulation (AMOC). Der an die Meereszirkulation gekoppelte Wärmetransport sorgte durch die Hemmung der Zirkulation für ständige Wechsel zwischen Warm- und Kaltphasen. Auf die Erwärmung nach dem H1 Event folgte das B/A Interstadial (ca. 14,7 – 12,8 ka BP), welches aufgrund der abschmelzenden Gletscher und der dadurch gestörten Zirkulation durch mehrere Kaltphasen unterbrochen wurde. So kam es zwischen 14,25 ka BP und 14,1 ka BP zum kurzzeitigen Kälteeinbruch, der älteren Dryas (OD) (Björck 1984). Etwa 1000 Jahre später wurde das Interstadial erneut durch eine weitere Kaltphase unterbrochen. Diese, als YD bekannte Kältephase (ca. 12,8 – 11,7 ka BP (Reinig et al. 2021)), fiel deutlich länger und stärker aus als ihr Vorgänger und erreichte zwischenzeitlich glaziale Gegebenheiten (GeoSphere Austria) (vgl. *Abbildung 2*).



Abbildung 2: Übergang von Pleistozän zu Holozän; Oben: Rekonstruierte Lufttemperatur aus einem zentralgrönländischen Eisbohrkern (Alley 2000), bearbeitet von GeoSphere Austria. Unten: Rekonstruierte Meeresspiegeldifferenz (m) aus barbadischen Korallen (Fairbanks et al. 2005), bearbeitet von GeoSphere Austria.

Mit dem Ende der YD und der einhergehenden Erwärmung wurde der Beginn des Holozäns eingeleitet. Um den Übergang von Pleistozän zu Holozän zeitlich zu definieren, wurde die Klimarekonstruktion des NGRIP-2 verwendet und geht laut diesem auf 11.700 Jahre b2k (before 2000) zurück (*Abbildung 3*). Entscheidend für diese Definition sind mehrere Faktoren. Ein plötzlicher Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und δD -Werte ist hierbei ausschlaggebend und ein klares Zeichen von Erwärmung.

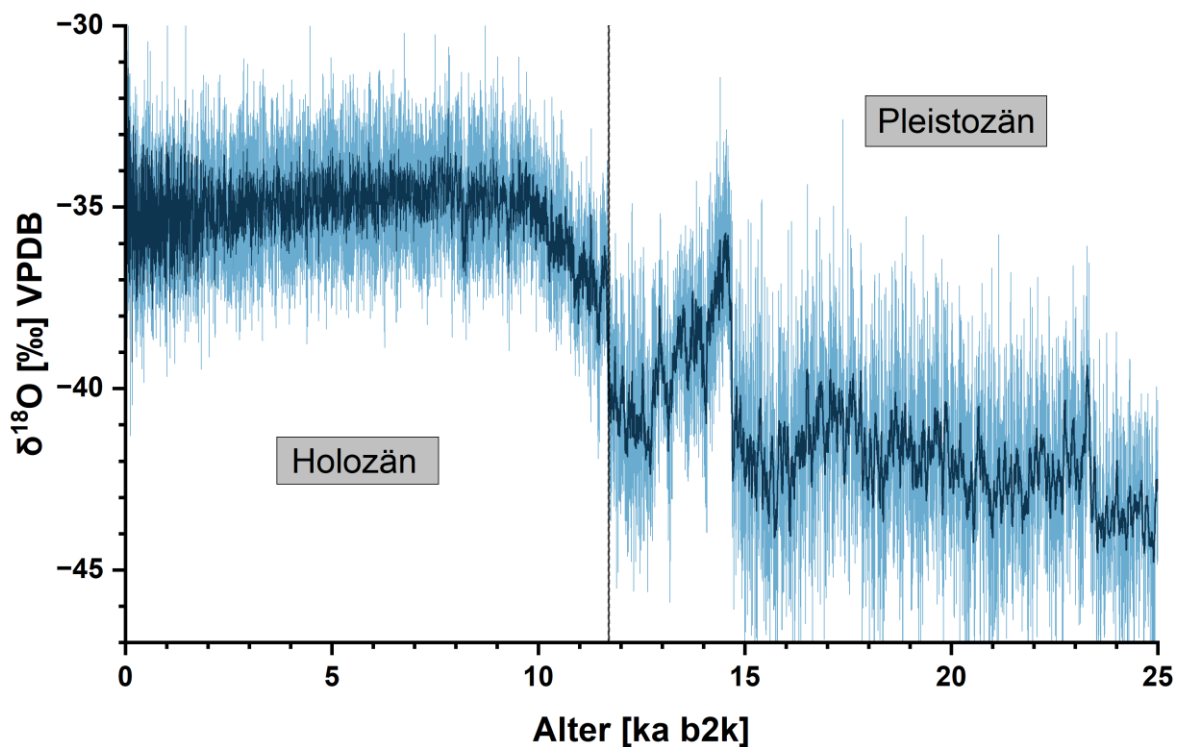


Abbildung 3: Übergang von Pleistozän zu Holozän, $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des NGRIP Eiskerns; Die Grafik zeigt den Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (hellblau) und deren Mittel (dunkelblau, 20 pts AAv smooth), der Übergang von Pleistozän zu Holozän bei 11,7 ka b2k wird durch die graue Trennlinie markiert.

Im Vergleich mit dem letzten Glazial beschreibt das Holozän einen klimatisch relativ stabilen Zeitabschnitt mit warmen Klimabedingungen (Fohlmeister et al. 2012). Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass es im Holozän neben kleineren klimatischen Schwankungen auch größere Temperaturanomalien gegeben hat (*Abbildung 4*). Das 8,2 ka Ereignis stellt hierbei die größte Klima-anomalie dar und geht mit einer starken Abkühlung von rund 200 bis 400 Jahren einher (Alley et al. 1997). Als Auslöser für dieses gilt eine plötzliche Entwässerung gigantischer Schmelzwasserseen der laurentischen Eisschilde. Durch diese gelangten schätzungsweise 10^{14} m^3 Süßwasser in die Labradorsee und sorgte für eine Hemmung der Ozeanzirkulation (Barber et al. 1999). Wie in *Abbildung 4* gezeigt, kommen weitere ausgeprägte Anomalien um 9,2 ka BP (Fleitmann et al. 2006) und zu Beginn des Holozäns hinzu (Kobashi et al. 2008).

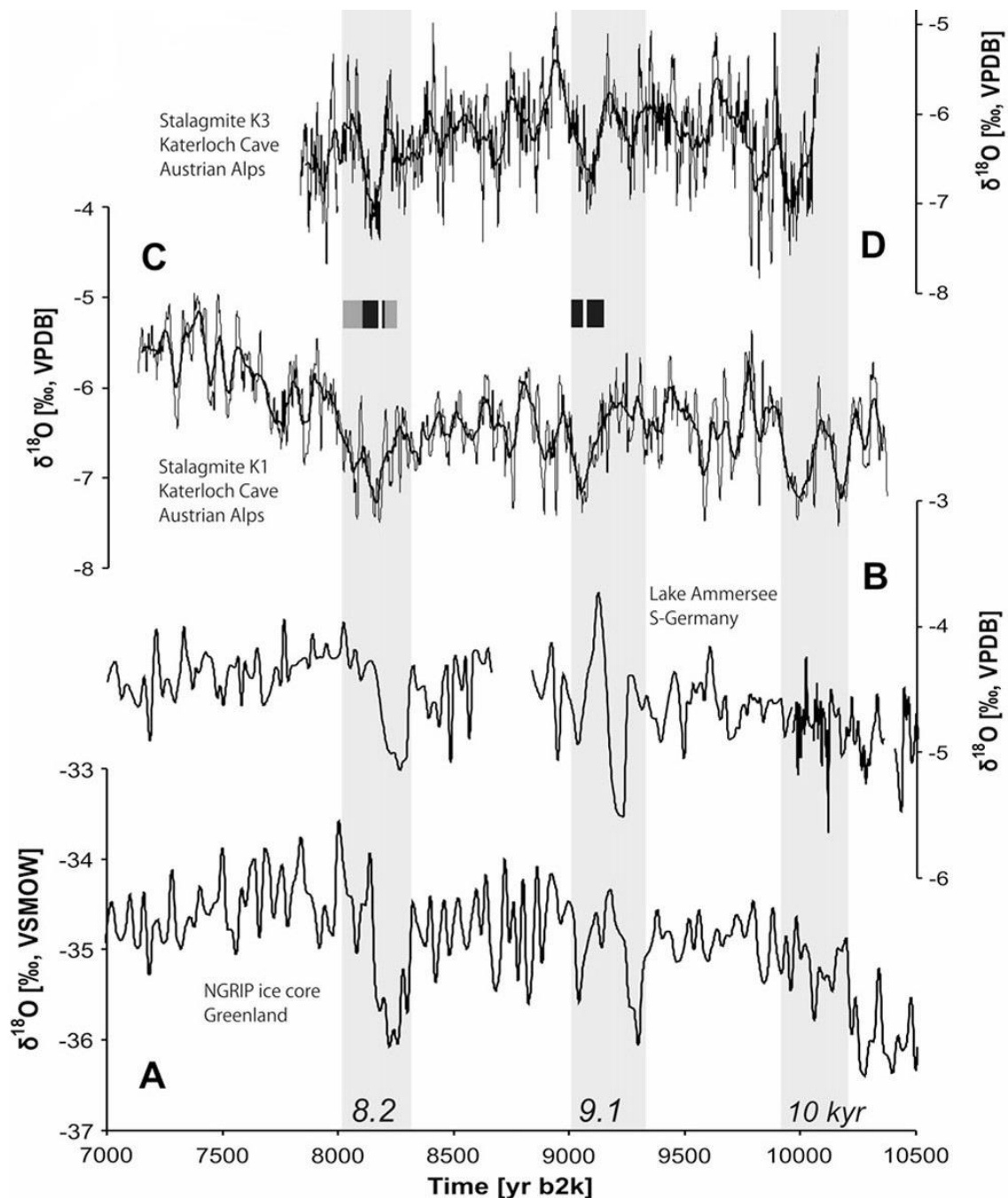


Abbildung 4: Schwankungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Verlauf Holozäns; Die Abbildung zeigt die Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verschiedener Standorte und Archive im Verlauf des Holozäns. Abgebildet sind $\delta^{18}\text{O}$ -Aufzeichnungen des grönländischen NGRIP-Eiskerns (North Greenland Ice Core Project members 2004), aufgetragen auf der GICC05-Zeitskala (Rasmussen et al. 2006); (Svensson et al. 2008) – (A), $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, abgeleitet von Ostracoden aus dem Ammersee (Süd-Deutschland; von (Grafenstein et al. 1998; 1999) – (B), $\delta^{18}\text{O}$ -Aufzeichnungen der Stalagmiten aus der Katerloch-Höhle – (C und D – Stalagmiten K1 und K3). Ausgeprägte Anomalien wurden grau eingefärbt (8,2 ka, 9,1 ka und 10 ka b2k) (Boch et al. 2009).

2.2. Höhlen- und Sinterbildung

Grundvoraussetzung für die Höhlen- und Sinterbildung sind Gesteinsschichten mit hoher Löslichkeit und Stabilität. Die meisten Sinter, die zur Rekonstruktion der Vergangenheit genutzt werden, sind kalkhaltig und bestehen größtenteils aus Calcit und/oder Aragonit (CaCO_3). Als CaCO_3 -Quelle dienen Carbonatgesteine wie Kalkstein (CaCO_3) oder Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Fairchild und Baker 2012). Durch den Kontakt mit Wasser wird das Gestein gelöst und abgetragen, wodurch Karstlandschaften entstehen. Entscheidend für deren Entwicklung ist zum einen die Ausprägung des Epikarsts, welcher häufig auch als „skin of the karst“ (Haut des Karsts) bezeichnet wird und zum anderen der pH-Wert des Wassers, welcher hauptsächlich von der mikrobiologischen CO_2 Produktion des Bodens abhängt (Willimas 2008). Als „Haut des Karsts“ ist der Epikarst der Oberflächenverwitterung stärker ausgesetzt als tiefer gelegene Bereiche und weist somit deutlich höhere Porositäten auf. Bakalowicz (2012) beschreibt den Epikarst als CO_2 -Reservoir, da die langsame Aufnahme von Wasser in feine Poren und Klüfte dazu führt, dass sich dieses mit CO_2 aus dem Boden anreichert. Nach Willimas (2008) nimmt die Korrosivität mit der Entfernung zur CO_2 -Quelle immer weiter ab, wodurch sich rund 70 % der Lösungsabtragung bereits innerhalb der ersten 10 m abspielen. Über vertikale Schächte gelangt mit CO_2 angereichertes, aggressives Wasser schneller in den Untergrund und ist so in der Lage, Risse und Kanäle in tieferen Regionen zu erweitern. Diese vertikalen Schächte (auch Dolinschächte genannt) sind eine Voraussetzung zur Entwicklung von Höhlen (Bakalowicz 2012). Der chemische Prozess hinter der Lösung von Carbonatgesteinen durch Wasser und CO_2 wird im Folgenden, sowie in *Abbildung 5* verdeutlicht.

Das Wasser nimmt bei der Infiltration des Bodens vermehrt CO_2 auf, wodurch sich Kohlensäure (H_2CO_3) bildet, die wiederum den pH-Wert des Wassers sinkt.



Sobald das saure Wasser auf das Carbonatgestein trifft, reagiert die Kohlensäure mit diesem und bildet das wasserlösliche Calciumhydrogencarbonat ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$). Folglich wird das CaCO_3 in Fließrichtung abtransportiert. Nach Fairchild und Treble (2009) ist eine Gleichgewichtseinstellung bereits nach wenigen Stunden zu erwarten. Untersättigte Tropfwässer deuten demnach auf eine kurze Verweilzeit im Karstsystem hin.



Wenn der CO_2 -Partialdruck innerhalb der Höhle geringer ist als der des Wassers, geht ein Teil des im Wasser enthaltenen CO_2 wieder aus, wodurch es zur CaCO_3 -Ausfällung und schließlich zu Sinterbildung kommt. Der Begriff Sinter wird allgemein für Minerale verwendet, die durch chemische Ausfällung aus Wasser entstanden sind. Kommt es zur Sinterbildung in Höhlen, ist von Speläothemen (Höhlenmineralen) die Rede.

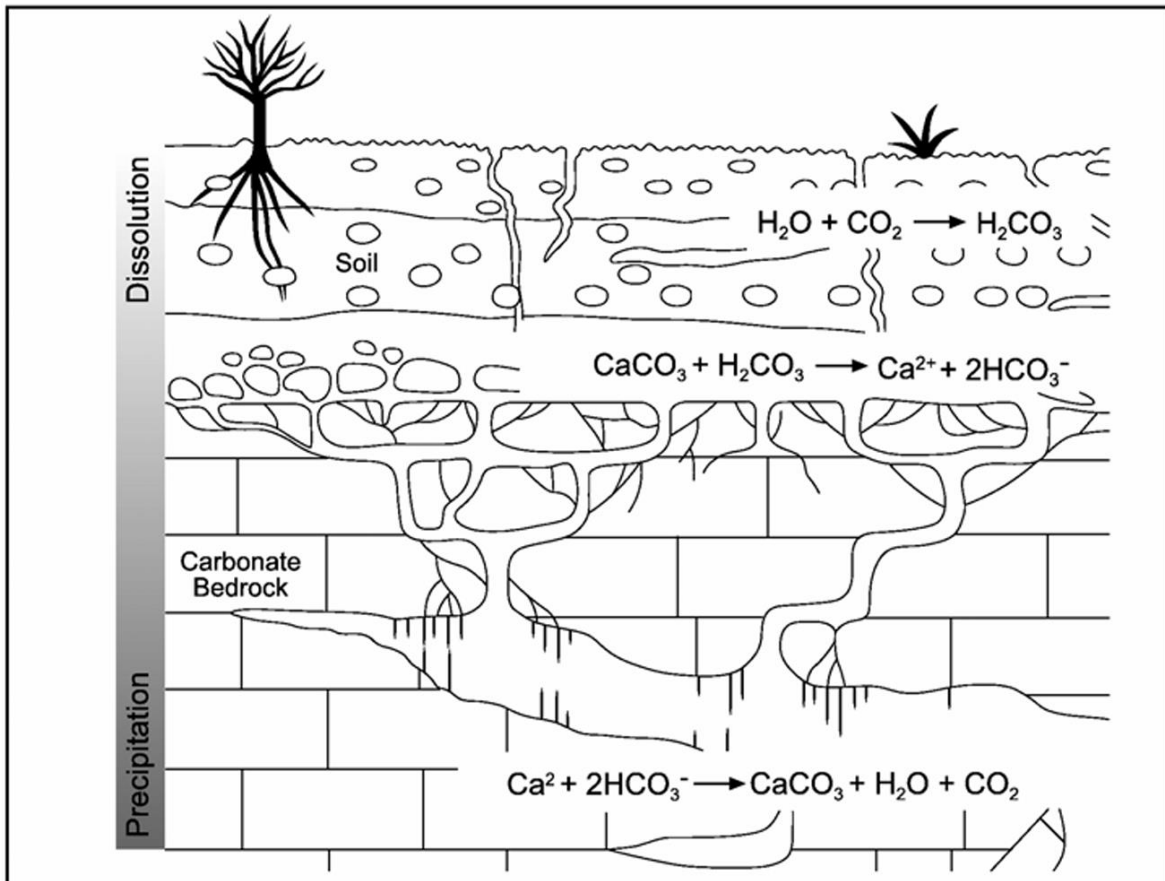


Abbildung 5: Schematische Darstellung der CaCO_3 -Lösung und -Ausfällung; (Fairchild et al. 2006).

2.2.1. Speläotheme und deren Wachstum

Unter den Begriff Speläotheme fallen sämtliche sekundäre Mineralablagerungen in Höhlen. Sekundär bedeutet, dass sich diese nach der Entstehung des umliegenden Gesteins gebildet haben (siehe Kapitel 2.2). Während ihres langjährigen Wachstums von wenigen Mikrometern bis etwa 1 mm/Jahr bilden sich feine Lagen (Abbildung 6, Abbildung 7) in denen sie zahlreiche Klimaproxy's speichern (Fairchild und Treble 2009). Diese Lagen können über radiometrische Methoden präzise datiert werden (Scholz und Hoffmann 2008). Aufgrund ihres Potentials der geochemischen Aufzeichnung spielen sie eine immer wichtiger werdende Rolle bei der Rekonstruktion des Paläoklimas und tragen einen großen Anteil zu dessen Verständnis bei. Besonders für lokale Ereignisse stellen sie eines der bedeutendsten terrestrischen Klimaarchive bereit. Da die Zusammensetzungen der Lösungen, aus denen sich Speläotheme bilden, saisonal und über längere Zeiträume schwanken, ist es wichtig, die treibenden Faktoren dieser nachzuvollziehen (Fairchild und Treble 2009).

Speläotheme können in einer Vielzahl von Formen und Arten auftreten. Zu den verbreitetsten gehören Stalaktiten, Stalagmiten und Flowstones (Abbildung 6). Aufgrund häufiger Unregelmäßigkeiten in der Struktur von Stalaktiten, werden bevorzugt Stalagmiten und Flowstones für Klimarekonstruktionen verwendet. Durch ihr gleichmäßigeres Wachstum können sich stratigraphisch einheitliche Wachstumslagen bilden, welche sich gut für Datierungen eignen.

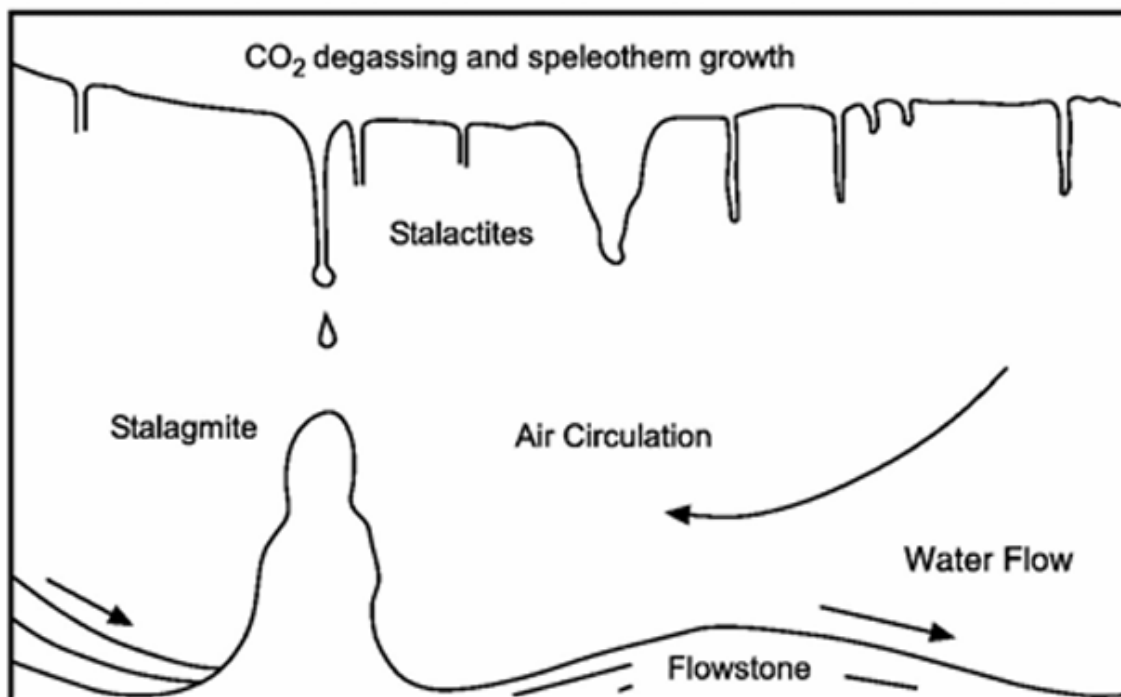


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Wachstums verschiedener Speläothemtypen (Fairchild et al. 2006).

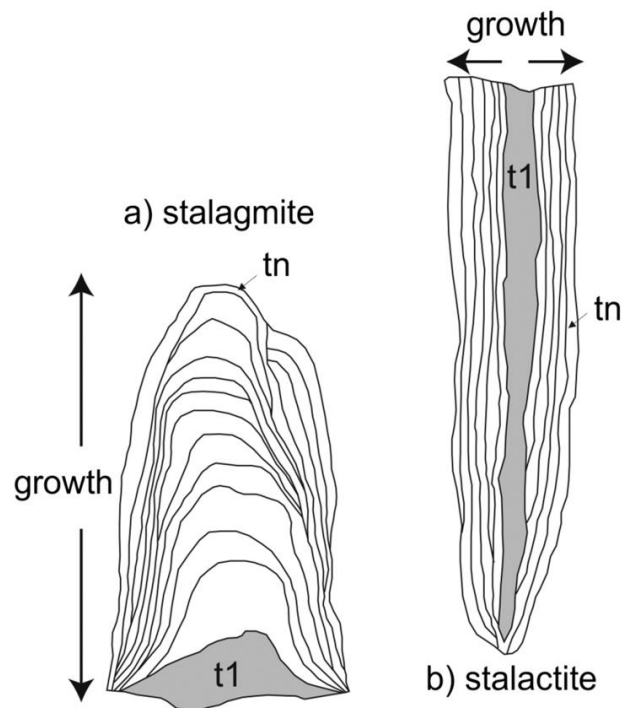


Abbildung 7: Darstellung der Calcitlagen anhand von Stalagmit und Stalaktit; a) Stalagmit bildet Lagen von unten nach oben aus, b) Stalaktit bildet Lagen von innen nach außen aus, t1 steht für den ältesten und tn für den jüngsten Teil des Speläothems (Ferranti et al. 2019).

Um die Zusammenhänge zwischen Proxys und Klima richtig zu deuten, werden rezente Infiltrations-/Tropfwässer analysiert und mit bekannten Klimadaten verglichen. Um diese Ergebnisse auf ältere Proben anwenden zu können, wird davon ausgegangen, dass die Umwelteinwirkungen von heute denselben Einfluss auf die Proxys haben wie damals. Ebenfalls wichtig zu beachten ist, dass die gemessenen Daten nie exakt zum gemessenen Alter passen, da die Datierung des Speläothems lediglich dessen Kristallisationsalter wiedergibt. Wie lange das Wasser von der Aufnahme des Bodens bis hin zum Speläothem benötigt hat, lässt sich nur schwer nachvollziehen. Unter Umständen kann es mehrere Jahre dauern, bis das Niederschlagswasser sein Ziel erreicht, wobei Trockenperioden den Effekt verstärken können (Bottrell und Atkinson 1992). Insbesondere bei der Betrachtung von hochaufgelösten Zeitskalen, wie beispielsweise bei jährlichen Schwankungen müssen diese Effekte mit einbezogen werden.

2.3. Spurenelemente in Speläothemen

Neben den stabilen Isotopen gewinnt die Beprobung von Spurenelementen zunehmend an Bedeutung. Über Infiltrationswässer werden sie aus dem umliegenden Gestein und dem darüberliegenden Boden entnommen, abtransportiert und in Speläotheme eingebaut. Die Konzentrationen dieser hängen von vielen Faktoren (klimatischen, saisonalen, geologischen, morphologischen, u.a.) sowie deren indirekten Folgen ab und sind deshalb nicht immer in Gänze nachvollziehbar. Auch lokale Besonderheiten können die Interpretation erschweren. In den letzten Jahren wurden einige Trends während klimatischer Schwankungen nachgewiesen und dokumentiert. Die daraus gewonnenen Schlüsse liefern für einige Elemente mehr oder weniger vorhersehbare Beziehungen zwischen Element- zu Calciumverhältnissen im Calcit und im Wasser (Fairchild und Treble 2009). Während einige Komponenten eine hohe Durchflussrate für den Transport (bspw. Kolloide) oder zur Lösung benötigen, steigen die Konzentrationen anderer bei besonders langsamen Fließgeschwindigkeiten. Da Geschwindigkeit und Menge der Infiltrationswässer durch Humidität und Aridität gesteuert werden, lassen sich die Trends der im Speläothem gemessenen Konzentrationen ausnutzen, um Aussagen über Niederschlagsmuster und Trockenperioden zu treffen. Anhaltende Trockenheiten üben einen direkten Einfluss auf die Fließgeschwindigkeiten der Infiltrationswässer aus. Durch die Verlangsamung dieser können zum einen größere Mengen an Spurenelementen aus dem umliegenden Gestein gelöst werden und zum anderen kommt es zu einer erhöhten Entgasung von CO_2 . Das Entweichen von CO_2 hat eine verstärkte Prior Calcite Precipitation (PCP) zur Folge (siehe Kapitel 2.2.1) und führt ebenfalls zu höheren Spurenelementverhältnissen. Im Gegenzug dazu treten Elemente, die durch Niederschläge aus dem Boden gelöst werden, während trockener Phasen meist in geringeren Konzentrationen auf.

Die Art und Weise, wie Spurenelemente in Speläothemen eingebaut werden kann variieren. Der Einbau von Mg, Sr und Ba erfolgt typischerweise durch stofflichen Ersatz, wobei das jeweilige Element aufgrund ähnlicher Eigenschaften anstelle von Ca^{2+} -Ionen im Kristallgitter eingesetzt wird. Al und Ti hingegen werden durch Detritus oder als Kolloide transportiert und lagern sich während trockener Perioden auf der Oberfläche der Speläotheme ab. Kommt es wieder zu nasseren Phasen, werden die Detritus Partikel von Calcit überlagert.

Die Niederschlagsmenge wirkt sich neben den Elementkonzentrationen ebenfalls auf die Wachstumsrate der Speläotheme aus, wodurch es zwischen diesen häufig zu Korrelationen kommt. Das Wachstum hängt vor allem von der Übersättigung und Menge des Tropfwassers ab. Entscheidend für das Aufnahmevermögen von CaCO_3 im sind vor allem der CO_2 -Partialdruck (pCO_2) im Karst und der pH-Wert des Wassers. Hohe pCO_2 führen indirekt dazu, dass mehr CaCO_3 im Wasser aufgenommen werden kann, während hohe

pH-Werte im Tropfwasser häufig mit der gelösten CaCO_3 Menge in Verbindung stehen und folglich zu höheren Wachstumsraten führen (Fairchild und Treble 2009).

In einer Fallstudie aus dem Jahr 2003 wurde das Wachstum eines Tropfsteins aus der Moondyne Höhle (Südwest-Australien) zwischen 1911 bis 1992 analysiert (Treble et al. 2003) und der Zusammenhang zwischen Humidität, Wachstumsrate und Konzentrationen von Na, Ba, U, Sr, Mg und P untersucht (Abbildung 8).

Im trockeneren Abschnitt (Episode II) wurde ein starker Anstieg von Mg und Sr verzeichnet. Im Gegenzug dazu sanken die Werte von P Werte drastisch. Die Konzentrationen von Ba, Na und U sanken ebenfalls, allerdings weniger stark und zeigen eine Korrelation mit der Wachstumsrate.

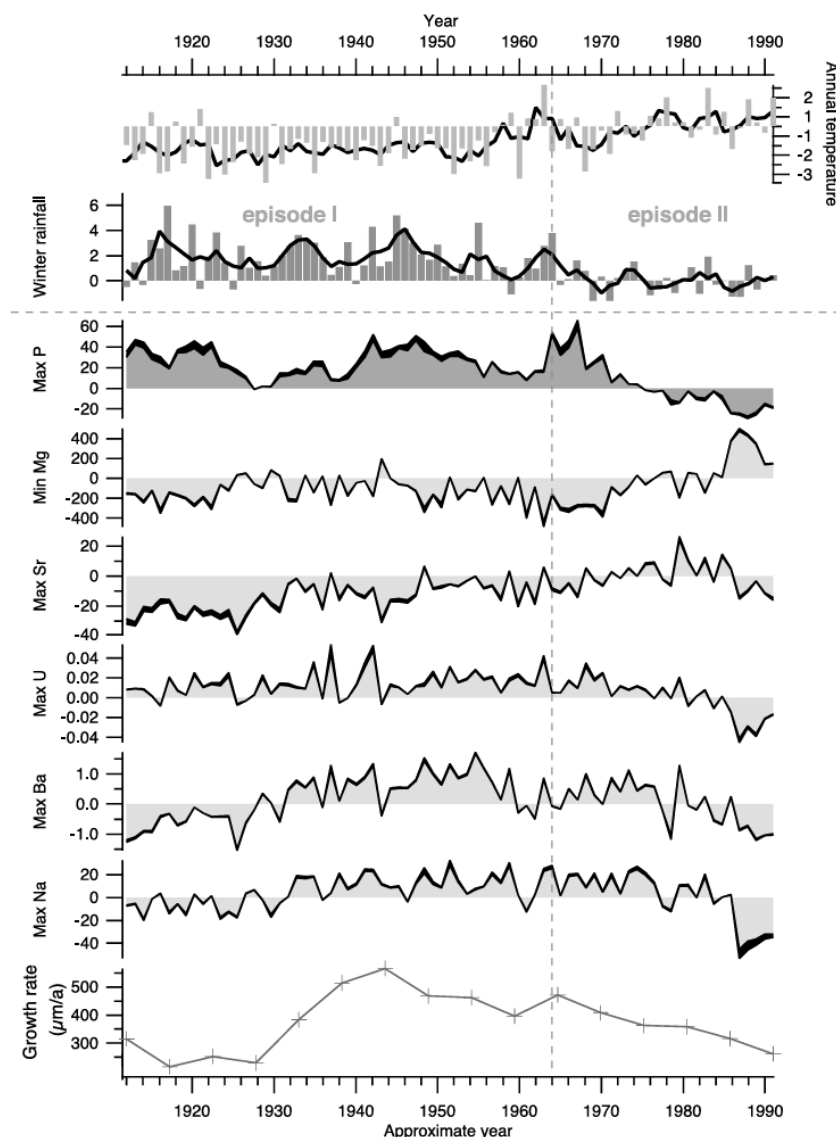


Abbildung 8: Fallstudie zu Spurenelementen in Späleothenen (Moondyne Höhle); Vergleich zwischen winterlichen Niederschlägen, Jahresdurchschnittstemperatur und Elementmaxima (Mg-Minimum) (Treble et al. 2003).

Zudem wurde von Treble et al. (2003) eine Korrelation zwischen U- und P-Konzentrationen festgestellt. P spiegelt im Allgemeinen die Vegetation und Bodenaktivität wider. Niedrige P-Konzentrationen werden deshalb häufig mit trockenen und/oder kalten Bedingungen in Verbindungen gebracht (Fairchild und Treble 2009). Durch die Korrelation von U und P besteht die Annahme, dass der Transport und die Löslichkeit von U durch eine Komplexbildung mit P begünstigt wird (Treble et al. 2003).

2.3.1. Prior Calcite Precipitation

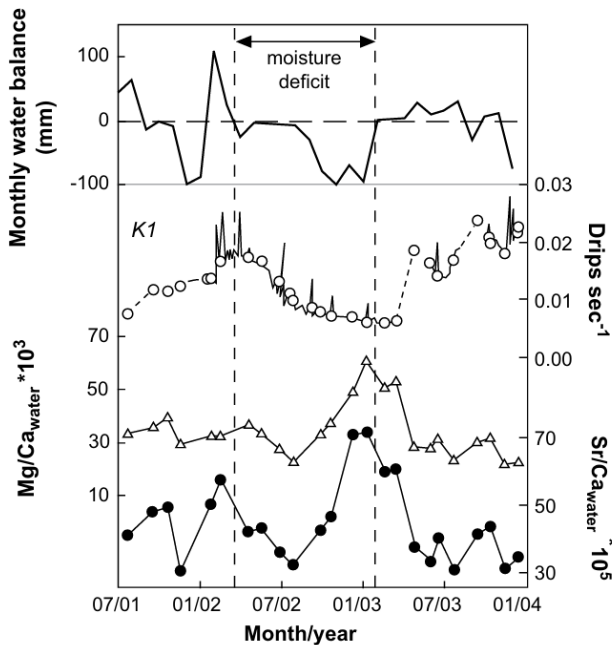
Ein weiterer grundlegender Prozess, der bei der Bildung von Speläothemen beachtet werden muss, ist die PCP (vorzeitige Calcit ausfällung). Auslöser für diesen sind Veränderungen von Parametern, die dazu führen, dass die Löslichkeit von CaCO_3 im Wasser sinkt und es zur Ausfällung kommt, bevor das Wasser den Speläothem erreicht. Laut Fairchild und Treble (2009) stellt dieses Szenario keine Seltenheit dar. Gehen die Infiltrationswässer von einem Lösungsregime in ein Niederschlagsregime über, kommt es zur PCP (Fairchild et al. 2006). Für die Änderung von Löslichkeiten ist in erster Linie der CO_2 -Partialdruck verantwortlich. Verringert sich dieser, wird das vorliegende Gleichgewicht gestört, das im Wasser gelöste CO_2 gas aus und es kommt zur Übersättigung. Der Effekt wird durch Evaporation in der Höhle bzw. im Karstsystem verstärkt (Fairchild und Treble 2009). Häufig steht dies mit Trockenheit und reduziertem Porenwasser in Verbindung. Nach Holland et al. (1964) werden Kationen durch die PCP im gleichen Verhältnis, wie sie im Calcit eingebaut werden, aus dem Wasser entfernt. Aus Gleichung (4) nach Morse und Bender (1990) geht hervor, dass die Werte für K_{Tr} in der Regel deutlich kleiner sind als Eins ($K_{\text{Tr}} \ll 1$).

$$\left(\frac{\text{Tr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{CaCO}_3} = K_{\text{Tr}} \left(\frac{\text{Tr}}{\text{Ca}}\right)_{\text{Lösung}} \quad (4)$$

Gleichung (4) setzt die Lösungs- und Mineralzusammensetzung in Beziehung, wobei Tr das Spur-Ion und K_{Tr} der Verteilungskoeffizient ist.

Dadurch wird dem Wasser bei der Ausfällung im Verhältnis mehr Ca^{2+} als das jeweilige Spurenelement entzogen. Das Ergebnis sind Erhöhungen der Spurenelement/Calcium Konzentrationen (Tr/Ca) in der Lösung (Fairchild und Treble 2009). Dieser Trend wird in *Abbildung 9* verdeutlicht.

PCP wirkt sich also, neben der Einflussnahme auf ein verringertes Wachstum der Speläotheme, auch auf eine Veränderung der Konzentrationen gewisser Spurenelemente aus. Beispielsweise werden Trockenheiten häufig mit verstärkter PCP und erhöhten Konzentrationen von Sr und Mg in Verbindung gebracht.



Tropfwassermessungen aus der Wombeyan Höhle in New South Wales (2001-2004) zeigen einen klaren Zusammenhang zwischen Niederschlag, Tropfwasser und den Konzentrationen von Sr und Mg. Während der verzeichneten Trockenperiode von Mitte Februar bis Anfang März wurde ein deutlicher Rückgang des Tropfwassers und ein starker Anstieg der Sr- und Mg-Konzentrationen beobachtet.

Abbildung 9: Zusammenhang zwischen Trockenheit und erhöhten Spurenelementkonzentrationen (Mg/Ca und Sr/Ca) im Tropfwasser; Wombeyan Höhle 2001-2004, Standort K1 (McDonald et al. 2004).

Um zu prüfen, ob bestimmte Elemente von PCP beeinflusst wurden, haben Sinclair et al. (2012) einen PCP-Test eingeführt. Bei diesem werden die natürlichen Logarithmen der Molverhältnisse (bspw. Mg/Ca und Sr/Ca) gegenübergestellt und eine Trendlinie gebildet. Mit zunehmendem Einfluss der PCP werden die Verhältnisse der ausgefallenen Elemente durch Fraktionierungsprozesse systematisch verändert. Aus diesem Grund gibt die Steigung der Trendlinie an, ob die jeweiligen Elemente von PCP beeinflusst wurden. Der ursprüngliche Test wurde von Wassenburg et al. (2020) angepasst und der Bereich der Steigung auf 0,709 bis 1,45 gesetzt. Liegt die Steigung der Trendlinie in diesem Bereich, ist davon auszugehen, dass diese von PCP beeinflusst wurden.

2.4. Bedeutung von $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in Speläothemen

Die stabilen Isotope von Sauerstoff ($\delta^{18}\text{O}$) und Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$), sind die am häufigsten verwendeten Klimaproxy in Speläothemen. Verwendet werden die Proxys hauptsächlich für Temperatur- und Niederschlagsrekonstruktionen und um Aussagen über die dadurch bedingte Boden- und Vegetationsdynamik oberhalb der Höhle treffen zu können. Zudem kann die Kohlenstoffisotopie neben der Vegetation auch Aufschlüsse über die einhergehende Bodenaktivität und die Infiltration des Bodens geben (Lechleitner et al. 2017). Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Studien zu ermöglichen, wurde von McKinney et al. (1950) die Deltanotation (δ) eingeführt (Gleichung (5)).

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Std}}}{R_{\text{Std}}} \right) [\times 1000 \text{ ‰}] \quad (5)$$

Der R-Wert setzt sich aus der Häufigkeitsverteilung der Isotope zusammen, wobei er aus dem Verhältnis der Menge des seltenen Isotops zur Menge des häufigen Isotops gebildet wird. Der δ -Wert gibt schlussfolglich die Abweichung des gemessenen Isotopenverhältnisses der Probe (R_{Probe}) zum bekannten Isotopenverhältnis eines Standards (R_{Std}) an. Angegeben werden diese Abweichungen in Promille [‰].

Für gewöhnlich wird für Speläotheme der VPDB-Standard (Vienna Pee Dee Belemnite) verwendet. Bei diesem handelt es sich um einen kreidezeitlichen Belemniten aus South Carolina (Craig 1957).

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Speläothemen werden durch komplexe Zusammenhänge zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre sowie durch Fraktionierungsprozesse im Höhlensystem selbst beeinflusst (Lachniet 2009). Da die Isotopenfraktionierung zwischen Wasser und Calcit temperaturabhängig ist, wirkt sich auch die Temperatur der Höhlenluft auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Speläothem aus. Letztendlich werden die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers hauptsächlich durch die Isotopie der Niederschläge und der Evaporation während der Bodeninfiltration beeinflusst. Da erhöhte Evaporation zu höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten führt, lässt sich diese Beziehung ausnutzen, um Aussagen über das lokale Klima zu treffen. Aufgrund der vielen Faktoren, die in die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopie einfließen, sind die Gegebenheiten für Temperaturrekonstruktionen nicht ideal.

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Tropfwassers bzw. des Speläothems wird hauptsächlich von der Isotopie des Wirtsgesteins und des sich darüber befindenden Bodens beeinflusst. Da die Pflanzen größtenteils für die Bodenbildung verantwortlich sind, lassen sich aus den gemessenen Isotopen Rückschlüsse auf den Vegetationstyp und die Bodenentwicklung ziehen.

Unterschieden wird zwischen drei Pflanzentypen. C₃-, C₄- und CAM-Pflanzen, wobei die C₃-Pflanzen den größten Teil ausmachen. Alle drei Pflanzentypen nutzen unterschiedliche Mechanismen der Photosynthese, was zu charakteristischen Isotopenfraktionierungen und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führt.

Ist der Vegetationstyp bekannt, können anhand dessen klimatische Bedingungen wie Temperatur und Feuchte abgeleitet und mit verschiedenen Rekonstruktionen verglichen werden.

3. Material und Methoden

3.1. Probenherkunft und geologischer Überblick

Die Bleßberghöhle, liegt in Zentraleuropa am Südrand des Thüringer Schiefergebirges in Deutschland ($50^{\circ}25'28''$ N/ $11^{\circ}01'13''$ E) und verläuft parallel zur Fränkischen Linie (*Abbildung 10*). Das heutige Klima der Region lässt sich nach der aktualisierten Köppen und Geiger Klassifikation in der Cfb Kategorie (gemäßigtes Ozeanklima) einordnen (Kottek et al. 2006). Die Höhle selbst liegt ~ 500 m über dem Meeresspiegel und wurde 2008 beim Bau eines Tunnelabschnitts einer neuen Zugstrecke entdeckt. Durch den Tunnelbau wurde die NW-SO-orientierte Höhle zweigeteilt. So entstanden ein Ostteil, aus welchem die Probe stammt, und ein wesentlich größerer Westteil (*Abbildung 11*). Vor der Entdeckung hatte die Höhle keinen natürlichen Eingang, wodurch sie bis zu diesem Zeitpunkt weitgehend von äußeren Einflüssen (menschlichen und tierischen) geschützt wurde. Zudem ist die Atmosphäre in der Höhle mit einer Durchschnittstemperatur von $8,7 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ und einer relativen Feuchte von $98,8 \pm 0,2\%$ sehr stabil (Breitenbach et al. 2019). Diese Gegebenheiten machen sämtliche Speläotheme der Bleßberghöhle besonders vielversprechend, um regionale klimatische Entwicklungen nachzuvollziehen.



Abbildung 10: Lage der Bleßberghöhle, Topografische Karte; der rote Stern Markiert den Standpunkt der Bleßberghöhle, (Breitenbach et al. 2019).

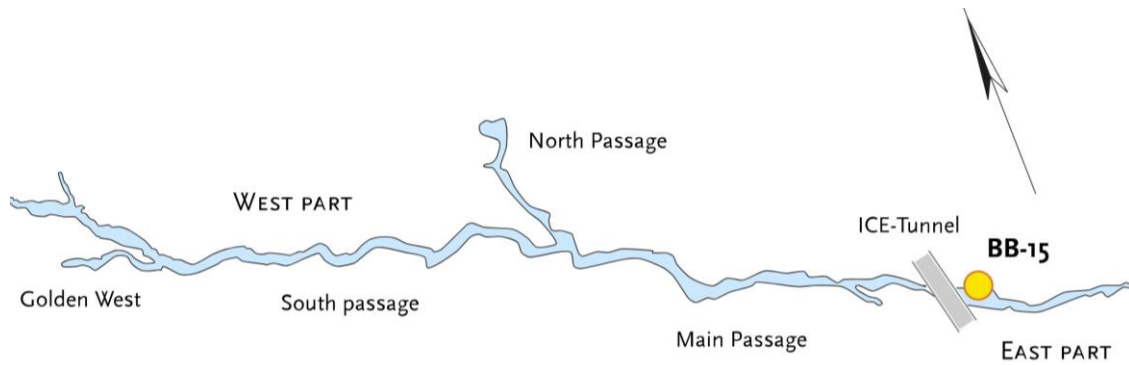


Abbildung 11: BB-15 Probenherkunft und Überblick der Bleißberghöhle; gelber Punkt – Entnahmestelle der Probe (BB-15), ([BB-15 – Science@Bleißberghöhle \(pik-potsdam.de\)](mailto:BB-15 – Science@Bleißberghöhle (pik-potsdam.de))).

Die Höhle selbst wird von einem mergeligen Kalkstein überlagert, dessen Sedimente sich während der Trias (unterer und mittlerer Muschelkalk) abgelagert haben. Der Boden über der Höhle wurde als Rendzina klassifiziert. Charakteristisch für diesen carbonathaltigen Boden sind ein hoher pH-Wert, ein geringes Wasserrückhaltevermögen, sowie eine gute Durchlüftung (Breitenbach et al. 2019). Durch den angrenzenden Thüringer Wald und das Thüringer Schiefergebirge werden Niederschlagswässer in Richtung des Kalksteins geleitet (vgl. *Abbildung 10*). Über lange Zeiträume können sich so Karstlandschaften und komplexe Höhlensysteme bilden, wie auch die Bleißberghöhle.

3.1.1. Probenbeschreibung

Bei der BB-15 Probe handelt es sich um einen Flowstone, welcher 2009 mittels einer Kernbohrung aus dem Ostteil der Höhle entnommen wurde. Der Kern wurde aus einem flächigen Wandsinter neben der sogenannten „Hochzeitstorte“ gezogen (*Abbildung 12*) und nach der Entnahme in kleinere Probenstücke unterteilt. Der BB-15 Teil des Kerns wurde parallel zur Bohrrichtung gesägt (*Abbildung 13*). Das untersuchte Teilstück des Kerns misst in der Tiefe ~ 24,5 cm. An drei Stellen (17,09 bis 17,28 cm; 17,53 bis 17,58 cm; 18,31 und 18,53 cm DFT) sind Hiatuslagen (Wachstumsstopps) mit bloßem Auge zu erkennen. Diese weisen eine dunkelbraune bis graue Farbe auf und stehen in deutlichem Kontrast zur restlichen Probe. Lässt man diese außen vor, ist die Probe am ehesten mit teils helleren, teils dunkleren Beigetönen beschreibbar. Besonders in der Nähe der Hiaten gehen diese in eine wesentlich hellere bis weißliche Färbung über. Bei der Datierung der Probe wurde ein weiterer Hiatus bei ~ 13 cm DFT entdeckt, der sich farblich nicht von der Probe abhebt. Für genauere Betrachtungen wurde ein Scan beigefügt (*Abbildung 14, Anhang 1*). Um die Maße für die anstehenden Messungen zu erfüllen, musste die Probe erneut zerteilt werden. Die Bruchstellen liegen bei ~ 7,5 und ~ 16 cm DFT und sind ebenfalls dem Scan zu entnehmen.

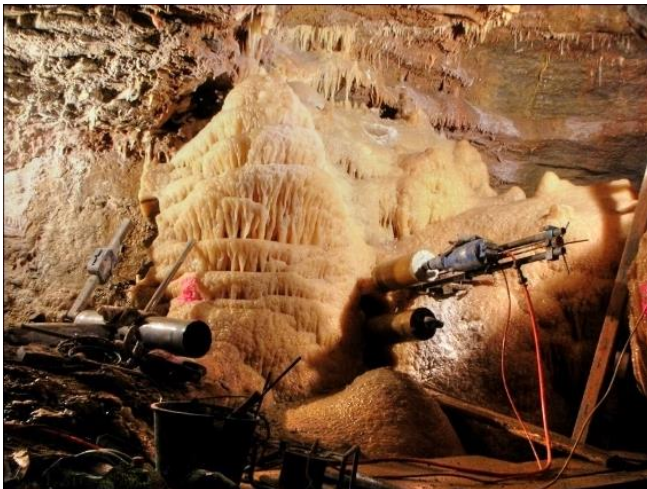


Abbildung 12: Kernbohrung neben Hochzeitstorte; (BB-15 – Science@Bleßberghöhle (pik-potsdam.de)).



Abbildung 13: Zerteilung des Bohrkerns; (BB-15 – Science@Bleßberghöhle (pik-potsdam.de)).

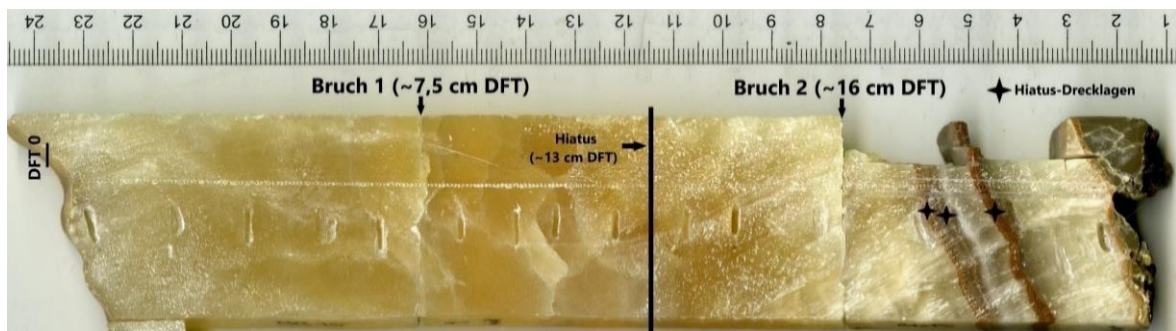


Abbildung 14: BB-15 Probenscan.

3.2. Spurenelementanalyse

Die Messung der Spurenelementkonzentrationen erfolgte mittels LA-ICP-MS am Institut für Geowissenschaften der Johannes-Gutenberg-Universität in Mainz. Bei der Durchführung kam ein gekoppeltes System, bestehend aus einem ArF Excimer 193 nm Laser (ESI NWR193) mit Ablationszelle (TwoVol²) und einer Agilent 7700ce zum Einsatz. Für die Laserablation wurden eine Geschwindigkeit von 10 µm/s, eine Fluenz von 3,5 J/cm² und eine Wiederholrate von 10 Hz gewählt. Gemessen wurde parallel zur Wachstumsrichtung auf 47 Massen von Lithium (⁷Li) bis Uran (²³⁸U). Diese Einstellungen entsprechen am Institut für Geowissenschaften (Mainz) der Standardmethodik für die Messungen von Speläothemen.

Da die Probe nicht in einem Stück gemessen werden konnte, wurde sie mehrfach zerteilt (vergl. *Abbildung 14, Anhang 1*). Untersucht wurden drei Teilstücke in zwei Messdurchläufen (*Abbildung 15* und *Abbildung 16*). Neben der Probe wurden zusätzlich vier verschiedene Standards (NIST610; NIST612; BCR-2G; MACS-3) als Referenz und zur Kontrolle gemessen. Um Verfälschungen vorzubeugen, wurden dem Laser vor Beginn jeder Messung einige Sekunden zum Aufwärmen (15 sek.) und dem System nach jeder Messung Zeit zum Spülen (2 sek.) gegeben. Eine Präablation zur Entfernung von Verunreinigungen wurde ebenfalls vor der Messung durchgeführt. Gemessen wurde standardgemäß von Jung (Oben/top) nach Alt (Unten/bottom).

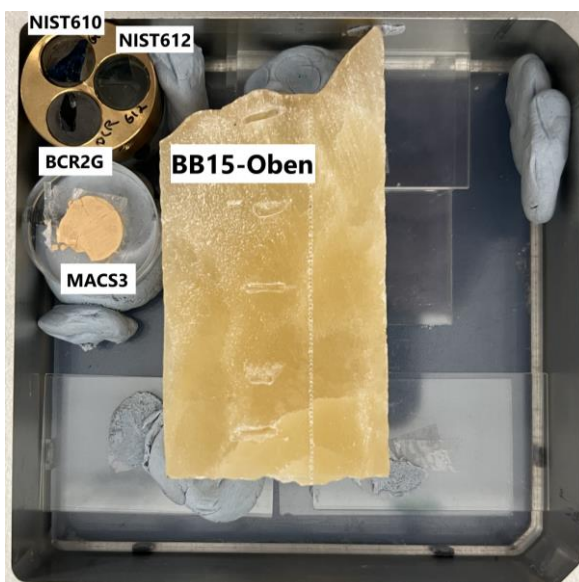


Abbildung 15: Probenkammer Messung 1; BB-15–Oben, Standards (NIST610, NIST610, BCR2G, MACS-3).



Abbildung 16: Probenkammer Messung 2; BB-15–Mitte, –Unten, Standards (NIST610, NIST612, BCR2G, MACS-3).

Da die meisten Massenspektrometer nicht in der Lage sind, absolute Verhältnisse zu messen, werden Referenzmaterialien, deren Zusammensetzungen bekannt sind, während den Messungen zwischengeschaltet. Diese dienen zum einen der Kalibrierung der Maschinen und zum anderen der anschließenden Korrektur der Daten. Gemessene Abweichungen zu den bekannten Elementkonzentrationen der Standards können so im Nachhinein ermittelt und Korrekturfaktoren auf die eigentliche Probenmessung angewandt werden. Bei den hier verwendeten Standards handelt es sich um drei synthetische Gläser (NIST610, NIST612, BCR-2G) und eine homogenisierte Carbonatablette (MACS-3).

Bei den Standards (NIST610 und NIST612) handelt es sich um silikatische Gläser, die vom National Institute of Standards and Technology (NIST) hergestellt werden. Beide Gläser enthalten 61 Spurenelemente und unterscheiden sich nur in den jeweiligen Konzentrationen dieser. Während der NIST610 Konzentrationen von 500 µg/g aufweist, verlaufen sich die des NIST612 auf 50 µg/g (Pearce et al. 1997). Beim NIST610 handelt es sich außerdem um einen internen Standard, der zu Kalibrations- und Tuningzwecken verwendet wird.

Der BCR-2G ist ebenfalls ein synthetisch hergestelltes Glas und wird vom United States Geological Survey (USGS) hergestellt. Gefertigt wurde dieser aus dem Columbia River Basalt. Aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationen in der Zusammensetzung des BCR-2G im Vergleich zu denen der NIST-Standards, bietet er eine zusätzliche Kontrollmöglichkeit.

Der MACS-3 Standard ist ein Calciumcarbonat-Referenzmaterial, das vom U.S. Geological Survey (USGS) hergestellt wird. Dieser Standard findet aufgrund seiner gleichen Matrix häufig Verwendung bei der Spurenelementanalyse an Karbonaten. Durch diesen lassen sich die Messdaten der eigentlichen Probe präzise errechnen.

3.3. Datenauswertung

Für die Auswertung der massenspektrometrischen Rohdaten wurde ein hauseigenes Excelsheet verwendet. Mit diesem wurden Korrekturen und Normierungen durchgeführt. Die Visualisierung der korrigierten Daten erfolgte mit Origin (Version 10.15.132). Für das Mitteln von Daten wurde stets die „20 pts AAv smooth“ Funktion in Origin verwendet. Eine Hauptkomponentenanalyse (PCA/Principle Component Analysis) mit RStudio (Version 2024.04.2+764) wurde ebenfalls durchgeführt. Für diese wurden zusätzlich die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopendaten aus der Arbeit von Klose (2024) mit einbezogen.

3.3.1. Datenanalyse-Excel

Im ersten Schritt wurden die Rohdaten der Messung in das hauseigene Excelsheet überführt und auf Calcium normiert, sowie die Mittelwerte der Standards gebildet. Die Rohdaten setzen sich aus den Messzeiten und den jeweiligen Counts der einzelnen Isotope zusammen. Um die Mittelwerte der Standards zu korrigieren, wurde der Blank entfernt. Dieser kommt durch das Aufwärmen des Lasers vor der Messung und durch die Spülung nach der Messung zustande. Um auszuschließen, dass Daten verloren gehen, werden eingehende Signale auch während dieser Sequenzen aufgezeichnet und müssen nachträglich entfernt werden. Erkennen lässt sich der Blank anhand abflachender Signale und niedrigen Counts zu Beginn und zum Ende der Messung.

Die Literaturwerte für Atommasse und Häufigkeit der 47 Isotope wurden von Meija et al. (2016a) und Meija et al. (2016b) übernommen und mit denen von Calcium verrechnet. Für die Standards sind ebenfalls die Literaturwerte hinzugezogen worden. Diese wurden anschließend mit den gemessenen Isotopenverhältnissen verrechnet, um die Korrekturfaktoren auf die Daten der Probe anzuwenden.

Zum Schluss wurde mit der bekannten Messgeschwindigkeit von 10 $\mu\text{m/s}$ jeder Messzeit ein Messpunkt (DFT) zugeordnet. Dadurch ist es möglich, die Daten gegen die Tiefe aufzutragen.

3.3.2. PCA-Analyse mit R

Um zu verstehen, welche Elemente von denselben Umwelteinflüssen gesteuert werden, wurde eine PCA-Analyse (Hauptkomponentenanalyse) mit RStudio durchgeführt. Hierzu wurde ein Inhouse-R-Skript verwendet, welches von der Arbeitsgruppe für Speläothemforschung bereitgestellt wurde. Für die PCA wurden 14 der 45 gemessenen Elemente, sowie die Daten der stabilen Isotope ($\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$) selektiert und eingebunden.

Die PCA bietet gegenüber Korrelationsmatrizen den entscheidenden Vorteil, dass sie Prozesse/Dimensionen gegenüberstellt und somit einen besseren Gesamtüberblick schafft. Eine Korrelationsmatrix hingegen ermöglicht es einzelne Elemente besser in den direkten Vergleich zu stellen.

Um zu überprüfen, ob und wie stark sich die Korrelationen und Prozesse unterschiedlicher Zeitabschnitte unterscheiden, wurden die Messdaten anhand bestehender U/Th-Datierungen in einen Holozän- und einen MIS-3 Teil separiert und getrennt ausgewertet. Als Grundlage für die Unterteilung und die dazugehörige DFT wurden ebenfalls die Daten von Klose (2024) hinzugezogen.

Bei der Interpretation von PCAs spielt sowohl die Richtung als auch die Länge der Pfeile eine Rolle. Elemente deren Pfeile, in die gleiche Richtung zeigen, lassen sich durch den gleichen Prozess beschreiben. Die Länge der Pfeile gibt hierbei an wie stark sich dieser Prozess auf das dazugehörige Element auswirkt.

4. Ergebnisse

4.1. Spurenelemente der BB-15 Probe

Die gemessenen Konzentrationen ausgewählter Spurenelemente Mg, Sr und Ba sind in *Abbildung 17* und die von Al, Ti, U und P in *Abbildung 18* grafisch dargestellt. Die jeweiligen Statistiken zur Beschreibung der Graphen, sowie deren Korrelationskoeffizienten sind in *Tabelle 1* und *Tabelle 2* zusammengefasst. An den Tiefen 17,09 bis 17,28 cm, 17,53 bis 17,58 cm und 18,31 bis 18,53 cm wurden graue Balken eingefügt, welche die Hiatuslagen repräsentieren (vgl. *Abbildung 14, Anhang 1*). Hierbei zeigt sich, dass die Hiaten mit deutlich erhöhten Spurenelementkonzentrationen von Mg, Sr, Ba, Al und Ti einhergehen.

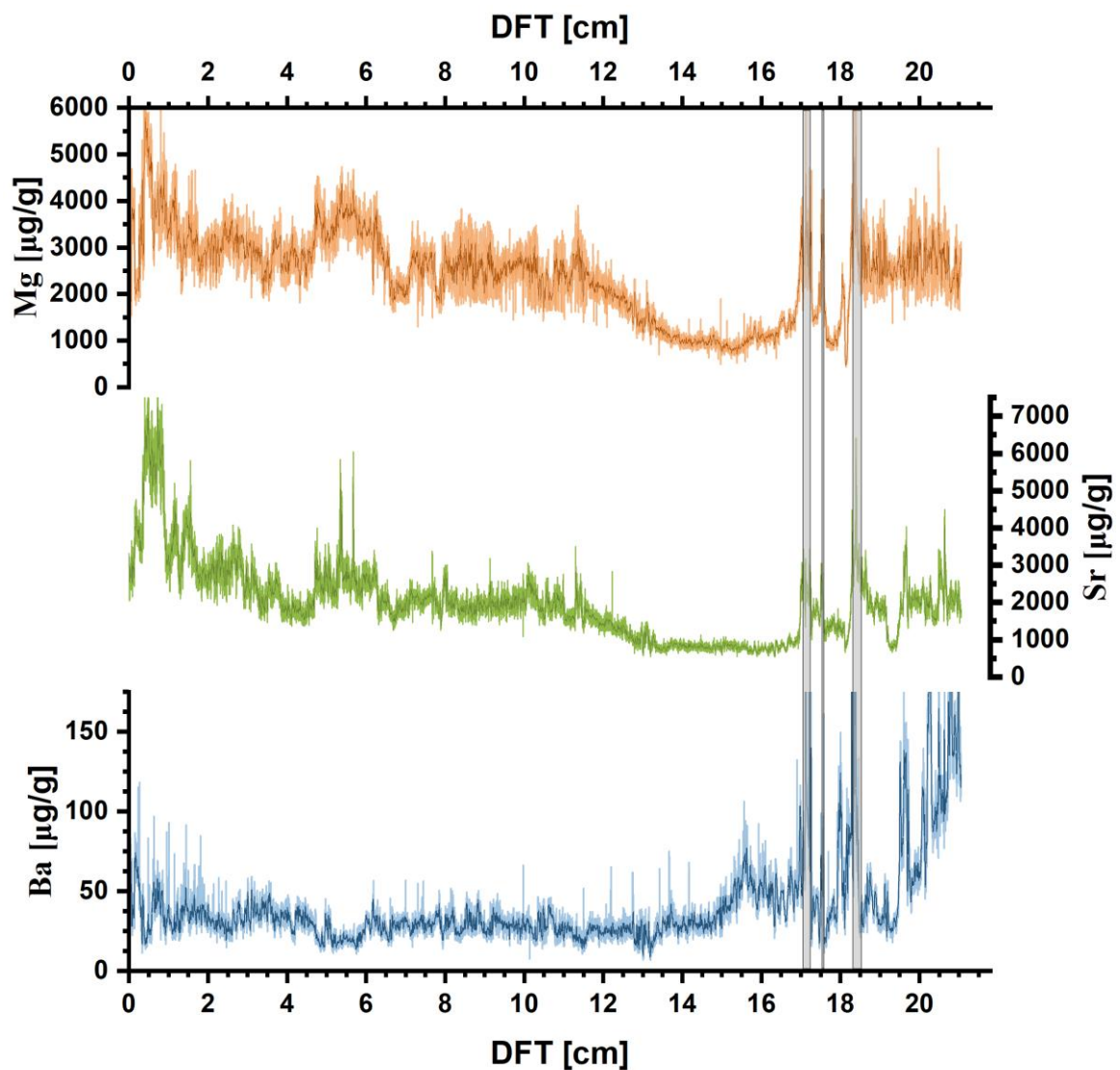


Abbildung 17: Spurenelementkonzentrationen von Mg, Sr und Ba gegen Messtiefe (DFT); Mg (orange), Sr (grün) und Ba (blau).

Im direkten Vergleich fällt auf, dass sich die Trends von Mg und Sr sehr ähnlich sind (Pearson Corr. Mg-Sr: 0.78). Auch der Verlauf von Ba deckt sich trotz niedriger Gesamtkorrelation (Pearson Corr. Mg-Ba: 0.03; Sr-Ba: 0,08) stellenweise mit diesen. Alle drei Kurven zeigen zu Beginn (hohe DFT/alt) eine erhöhte Konzentration, die bis etwa 15 cm DFT abnimmt. Hierbei decken sich große Ausschläge kurz vor, sowie während der Wachstumspausen. Im weiteren Verlauf verhalten sich die Konzentrationen zwischenzeitlich konstant und steigen anschließend wieder. Der Startpunkt und die Intensität des Anstiegs, ist hier bei allen drei Elementen unterschiedlich und bei Ba deutlich geringer. Zwischen 5 und 6 cm DFT, sowie bei 2,5 cm DFT kommt es bei Mg und Sr zu deutlichen Ausschlägen. Diese lassen sich in der Ba-Kurve etwas verzögert und mit abermals geringeren Schwankungen zwischen 3 und 4 cm DFT, sowie bei 2 cm DFT finden. Zum Ende hin steigen alle drei Konzentrationswerte erneut verstärkt an und fallen zum Schluss wieder auf ein geringeres Niveau.

Tabelle 1: Statistiken der Graphen; Anzahl der Messwerte (N), Durchschnitt (Mean), niedrigster Wert (Min), höchster Wert (Max).

	N	Mean	Min	Max
Mg	36873	2424.5	438.7	6841.8
Sr	36978	2027.1	534.0	8367.3
Ba	36719	40.0	6.9	655.0
Al	35992	219.4	0.0	76516.2
P	39003	42.4	0.0	12156.2
Ti	35879	39.3	0.0	4698.0
U	36675	0.4	0.0	48.1

Tabelle 2: Korrelationskoeffizienten der Graphen.

		Mg	Sr	Ba	Al	P	Ti	U
Mg	Pearson Corr.	1	0.78	0.03	0.15	-0.02	0.04	-0.01
	P-value	--	<0.0001	<0.0001	<0.0001	2.87E-04	<0.0001	0.327
Sr	Pearson Corr.		1	0.08	0.10	-0.02	-0.01	0.08
	P-value		--	<0.0001	<0.0001	2.03E-04	0.015	<0.0001
Ba	Pearson Corr.			1	0.56	0.03	0.35	0.10
	P-value			--	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Al	Pearson Corr.				1	0.05	0.70	0.13
	P-value				--	<0.0001	<0.0001	<0.0001
P	Pearson Corr.					1	0.02	0.01
	P-value					--	<0.0001	0.119
Ti	Pearson Corr.						1	0.10
	P-value						--	<0.0001
U	Pearson Corr.							1
	P-value							--

Die Trends von Al und Ti korrelieren gut (Pearson Corr. Al-Ti: 0,70), unterscheiden sich allerdings deutlich zu denen von Mg, Sr und Ba. Sowohl Al als auch Ti verhalten sich zu Beginn (hohe DFT/alt) neutral und halten ihr Level konstant niedrig. Bei ungefähr 16 cm DFT steigen die Konzentrationen beider Elemente deutlich an und schwanken bis etwa 7 cm DFT stark in ihren Werten. Bei 7 cm DFT fallen beide wieder auf ihr Anfangsniveau, welches sie bis auf kleinere Schwankungen bis hin zum Ende halten.

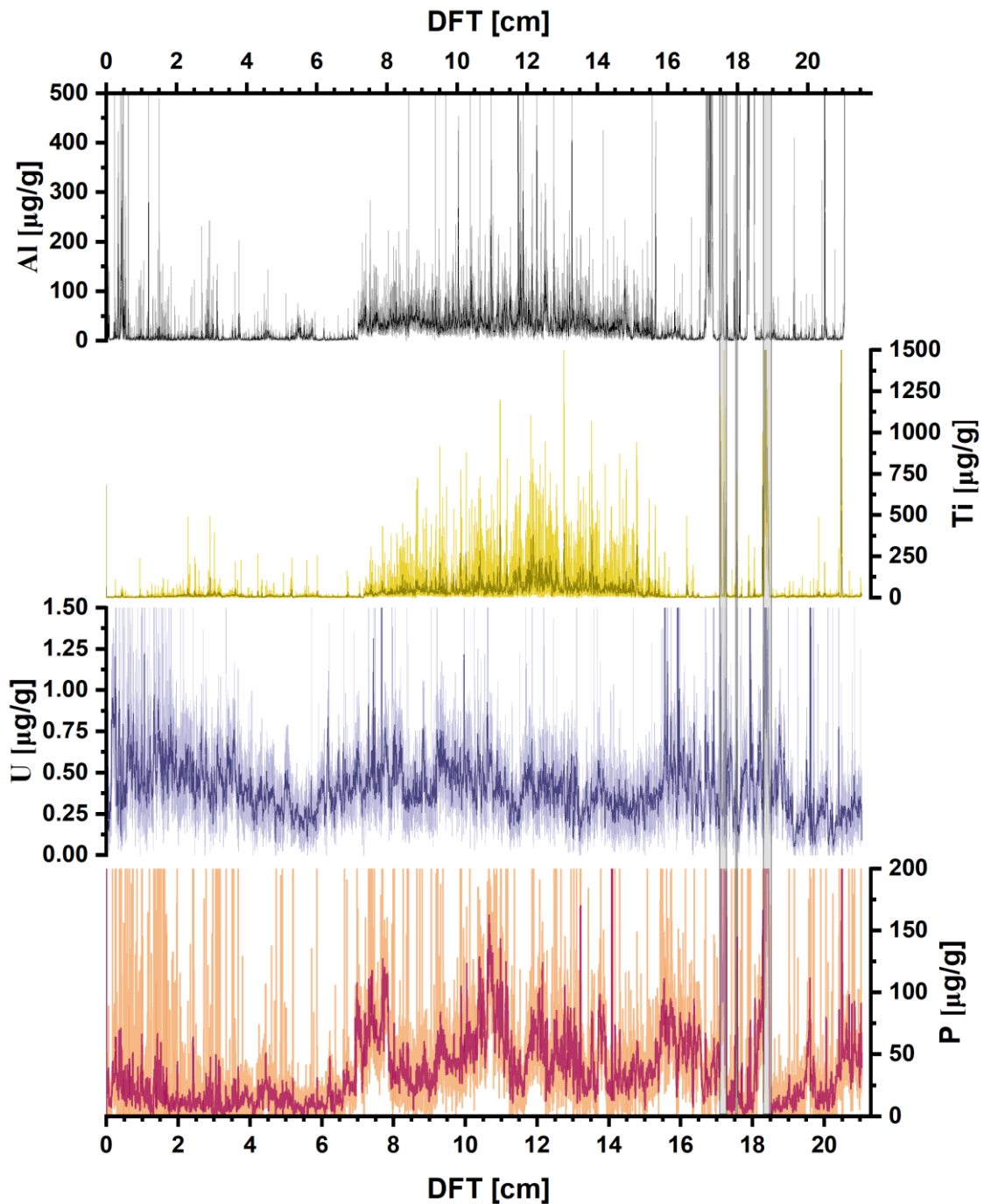


Abbildung 18: Spurenelementkonzentrationen von Al, Ti, U und P gegen Messtiefe (DFT); Al (schwarz), Ti (gelb), U (lila) und P (rot).

Die Trends der U- und P-Konzentrationen weisen eine geringe Gesamtkorrelationen mit denen der anderen Elemente auf. An einigen Stellen Gemeinsamkeiten untereinander, sowie mit Ba erkennen. Besonders auffällig ist hierbei der Verlauf zwischen 16,5 cm DFT und 14 cm DFT.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Trends von Mg und Sr sehr ähnlich sind und sich stellenweise mit Ausschlägen der Ba-Konzentrationen decken. Ebenso stimmen die allgemeinen Verläufe von Al und Ti sehr gut miteinander überein. Zudem weisen Al und Ti eine gute bis mäßige Korrelation mit Ba auf (Pearson Corr. Al-Ba: 0.56 ; Ti-Ba: 0,35). Die Verläufe von U und P korrelieren zwischen 20,75 cm DFT und 6 cm DFT gut und weisen stellenweise Korrelationen mit Ba auf.

4.2. PCA-Analyse

Durchgeführt wurden mehrere PCAs, bei denen jeweils drei Haupteinflüsse für die Elementkonzentrationen festgestellt wurden. Der Fokus liegt hierbei auf der Gegenüberstellung der Daten des Holozän-Abschnitts zu denen des MIS-3. Insbesondere die Wechselwirkungen der in *Abbildung 17* und *Abbildung 18* dargestellten Elemente Mg, Sr, Ba, Al, Ti, U, P, sowie die Zusammenhänge der hinzugezogenen stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ sind hierbei von Interesse.

Im Folgenden werden lediglich die Grafiken der Hauptprozesse (Dimension 1/Dimension 2) aufgeführt. Diese, sowie alle weiteren Gegenüberstellungen, lassen sich im *Anhang* wiederfinden.

PCA-Vergleich Holozän zu MIS-3

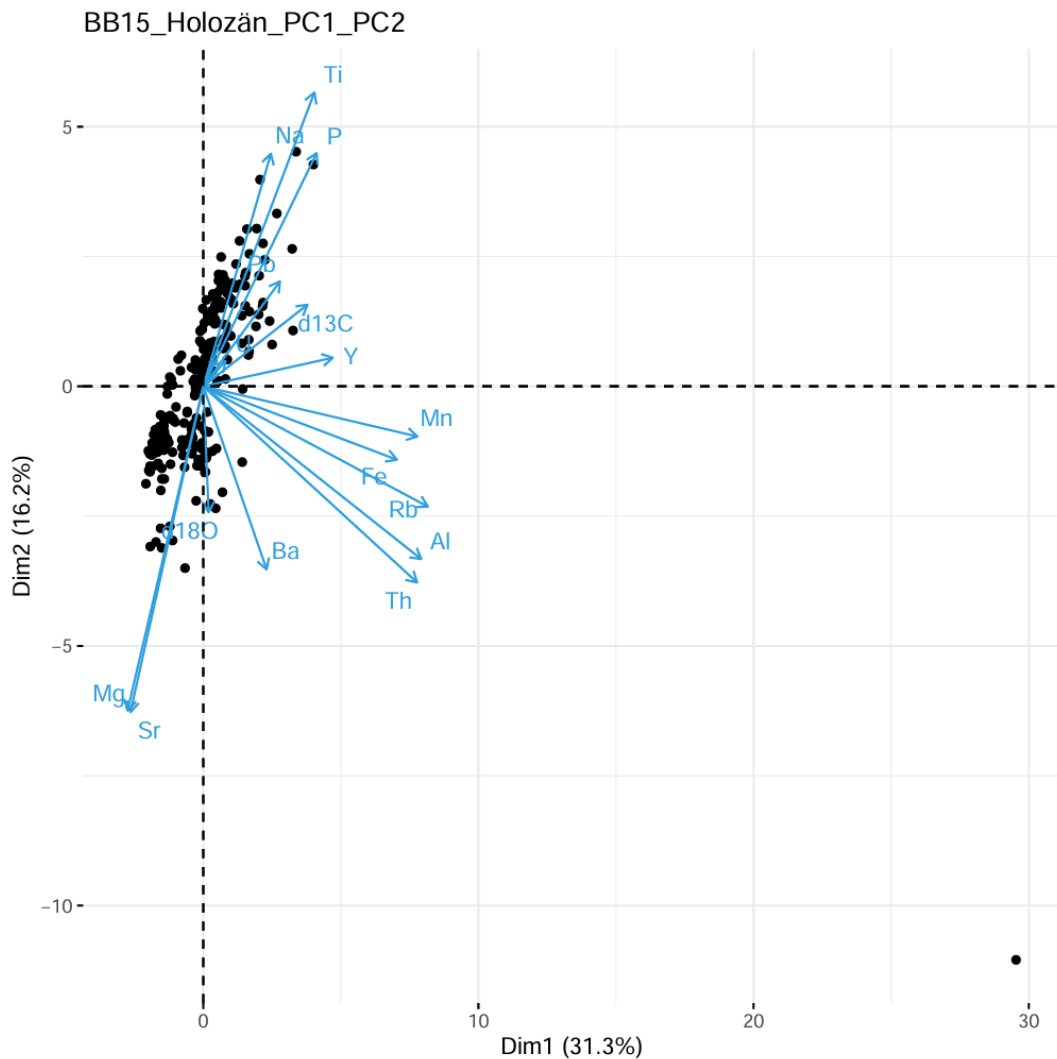


Abbildung 19: PCA-Auswertung Holozän; Dimension 1/Dimension 2.

In der PCA des Holozänabschnitts (*Abbildung 19*) lassen sich durch Dimension 1 31,3 % und durch Dimension 2 16,2 % der Datenvarianz erklären. Dimension 1 wird hierbei hauptsächlich durch die Detrituszeiger Y, Mn, Fe, Rb, Al und Th aufgespannt. Dimension 2 hingegen wird durch Mg, Sr, $\delta^{18}\text{O}$, Ba, Na, Ti und P dominiert. Die Elemente Pb und U, sowie $\delta^{13}\text{C}$ bewegen sich in der Mitte beider Dimensionen.

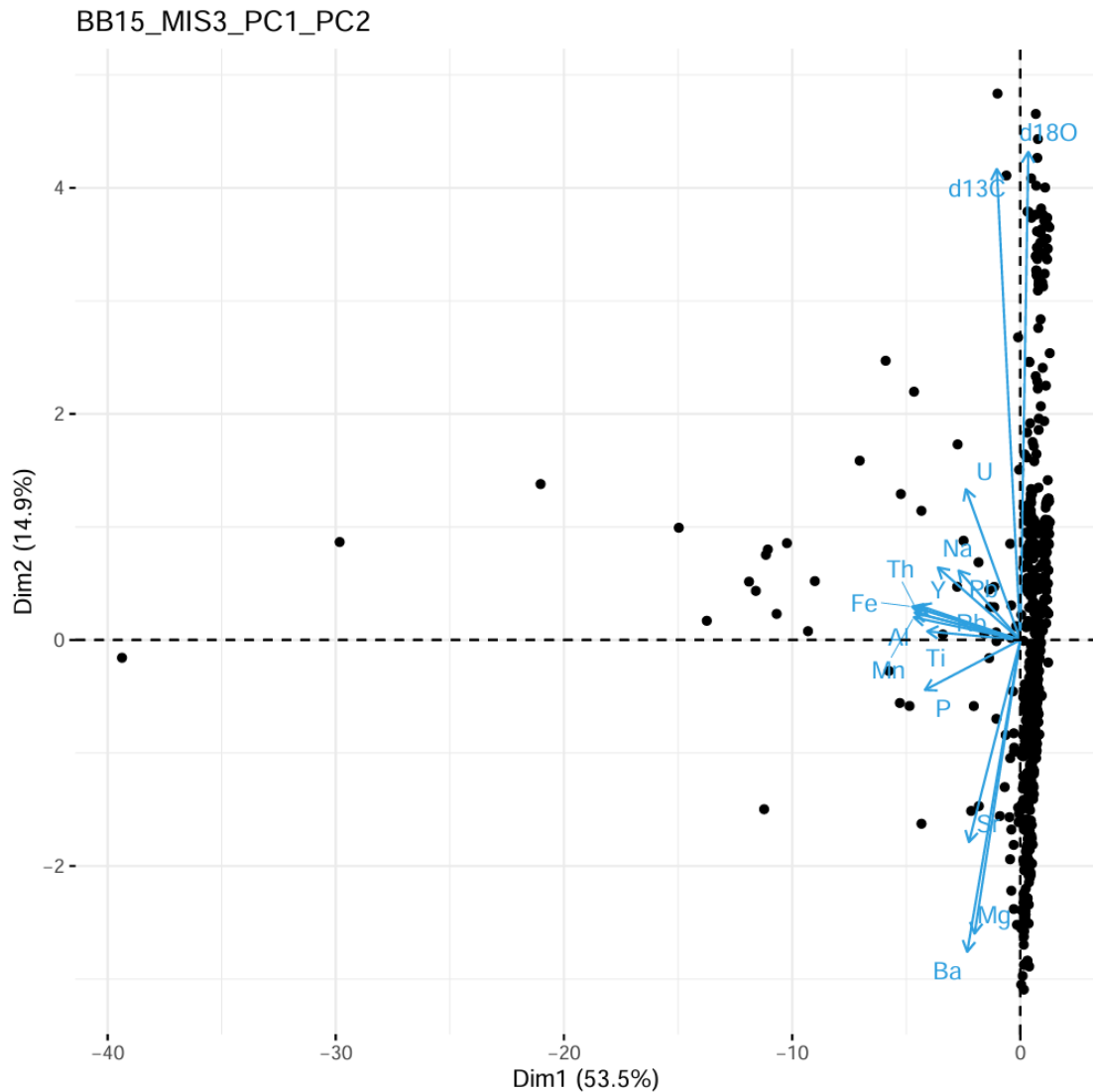


Abbildung 20: PCA-Auswertung MIS-3; Dimension 1/Dimension 2.

In der PCA des MIS-3 Teils (*Abbildung 20*) lassen sich durch Dimension 1 53,5 % und durch Dimension 2 14,9 % der Datenvarianz erklären. Auch hier wird Dimension 1 durch die Detrituszeiger Y, Mn, Fe, Rb, Al, Th angeführt. Ti korreliert hier im Vergleich zum Holozänabschnitt gut mit den restlichen Detritusanzeigern. Auffällig ist auch, dass die Detritusanzeiger deutlicher in eine Richtung zeigen. Dimension 2 wird wieder durch Mg, Sr, Ba, $\delta^{18}\text{O}$ und anders als im Holozänabschnitt ebenfalls durch U und $\delta^{13}\text{C}$ dominiert. Zwischen den beiden Dimensionen liegen hier Na, P und PBT.

PCA-Holozän (ohne Detrituszeiger)

Da sich im Holozän-Teil der Probe keine mit dem bloßen Auge erkennbaren Detritus lagen befinden, wurden alle Elemente, die charakteristisch für diese Lagen sind (Al, Fe, Mn, Pb Rb, Th, Y), entfernt.

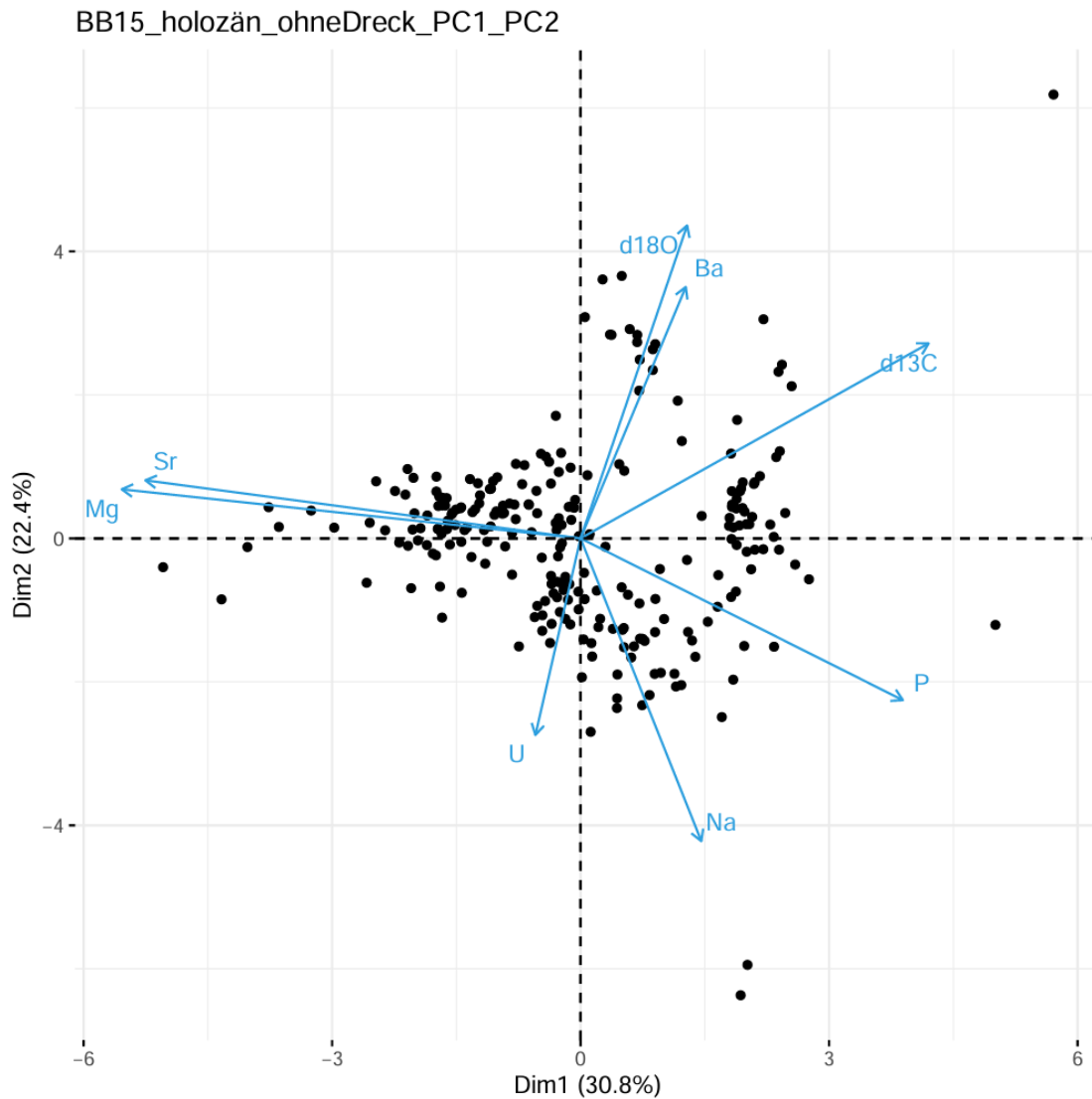


Abbildung 21: PCA-Auswertung Holozän (ohne Dretrituszeiger); Dimension 1/Dimension 2.

In dieser PCA des Holozän Abschnitts (*Abbildung 21*) lassen sich durch Dimension 1 30,8 % und durch Dimension 2 22,4 % der Datenvarianz erklären. Besonders auffällig sind wieder Mg und Sr, da diese nah beieinander liegen und beide stark in Dimension 1 zeigen. Weniger stark, aber ebenfalls in Richtung Dimension 1 zeigen P und $\delta^{13}\text{C}$. Dimension 2 wird durch Ba, U, Na und $\delta^{18}\text{O}$ aufgespannt.

PCA-Vergleich Holozän zu MIS-3

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Dimension 1 sowohl im Holozänabschnitt als auch im MIS-3 Teil von den Detrituszeigern dominiert wird. Dimension 2 wird meist durch die Elemente Mg und Sr bestimmt. Ebenso bringen sich Ba und $\delta^{18}\text{O}$ häufig in Dimension 2 mit ein. Auffällig ist hierbei, dass Ba und $\delta^{18}\text{O}$ im Holozän-Teil in die gleiche Richtung wie Mg und Sr zeigen. Im MIS-3 Teil hingegen ist das $\delta^{18}\text{O}$ entgegengesetzt und liegt zusammen mit $\delta^{13}\text{C}$ gegenüber.

PCA-Holozän (ohne Detrituszeiger)

Da sämtliche Detrituszeiger entfernt wurden, wird Dimension 1 von Mg und Sr angeführt. Dimension 2 wird durch Ba und $\delta^{18}\text{O}$ dominiert.

5. Diskussion

5.1. PCA-Interpretation

Sowohl für den Holozän-Teil als auch für den MIS-3 Teil der Probe lassen sich Dimension 1 und 2 durch dieselben Prozesse interpretieren. In beiden Fällen wird Dimension 1 durch die Detritus Anzeiger dominiert. Im Vergleich mit dem Holozän-Teil weist der MIS-3 Teil einen erhöhten Anteil an Varianz auf (Holozän – 31,3 %; MIS-3 – 53,5 %), was sich durch die ausgeprägten Detritus lagen erklären lässt. Das Ergebnis ist eine geringere Streuung der Elemente. Dimension 2 wird in beiden Fällen hauptsächlich durch Mg und Sr aufgespannt (Holozän – 16,2 %; MIS-3 – 14,9 %). Als Prozess hinter der Dimension wird hier die PCP vermutet. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurde einen PCP-Test nach Sinclair et al. (2012) durchgeführt (Abbildung 22). Bei diesem werden die natürlichen Logarithmen der Molverhältnisse (Mg/Ca und Sr/Ca) gegenübergestellt und eine Trendlinie gebildet. Die Steigung dieser Linie gibt an, ob die zu prüfenden Elemente von PCP beeinflusst wurden (Steigungsbereich: 0.709 bis 1.003). Der ursprüngliche Test wurde von Wassenburg et al. (2020) angepasst und der Geltungsbereich der Steigung auf 0,709 bis 1,45 gesetzt. Der Test ergab, dass die Steigung bei $\sim 1,062$ liegt (Abbildung 22). Da dieser Wert in der Mitte des Steigungsbereichs von Wassenburg et al. (2020) liegt, ist davon auszugehen, dass Mg und Sr stark von PCP beeinflusst wurden.

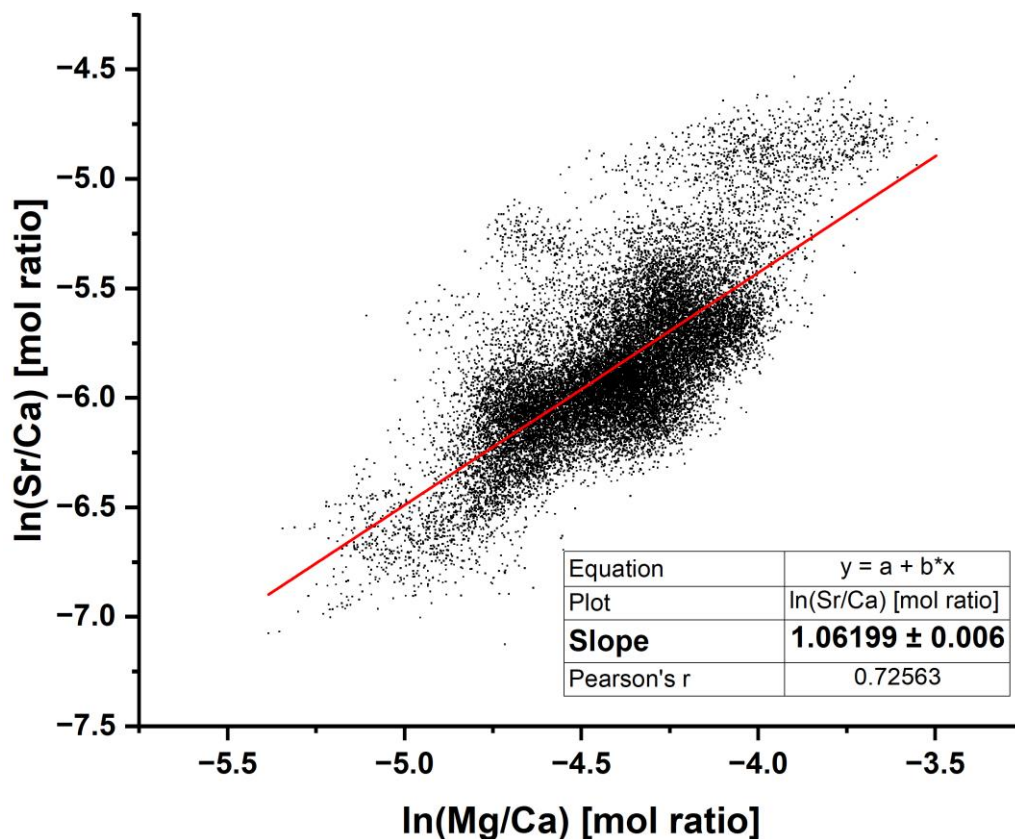


Abbildung 22: PCP-Test für Mg und Sr; Aufgetragen sind die natürlichen Logarithmen der Mol-Verhältnisse von Mg/Ca und Sr/Ca, die rote Linie beschreibt das lineare Mittel (Steigung $\sim 1,062$).

Dimension 3 (siehe *Anhang*) lässt sich nur anhand des Holozän-Teils interpretieren (Holozän – 15 %), da der MIS-3 Teil aufgrund zu niedriger Varianz in den Daten (MIS-3 – 6,5 %) keine klaren Ergebnisse liefert. Im Holozän-Teil wird die Dimension durch die stabilen Isotope ($\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$) sowie Ba angeführt. Der Zusammenhang mit Ba könnte mit höheren Bodenaktivitäten während warmer, feuchter Phasen (hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte) in Verbindung stehen. Die daraus resultierenden erhöhten CO_2 -Partialdrücke wären somit in der Lage mehr Kohlensäure zu bilden, wodurch mehr Ba in Lösung übergehen könnte.

5.2. Altersmodell der BB-15 Probe

Um konkrete Aussagen über die klimatische Entwicklung treffen zu können, wurden bestehende Altersmodelle der BB-15 Probe hinzugezogen und in *Abbildung 23* grafisch dargestellt. Die Alter zu den Messtiefen wurden ebenso wie das R-Skript (Stellage) von der Arbeitsgruppe bereitgestellt. Diese ermöglichen es, jeder Messtiefe den genauen Zeitpunkt des Einbaus der Spurenelemente zuzuordnen. Die daraus resultierende Steigung spiegelt die Wachstumsgeschwindigkeit der Probe wider. Angefangen mit dem BA verläuft das Wachstum der Probe relativ konstant, während die Unsicherheiten des Modells zunehmend geringer werden. Mit dem Beginn der YD kommt es zum Wachstumsstopp, welcher sich mit einer hohen Unsicherheit bis in die zweite Hälfte der YD zieht. Mit dem Übergang von YD zu Holozän verringern sich diese deutlich. Gleichzeitig beschleunigt das Wachstum der Probe. Bei der höchsten Wachstumsgeschwindigkeit (~ 11,25 ka BP bis ~ 10,75 ka BP) gehen die Unsicherheiten wieder auseinander. Mit der darauffolgenden Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit wird das Modell zwischen ~ 11,75 ka BP und ~ 10 ka BP wieder sehr genau. Ab ~ 9,7 ka BP werden die Unsicherheiten so groß, dass sich für den restlichen Verlauf des Holozäns hauptsächlich die Trends der Elementkonzentrationen sowie der Deltawerte interpretieren lassen.

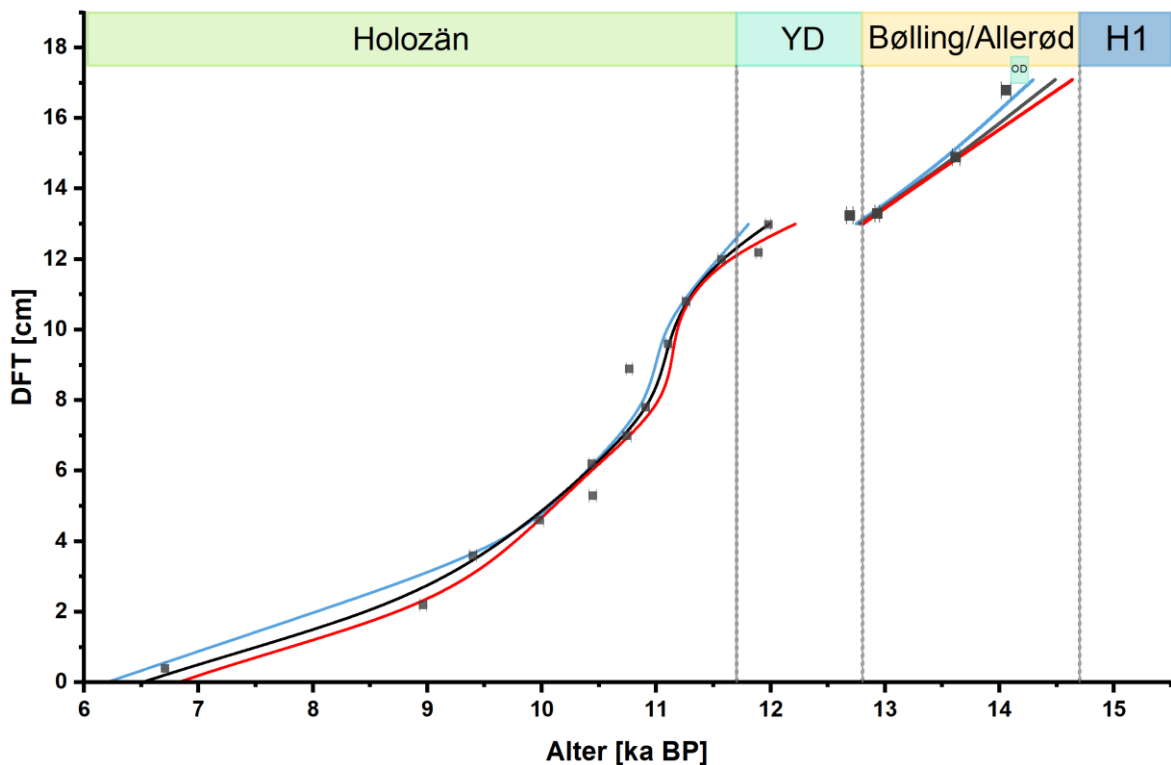


Abbildung 23: Altersmodell der BB-15 Probe; Aufgetragen sind Alter gegen die Messtiefe (DFT), die schwarze Linie bildet das wahrscheinlichste Alter und stellt den gemittelten Verlauf der tatsächlich gemessenen Alter (graue Quadrate) dar, die blaue und die rote Linie stellen den positiven Fehler (blau) und den negativen Fehler (rot) dar, die farbigen Balken stehen für die Zeitabschnitte Holozän, Jüngere Dryas (YD), Bølling/Allerød, Ältere Dryas (OD) und Heinrich 1 (H1).

Somit lassen sich die Konzentrationen in einen zeitlichen Bezug stellen (*Abbildung 24* und *Abbildung 25*) und mit anderen Studien vergleichen. Für den Holozän-Teil stehen hierbei bereits ausgewertete und interpretierte Daten der Bleißberghöhle von Breitenbach et al. (2019) im Fokus. Um den Wandel der lokalen Umwelteinflüsse (Temperatur, Vegetation, Boden und Infiltrationsdynamik) zu rekonstruieren, wurden die Trends der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, sowie S/Ca und Sr/Ca Verhältnisse anhand von Speläothemen analysiert (Breitenbach et al. 2019). Vergleiche mit anderen Lokationen und Proben (nicht zwingend Speläothemen) sind ebenfalls notwendig, um diese zu prüfen. Hierbei ist zu beachten, dass sich die Rekonstruktionen der Signale meist auf winterliche Verhältnisse beziehen, da es zu dieser Zeit zu erhöhten Niederschlägen kommt (Fohlmeister et al. 2012; Breitenbach et al. 2019).

Um sicherzustellen, dass es sich bei den gemessenen Konzentrationen um Klimasignale handelt, wurden Daten von Spurenelementkonzentrationen und stabilen Isotopen weiterer Proben der Bleißberghöhle hinzugezogen und mit denen der BB-15 Probe verglichen (*Abbildung 26*).

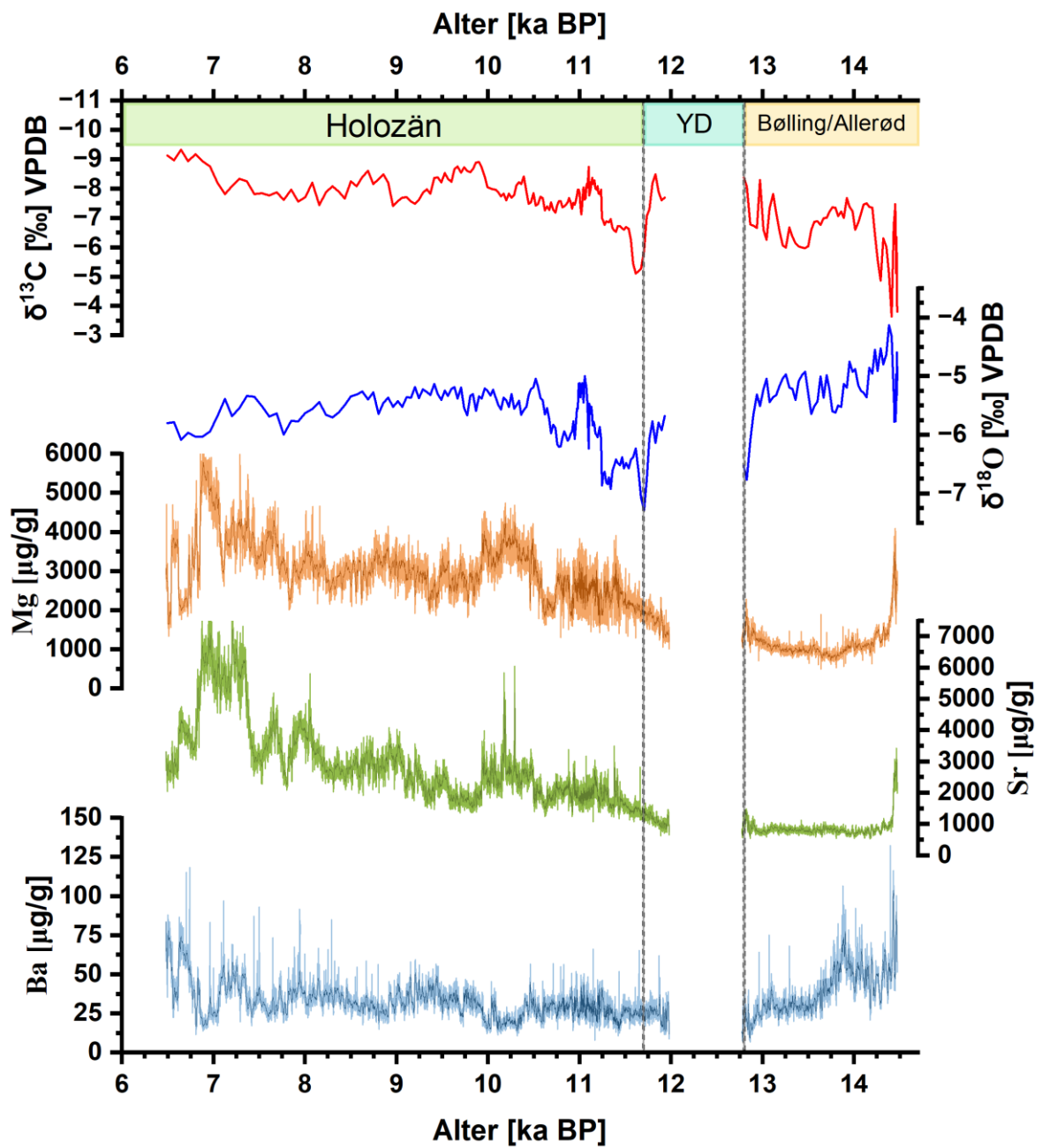


Abbildung 24: Stabile Isotope und Spurenelementkonzentrationen von Mg Sr und Ba gegen Alter; $\delta^{13}\text{C}$ (rot), $\delta^{18}\text{O}$ (blau), Mg (orange), Sr (grün) und Ba (hellblau).

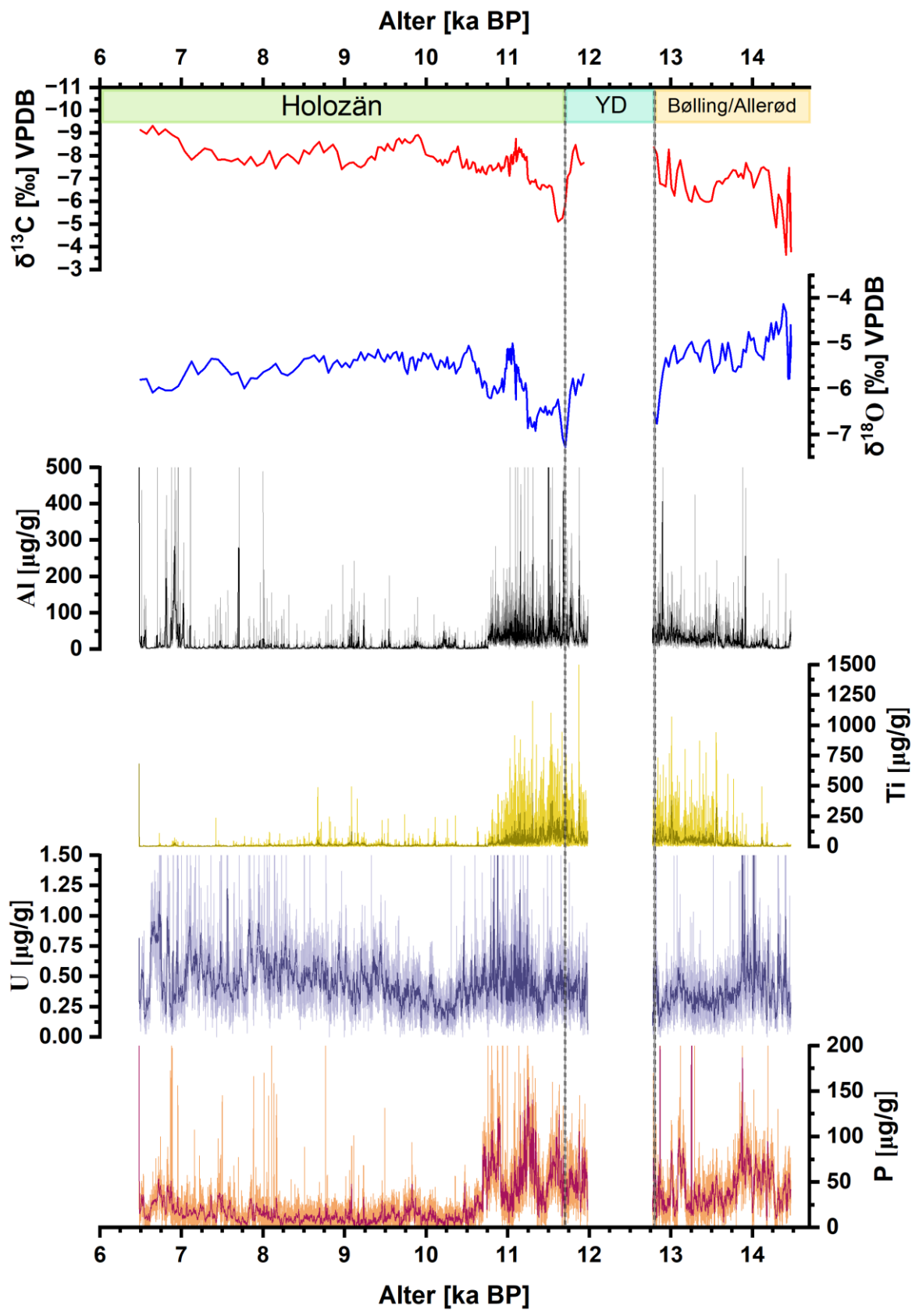


Abbildung 25: Stabile Isotope und Spurenelementkonzentrationen von Al, Ti, U und P gegen Alter; $\delta^{13}\text{C}$ (rot), $\delta^{18}\text{O}$ (blau) Al (schwarz), Ti (gelb), U (lila) und P (rot).

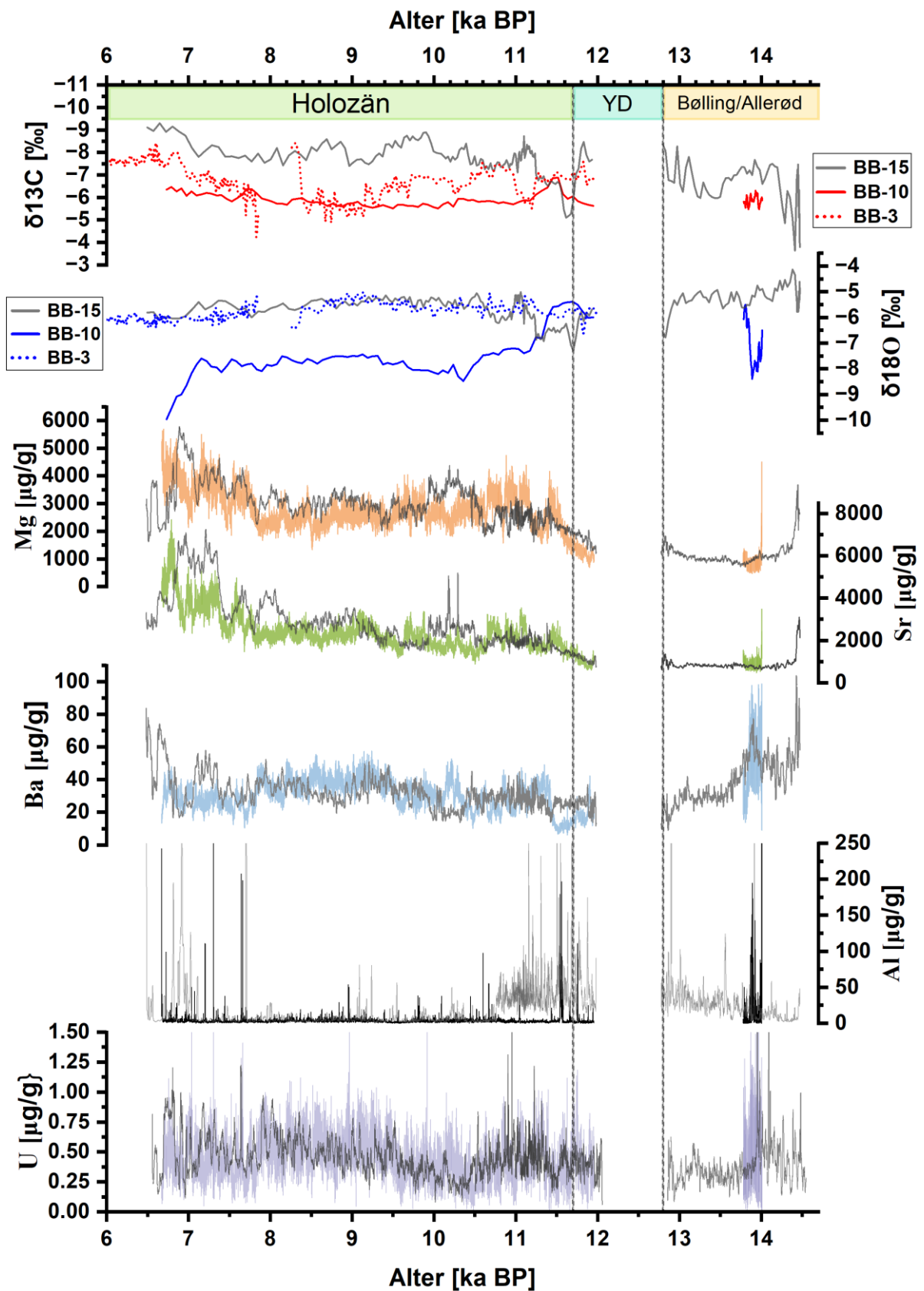


Abbildung 26: BB-15 Vergleich mit anderen Proben der Bleiberghöhle ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Mg, Sr, Ba, Al, U); Die gemittelte Werte der BB-15 Probe sind jeweils in grau dargestellt. Die gepunkteten Isotopenwerte stammen aus der BB-3 Probe von Breitenbach et al. (2019). Die farbigen Isotopenwerte, sowie die farbig hinterlegten Spurenelementkonzentrationen stammen von der BB-10 Probe von Klose (2024).

Da sich die Trends der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der BB-3 und BB-10 Probe mit denen von BB-15 decken, ist davon auszugehen, dass es sich um die gleichen Klimasignale handelt. Die Spurenelementkonzentrationen der BB-10 Probe korrelieren bis auf Al sehr gut mit denen des BB-15. Während es in der BB-15 Probe zwischen $\sim 10,5$ ka BP und ~ 14 ka BP zu erhöhten Konzentrationen kommt, fallen die Al-Konzentrationen in der BB-10 Probe relativ gering und konstant aus. Zwar ist die Entnahmestelle des BB-10 nicht bekannt, allerdings lässt der Spurenelementabgleich vermuten, dass die Proben nicht weit voneinander entfernt gewachsen sind. Das sich die Al-Konzentrationen unterscheiden, kann mehrere Gründe haben. Auffällig ist auch, dass der Anstieg der Al-Konzentrationen etwa an den Stellen beginnt und aufhört, an denen die Probe zerteilt wurde. Ein solch plötzlicher Umbruch in den Konzentrationen ist sonst nur bei Ti zu beobachten, welches ebenfalls als „Dreckzeiger“ fungiert. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um einen Messfehler handelt, verringert, sollte aber dennoch erwähnt werden.

5.3. Interpretation der Spurenelemente

Um die Funktionsweisen der Spurenelemente zu überprüfen und in einen klimatischen Gesamtkontext zu stellen, können die stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ hinzugezogen werden.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können als Proxys für der Bodenentwicklung verwendet werden und spiegeln die Vegetationszusammensetzung und -dichte, sowie die Bodenentwicklung und -infiltration wider (Lechleitner et al. 2017). Im Allgemeinen repräsentieren niedriger werdende Deltawerte eine voranschreitende Bodenentwicklung und eine dichter werdende C_3 -Vegetation. Im Gegenzug deuten steigende Deltawerte auf einen Rückgang der Vegetationsdichte hin.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verhalten sich im Bezug auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte meist gegenläufig. Niedrigere Deltawerte repräsentieren kalte und/oder trockene Bedingungen. Diese würden zu einem Rückgang der Vegetation führen und somit die höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erklären. Umgekehrt stehen hohe $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit wärmeren Temperaturen und humideren Bedingungen in Verbindung, die wiederum für eine dichtere Vegetation und niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sorgen.

Ebenso können die Mg- und Sr-Konzentrationen durch den positiv ausgefallenen PCP-Test können als Indikator für Humidität und Aridität genutzt werden. Niedrige Konzentrationen würden demnach im Allgemeinen für feuchte Bedingungen und hohe Konzentrationen für trockene Bedingungen sprechen.

5.3.1. Bølling/Allerød

Die Deltawerte der Kohlenstoffisotopie des BB-15 umspannen Werte von rund -4‰ (bei 14,5 ka BP) bis etwa -9‰ (bei 6,5 ka BP). Erhöhte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu Beginn des B/A lassen sich durch das Ende der H1 Kaltphase erklären. Der anschließend sinkende Trend geht mit den erhöhten Temperaturen während des B/A einher und würde für ein Voranschreiten der Bodenentwicklung sprechen. Auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte deuten auf diesen Trend hin. Diese reichen von rund -4‰ (bei 14,5 ka BP) bis etwa -8‰ (11,8 ka BP) und verzeichnen zu Beginn des B/A einen starken Anstieg ($-5,8\text{‰}$ auf $-4,1\text{‰}$), was ein klares Zeichen von Erwärmung ist. Im Verlaufe des B/A sinken die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte schwankend, bis sie bei ~ 13 ka BP einbrechen und zu Beginn der YD (12,8 ka BP) auf $\sim -6,8\text{‰}$ fallen. Aus dem Verlauf der Deltawerte geht hervor, dass die Temperaturen nach einer rapiden Erwärmung zu Beginn des B/A zunehmend abgenommen haben und es mit der YD zum Temperatursturz kam. Der währenddessen negativer werdende Trend der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deutet auf eine zunehmende Bodenentwicklung hin. Vergleicht man den Verlauf der Trends miteinander, fällt auf, dass die Kurven der stabilen Isotope während des B/A miteinander korrelieren. Erklären lässt sich die Korrelation dadurch, dass die Bodenverhältnisse während dem H1 Event besonders schlecht waren. Mit dem plötzlichen Temperaturanstieg des B/A kam die Bodenentwicklung in Gang und setzte sich trotz abnehmender $\delta^{18}\text{O}$ -Werte während des gesamten B/A fort.

Erhöhte Mg- und Sr-Konzentrationen bei $\sim 14,25$ ka BP könnten ebenfalls eine Nachwirkung der Kaltzeit widerspiegeln. Mit dem Voranschreiten des B/A sinken diese schnell (Mg von $\sim 4000\text{ }\mu\text{g/g}$ auf $\sim 800\text{ }\mu\text{g/g}$ und Sr von $\sim 3500\text{ }\mu\text{g/g}$ auf $\sim 1000\text{ }\mu\text{g/g}$) und halten ihr Niveau im weiteren Verlauf des B/A relativ konstant. Gegen Ende des B/A kündigt sich durch einen leichten Anstieg der Konzentrationen der Kälteeinbruch der YD an. Zur gleichen Zeit fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte rapide. Daraus lässt sich ableiten, dass die sinkenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit Trockenheit und verstärkter PCP einhergehen. Der anschließende Wachstumsstopp lässt auf besonders kalte und/oder trockene Bedingungen schließen, welche dafür gesorgt haben, dass kein Infiltrationswasser den Speläothem erreichen konnte.

Beprobungen haben gezeigt, dass nur $13,5\text{ }\mu\text{g/g}$ Ba im Wirtsgestein enthalten sind (Klose 2024). Da der Konzentrationsdurschnitt der gesamten Messung für Ba bei $\sim 40\text{ }\mu\text{g/g}$ liegt (vgl. *Tabelle 1*), ist anzunehmen, dass der Großteil des Bariums aus dem darüberliegenden Boden stammt. Wie in (Kapitel 5.1) angesprochen, geht aus der PCA-Analyse hervor, dass Ba eine gewisse Varianz mit den stabilen Isotopen aufweist. Vergleicht man den Verlauf der Ba-Konzentrationen mit den allgemeinen Trends der stabilen Isotope, wäre eine logische Schlussfolgerung, dass mit steigenden Temperaturen höhere Ba-Konzentrationen aus dem

Boden gelöst werden können. Ebenso stimmen besonders hohe Ausschläge der Ba-Konzentrationen mit niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen 14,2 ka BP und 13,6 ka BP überein. Erklären lässt sich dieser Prozess durch eine erhöhte Bodenaktivität während warmer und feuchter Klimate. Die daraus resultierenden erhöhten CO_2 -Partialdrücke im Boden wären somit in der Lage mehr Kohlensäure zu bilden, wodurch mehr Ba in Lösung übergehen könnte.

Ebenfalls stark durch die Bodenaktivität beeinflusst sind die Konzentrationen des Phosphors und indirekt die des Urans. Niedrige P-Konzentrationen sind häufig mit niedrigen Temperaturen und/oder kalten Bedingungen verbunden (Fairchild und Treble 2009). Aufgrund von Korrelationen zwischen P und U stellte Treble et al. (2003) die Vermutung auf, dass die Löslichkeit von U durch eine Komplexbildung mit P begünstigt werden könnte. Auch hier lassen sich teilweise starke Ähnlichkeiten der Konzentrationsverläufe erkennen.

Ba, P und U zeigen im Verlauf des B/A einen ähnlichen Trend, der sich mit den sinkenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werten deckt. Ein starker Anstieg der Konzentrationen bei $\sim 14,2$ ka BP verläuft antikorrektiv mit den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Man kann also davon ausgehen, dass eine plötzlich voranschreitende Bodenentwicklung die Konzentrationen dieser Elemente erhöht.

Da Al und Ti beide als Detrituszeiger fungieren und eine starke Korrelation aufweisen, lassen sich diese ebenfalls zusammen beschreiben. Beide Elemente zeigen ab $\sim 13,8$ ka BP erhöhte Konzentrationen auf, deren Trends bis zum Wachstumsstopp der Probe ansteigen. Dieser Trend lässt sich allerdings mit keinem der anderen Elemente vereinen.

5.3.2. Jüngere Dryas

Durch den Kälteeinbruch der YD kam es zum Wachstumsstopp. Durch diesen wurde ein Großteil der YD nicht verzeichnet. Von Grafenstein et al. (1999) wurden Sedimente des Ammersees (Süddeutschland) untersucht. Diese liefern eine kontinuierliche Aufzeichnung zwischen 15.000 und 5.000 BP und bieten somit Aufschlüsse über die Klimaentwicklung während der YD in Deutschland. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Seesedimente, sowie die des GRIP Eiskerns sind in *Abbildung 27* dargestellt. Beide Kurven zeigen sich stark ähnelnde Verläufe, deren Trends sich im Allgemeinen mit dem der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der BB-15 Probe decken. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich auch der Verlauf während der YD auf die Bleißbergregion übertragen lässt. Sowohl in den Seesedimenten, als auch im Eiskern, wird ein starker Einbruch der Deltawerte verzeichnet. Der darauffolgende Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte würde erklären, warum sich das Wachstum der BB-15 Probe im späten Teil der YD fortgesetzt hat.

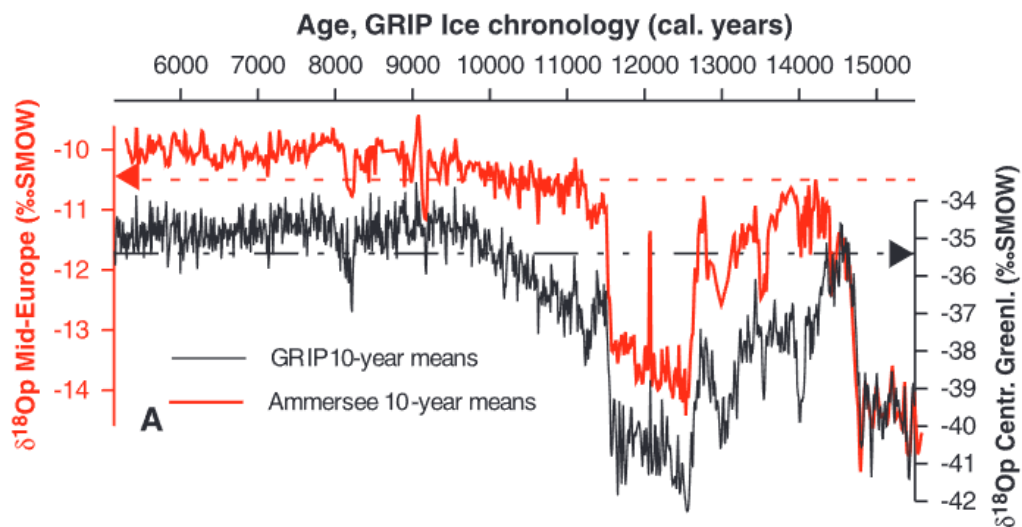


Abbildung 27: $\delta^{18}\text{O}$ -Verlauf während der YD; aufgetragen sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Seesedimente des Ammersees (rot) und die des GRIP Eiskerns (schwarz) (Grafenstein et al. 1999).

Bei ~ 12 ka BP beginnt der Speläothem wieder zu wachsen und dokumentiert das Ende der YD. Für den Rest der YD steigen die Konzentration von Mg und Sr deutlich an, weshalb davon auszugehen ist, dass noch immer trockene Bedingungen herrschen, welche die PCP begünstigen. Die Konzentrationen der Elemente Ba, U und P sind zu diesem Zeitpunkt leicht höher als vor dem Hiatus und sinken bis zum Ende der YD leicht, was ebenfalls auf kalt/trockene Bedingungen hindeutet. Die Konzentrationen von Al und Ti weisen keine Auffälligkeiten auf und bewegen sich auf ähnlichem Niveau wie vor dem Hiatus.

Auch die zu der Zeit niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deuten auf ein kaltes, trockenes Klima und einen starken Rückgang der Vegetation hin. Von Breitenbach et al. (2019) wurde aufgrund der hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte eine offene Graslandschaft während des Übergangs von YD ins Holozän geschlossen.

5.3.3. Holozän

Mit dem Übergang ins Holozän und der einhergehenden Erwärmung steigen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, innerhalb der ersten 700 Jahre stark an (von $\sim -7,3$ ‰ auf $\sim -5,1$ ‰). Dieser Anstieg spiegelt sich in der zunehmenden Wachstumsgeschwindigkeit der Probe (Abbildung 23) wider und ist auf zunehmend feuchter werdende Bedingungen zurückzuführen. Währenddessen fallen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von $\sim -5,2$ ‰ auf $\sim -8,7$ ‰ und lassen auf einen Vegetationswechsel, sowie eine starke Bodenentwicklung schließen. Auffällig ist hierbei, dass sich die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in weiten Teilen des Holozäns wieder antikorrelativ verhalten. Interessant ist auch, dass die Mg- und Sr-Konzentrationen

während dieser Zeit ansteigen. In Breitenbach et al. (2019) wird der allgemein steigende Trend der Sr-Konzentrationen im Holozän mit zunehmend wärmeren Sommern begründet. Diese sorgen, wie auch Kälte, für Trockenheit und können durch Verdunstung zusätzlich zu verstärkter PCP führen. Diese Annahme lässt sich auf Mg übertragen und wird durch einen erneuten Einbruch der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte kurz nach 11 ka BP bestärkt. Aus diesem geht klar hervor, dass die Konzentrationen beider dem markanten Einbruch der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei 11 ka BP und dem darauffolgenden Anstieg ab 10,8 ka BP folgen.

Auch die Ba Konzentrationen verzeichnen im Verlauf des Holozäns einen allgemein steigenden Trend und stärken die bereits aufgestellte Theorie der erhöhten Bodenaktivität und Löslichkeit (Kapitel 5.3.1).

P und U hingegen verzeichnen nur bis etwa 10,5 ka BP einen Trend, der sich mit der aufgestellten Theorie begründen lässt. Bis dahin decken sich die Schwankungen des P mit den Ausschlägen der stabilen Isotope. Warum sich die Konzentrationen im restlichen Teil des Holozäns dermaßen niedrig halten, lässt sich eventuell durch eine Stabilisation der Bodenentwicklung/ $\delta^{13}\text{C}$ -Werte begründen.

Die Al- und Ti-Konzentrationen steigen zum Beginn des Holozäns kurzzeitig an und sinken dann bis $\sim 10,7$ ka BP. Ab dort halten sich die konstant niedrig und unauffällig. Nach der Betrachtung der Konzentrationsverläufe als Ganzes, wäre eine mögliche Erklärung, dass es sich bei der Al- und Ti-Quelle um äolische Sedimente handelt, die sie während der Kaltzeiten (H1 und YD) über der Höhle abgelagert haben. Im Verlauf des Holozäns könnten diese dann durch vermehrte Niederschläge abgetragen worden sein. Das würde erklären, warum die Konzentrationen von Al und Ti im späteren Teil des Holozäns in so geringer Konzentration vertreten sind und nur noch geringere Änderungen aufweisen.

Besonders ausgeprägte klimatische Schwankungen während des Holozäns, wie sie aus *Abbildung 4* (Boch et al. 2009) um 10 ka BP, 9,1 ka BP und 8,2 ka BP zu entnehmen sind, lassen sich hier nicht direkt erkennen. Eventuell lässt sich der deutliche Rückgang von Mg und Sr bei 9,9 ka BP mit den Klimaschwankungen um 10 ka BP aus *Abbildung 4* in Verbindung setzen. Alle dort aufgelisteten $\delta^{18}\text{O}$ -Schwankungen (Stalaktiten aus Österreich, Ammersee in Deutschland und GRIP-Eiskern) deuten auf einen Temperaturabfall hin, welcher sich hier eventuell durch einen Rückgang der sommerlichen PCP äußert. Im Hinblick auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der BB-15 Probe lassen sich nur leichte Schwankungen vermuten, zumal deutlich niedriger werdende Werte wieder zu höherer PCP führen würden. Unter Einbezug der Unsicherheiten des Altersmodells, lassen sich auch die kalten und trockenen Bedingungen um 8,2 ka BP in den Elementkonzentrationen wiederfinden. Das Altersmodell gibt für 8,2 ka BP eine Unsicherheit von

~ + 300 a/~ - 450 a, weshalb es wahrscheinlich ist, dass sich das Ereignis leicht nach links (jünger) verschoben hat (vgl. *Abbildung 28*).

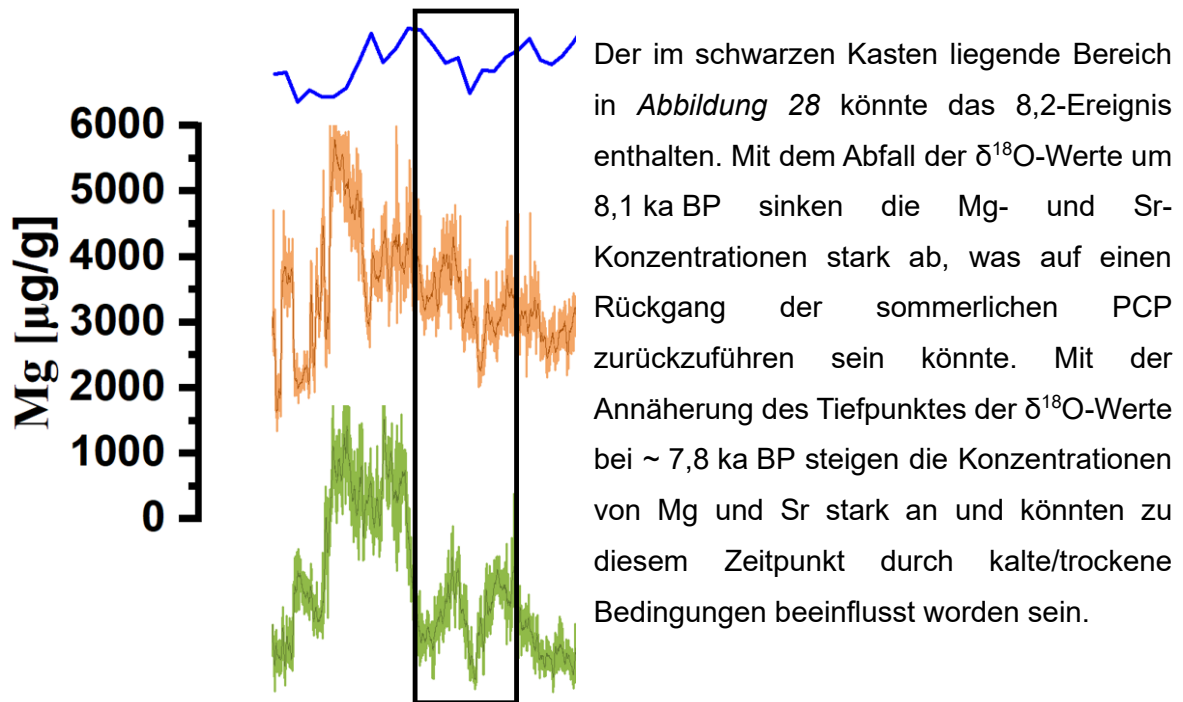


Abbildung 28: Mögliche Position des 8,2 Events; $\delta^{18}\text{O}$ (blau), Mg (orange), Sr (grün), der schwarze Kasten markiert den Bereich, in dem das 8,2-Ereignis liegen könnte.

Auch in Breitenbach et al. (2019) wird anhand einer Probe der Bleißberghöhle auf eine Kaltzeit um 8,2 ka BP geschlossen. Ausschlaggebend hierfür sind niedrige $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, sowie ein Hiatus, der diesen Zeitabschnitt umgibt. Eine Rückkehr des Permafrosts wird hierfür als am wahrscheinlichsten angesehen und der dafür benötigte Temperaturrückfall mit der hügeligen Landschaft Thüringens begründet (Breitenbach et al. 2019). Die hier behandelte BB-15 Probe weist zu dieser Zeit keinen Wachstumsstopp auf, was gegen eine Rückkehr des Permafrosts sprechen würde.

6. Fazit

Anhand des BB-15 Speläothems der Bleißberghöhle wurden ausgewählte Spurenelementkonzentrationen (Mg, Sr, Ba, Al, Ti, U und P) untereinander, sowie mit den stabilen Isotopen ($\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ von Klose (2024)) verglichen und in einen klimatischen Bezug gesetzt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass klimatische Entwicklung angefangen mit dem B/A sehr gut durch die Konzentrationen der Spurenelemente verstehen lässt. Nur für Al und Ti wird kein direkter Zusammenhang zwischen den anderen Elementen gefunden. Die erhöhten Konzentrationen dieser könnten durch kaltzeitliche, äolische Sedimente hervorgerufen worden sein. Im Verlauf des Holozäns könnten die Sedimente durch vermehrte Niederschläge abgetragen worden sein, wodurch sich die Konzentrationen von Al und Ti im weiteren Verlauf deutlich reduziert haben.

Ein Abfallen der Mg- und Sr-Konzentrationen von $\sim 14,5$ ka BP bis $\sim 13,5$ ka BP deutet auf zunehmend wärmere Bedingungen hin. Auch die von Bodenbildung und -aktivität gesteuerten Elemente Ba und P (und U) gehen mit den wärmeren und feuchter werdenden Bedingungen einher. Alle drei Elemente deuten um 13,75 ka BP einen Höhepunkt dieser Entwicklung an. Im weiteren Verlauf des B/A nehmen trotz voranschreitender Bodenentwicklung (siehe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte) die Konzentrationen von Ba, P und U ab. Währenddessen steigen die Mg- und Sr-Konzentrationen zunehmend an und deuten gegen Ende des B/A auf trockene/kalte Bedingungen hin. Diese Interpretationen werden durch den Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gestützt.

Mit dem Einbruch der YD kommt es fast zeitgleich zum Wachstumsstop, weshalb von besonders kalten/trockenen Bedingungen auszugehen ist. Ab ~ 12 ka BP haben sich die Gegebenheiten wieder so weit stabilisiert, dass ausreichend humide Bedingungen für das Wachstum des Flowstones herrschen. Die Mg- und Sr-Konzentrationen weisen dennoch weiterhin auf trockene Umstände hin.

Mit dem Übergang ins Holozän kommt es zur deutlichen Erhöhung der Wachstumsrate, was auf wesentlich feuchtere Bedingungen schließen lässt. Ein starker Anstieg, der durch PCP gesteuerten Mg- und Sr-Konzentrationen, lässt sich durch allgemein wärmer und trockener werdende Sommer begründen. Mit Blick auf den weitläufigen Trend der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wird diese Vermutung bestärkt. Die deutlichen Schwankungen von P und U zwischen 11,7 ka BP und 10,7 ka BP hingegen zeigen deutliche Änderungen in der Bodenaktivität. Ein weiterer Blick auf die stabilen Isotope zeigt, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu dieser Zeit zwar auf ein Voranschreiten der Bodenentwicklung hindeuten, allerdings verzeichnen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte

starke Wechsel zwischen kalten/trockenen und warmen/feuchten Phasen, was die Schwankungen der P- und U-Konzentrationen erklären würde.

Ab 9,7 ka BP wird das Altersmodell zu ungenau, um einzelne Ausschläge in den genauen zeitlichen Zusammenhang zu stellen, weshalb sich nur anhand der langfristigen Trends klimatische Aussagen treffen lassen. Insgesamt zeigen die Mg- und Sr-Konzentrationen zunehmend wärmer/trockener werdende Sommer an. Auch der Trend der Ba-Konzentrationen steigt im weiteren Verlauf des Holozäns an, was ebenfalls für wärmer werdende Klimabedingungen hindeutet. Die P-Konzentrationen halten für den Großteil des restlichen Verlaufs ein gleichmäßiges, niedriges Niveau und sprechen für eine Stabilisierung der Bodenentwicklung und -aktivität.

Zwischen 7,4 ka BP und 6,8 ka BP kommt es nochmals zu besonders hohen Anstiegen der Mg- und Sr-Konzentrationen. Da sich diese mit niedriger werdenden Ba-Konzentrationen und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass die PCP hier durch einen Temperatursturz und dadurch bedingte Trockenheit verursacht wurde.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Bachelorarbeit unterstützt haben.

Zuallererst möchte ich mich bei meinen Betreuern Prof. Dr. Denis Scholz und Dr. Michael Weber für das Ermöglichen der Arbeit und den Einblick in die Arbeitsgruppe bedanken. Vielen Dank auch für die wertvollen Tipps bei der Interpretation der Daten, sowie für die zahlreichen Verbesserungsvorschläge der Arbeit.

Ein besonderes Dankeschön geht an Dr. Jennifer Klose, die mich von Anfang bis Ende unterstützt hat. Ob bei der Auswertung und Interpretation der Daten, der Einführung in Programme oder bei allgemeinen Rückfragen, hat sie sich jederzeit bereitwillig und geduldig gezeigt. Eine so intensive und zeitaufwendige Betreuung ist nicht selbstverständlich.

Vielen Dank dafür Jenny.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Dr. Dana Riechelmann und Viktoria Blumrich für die Hilfsbereitschaft und nützlichen Tipps, die sie geleistet haben.

Vielen Dank auch an die Hiwis Jana David und Julian Schwarz, die bei der Messung der Spurenelemente dabei waren und Fragen im Detail erklärt haben.

Zum Schluss möchte ich mich noch einmal bei der gesamten Arbeitsgruppe bedanken. Vielen Dank für die allgemeine Freundlichkeit und Hilfsbereitschaft, mit der mir begegnet wurde.

Literaturverzeichnis

Alley, R. B. (2000): The Younger Dryas cold interval as viewed from central Greenland. In **Quaternary Science Reviews**, pp. 213–226.

Alley, R. B.; Mayewski, P. A.; Sowers, T.; Stuiver, M.; Taylor, K. C.; Clark, P. U. (1997): Holocene climatic instability: A prominent, widespread event 8200 yr ago. In **Geology**, pp. 483–486.

Bakalowicz, M. (2012): Encyclopedia of Caves (Second Edition).

Barber, D. C.; Dyke, A.; Hillaire-Marcel, C.; Jennings, A. E.; Andrews, J. T.; Kerwin, M. W. et al. (1999): Forcing of the cold event of 8,200 years ago by catastrophic drainage of Laurentide lakes. In **Nature**, pp. 344–348.

Best, C. (2011): A challenge for climate models.

Björck, S. (1984): Bio- and chronostratigraphic significance of the Older Dryas Chronozone—on the basis of new radiocarbon dates. In **Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar**, pp. 81–91.

Boch, R.; Spötl, C.; Kramers, J. (2009): High-resolution isotope records of early Holocene rapid climate change from two coeval stalagmites of Katerloch Cave, Austria. In **Quaternary Science Reviews**, pp. 2527–2538.

Bottrell, S. H.; Atkinson, T. C. (1992): Tracer study of flow and storage in the unsaturated zone of a karstic limestone aquifer. In **Tracer hydrology**, pp. 207–211.

Breitenbach, S. et al.; Plessen, B.; Waltgenbach, S.; Tjallingii, R.; Leonhardt, J.; Jochum, K. P. et al. (2019): Holocene interaction of maritime and continental climate in Central Europe: New speleothem evidence from Central Germany. In **Global and Planetary Change**, pp. 144–161.

Buis, A. (2020): Milankovitch (orbital) cycles and their role in earth's climate. In **NASA Climate**, p. 8.

Fairbanks, R. G.; Mortlock, R. A.; Chiu, T.-C.; Cao, L.; Kaplan, A.; Guilderson, T. P. et al. (2005): Radiocarbon calibration curve spanning 0 to 50,000 years BP based on paired $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and ^{14}C dates on pristine corals. In **Quaternary Science Reviews**, pp. 1781–1796.

Fairchild, I. J.; Smith, C. L.; Baker, A.; Fuller, L.; Spötl, C.; Matthey, D. et al. (2006): Modification and preservation of environmental signals in speleothems. In **Earth-Science Reviews**, pp. 105–153.

- Fairchild, I. J.; Treble, P. C. (2009):** Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. In **Quaternary Science Reviews**, pp. 449–468.
- Fairchild und Baker (2012):** Speleothem Science.
- Ferranti, L.; Pace, B.; Valentini, A.; Montagna, P.; Pons-Branchu, E.; Tisnérat-Laborde, N.; Maschio, L. (2019):** Speleoseismological Constraints on Ground Shaking Threshold and Seismogenic Sources in the Pollino Range (Calabria, Southern Italy). In **JGR Solid Earth**, pp. 5192–5216.
- Fleitmann, D.; Burns, S. J.; Mudelsee, M.; Bradley, R. S.; Kramers, J.; Matter, A. (2006):** A Widespread Climatic Anomaly at Around 9.200 Years Before Present.
- Fohlmeister, J.; Schröder-Ritzrau, A.; Scholz, D.; Spötl, C.; Riechelmann, D. F. C.; Mudelsee, M. et al. (2012):** Bunker Cave stalagmites: an archive for central European Holocene climate variability. In **Clim. Past**, pp. 1751–1764.
- GeoSphere Austria:** Klimavergangenheit der letzten 20.000 Jahre.
- Grafenstein, U. von; Erlenkeuser, H.; Brauer, A.; Jouzel, J.; Johnsen, S. J. (1999):** A mid-European decadal isotope-climate record from 15,500 to 5000 years BP. In **Science**, pp. 1654–1657.
- Grafenstein, U. von; Erlenkeuser, H.; Müller, J.; Jouzel, J.; Johnsen, S. (1998):** The cold event 8200 years ago documented in oxygen isotope records of precipitation in Europe and Greenland. In **Climate dynamics**, pp. 73–81.
- Holland, H. D.; Kirsipu, T. V.; Huebner, J. S.; Oxburgh, U. M. (1964):** On some aspects of the chemical evolution of cave waters. In **The Journal of Geology**, pp. 36–67.
- Huybers, P. (2006):** Early Pleistocene glacial cycles and the integrated summer insolation forcing. In **Science**, pp. 508–511.
- Klose, J. (2024):** Quantitative multi-proxy climate reconstruction for MIS 3 in Central Europe based on precisely dated speleothems from Bleßberg Cave, Germany.
- Kobashi, T.; Severinghaus, J. P.; Barnola, J.-M. (2008):** 4 ± 1.5 C abrupt warming 11,270 yr ago identified from trapped air in Greenland ice. In **Earth and Planetary Science Letters**, pp. 397–407.
- Kottek, M.; Grieser, J.; Beck, C.; Rudolf, B.; Rubel, F. (2006):** World map of the Köppen-Geiger climate classification updated.
- Lachniet, M. S. (2009):** Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. In **Quaternary Science Reviews**, pp. 412–432.

- Lechleitner, F. A.; Breitenbach, S. F.; Cheng, H.; Plessen, B.; Rehfeld, K.; Goswami, B. et al. (2017):** Climatic and in-cave influences on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in a stalagmite from northeastern India through the last deglaciation. In **Quat. res.**, pp. 458–471.
- Lisiecki, L. E.; Raymo, M. E. (2005):** A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. In **Paleoceanography**.
- McDonald, J.; Drysdale, R.; Hill, D. (2004):** The 2002–2003 El Niño recorded in Australian cave drip waters: Implications for reconstructing rainfall histories using stalagmites. In **Geophysical Research Letters**.
- Mc Kinney, C. R.; McCREA, J. M.; EPSTEIN, S.; ALLEN, H. A.; UREY, H. C. (1950):** Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. In **The Review of scientific instruments**, pp. 724–730.
- Meija, J.; Coplen, T. B.; Berglund, M.; Brand, W. A.; Bièvre, P. de; Gröning, M. et al. (2016) a:** Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). In **Pure and Applied Chemistry**, pp. 265–291.
- Meija, J.; Coplen, T. B.; Berglund, M.; Brand, W. A.; Bièvre, P. de; Gröning, M. et al. (2016) b:** Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). In **Pure and Applied Chemistry**, pp. 293–306.
- 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. In **Chemical Geology**, pp. 265–277.
- North Greenland Ice Core Project members (2004):** High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. In **Nature**, pp. 147–151.
- Pearce, N. J. G.; Perkins, W. T.; Westgate, J. A.; Gorton, M. P.; Jackson, S. E.; Neal, C. R.; Chenery, S. P. (1997):** A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. In **Geostandards newsletter**, pp. 115–144.
- Reinig, F.; Wacker, L.; Jöris, O.; Oppenheimer, C.; Guidobaldi, G.; Nievergelt, D. et al. (2021):** Precise date for the Laacher See eruption synchronizes the Younger Dryas. In **Nature**, pp. 66–69.
- Scholz, D.; Hoffmann, D. (2008):** $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of fossil corals and speleothems. In **E&G Quaternary Science Journal**, pp. 52–76.
- Sinclair, D. J.; Banner, J. L.; Taylor, F. W.; Partin, J.; Jenson, J.; Mylroie, J. et al. (2012):** Magnesium and strontium systematics in tropical speleothems from the Western Pacific. In **Chemical Geology**, pp. 1–17.

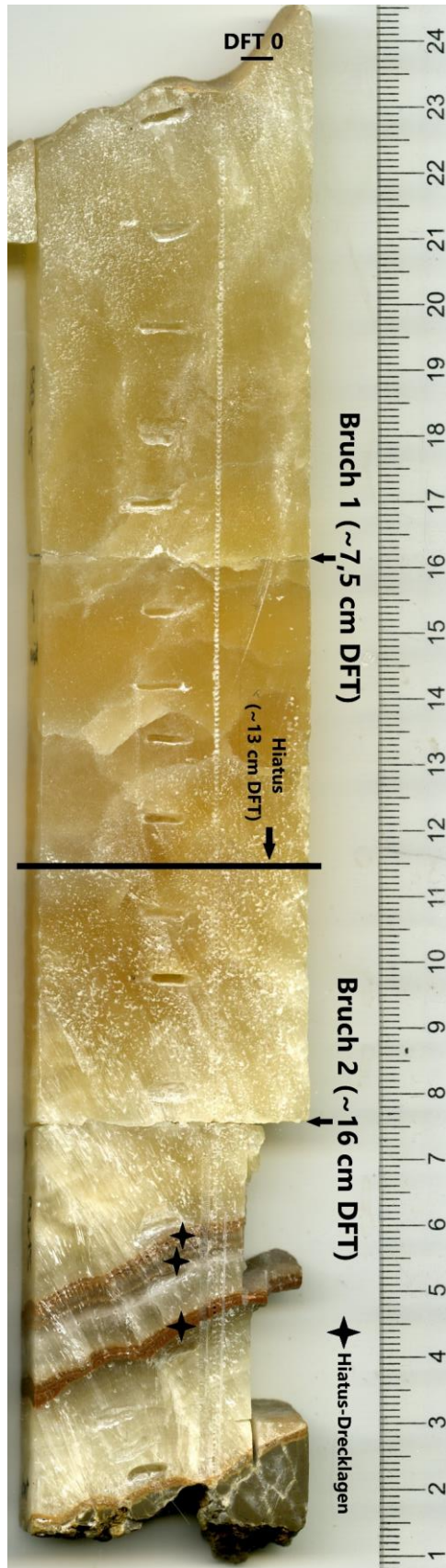
Stanford, J. D.; Rohling, E. J.; Bacon, S.; Roberts, A. P.; Grousset, F. E.; Bolshaw, M. (2011): A new concept for the paleoceanographic evolution of Heinrich event 1 in the North Atlantic. In **Quaternary Science Reviews**, pp. 1047–1066.

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

Wassenburg, J. A.; Riechelmann, S.; Schröder-Ritzrau, A.; Riechelmann, D. F. C.; Richter, D. K.; Immenhauser, A. et al. (2020): Calcite Mg and Sr partition coefficients in cave environments: Implications for interpreting prior calcite precipitation in speleothems. In **Geochimica et Cosmochimica Acta**, pp. 581–596.

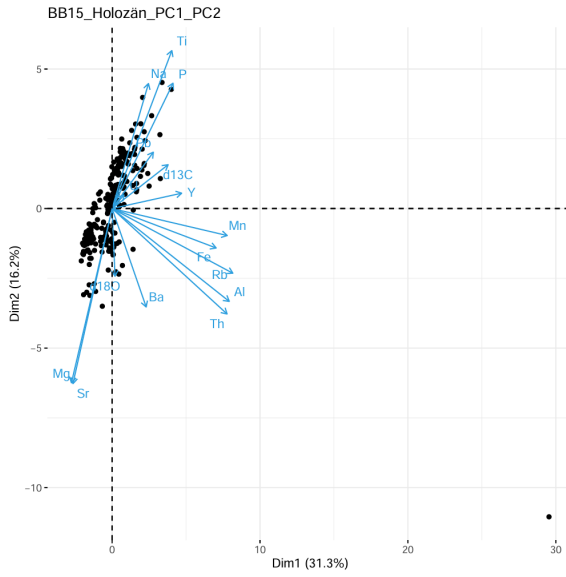
Willimas, P. W. (2008): The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: a review.

Anhang

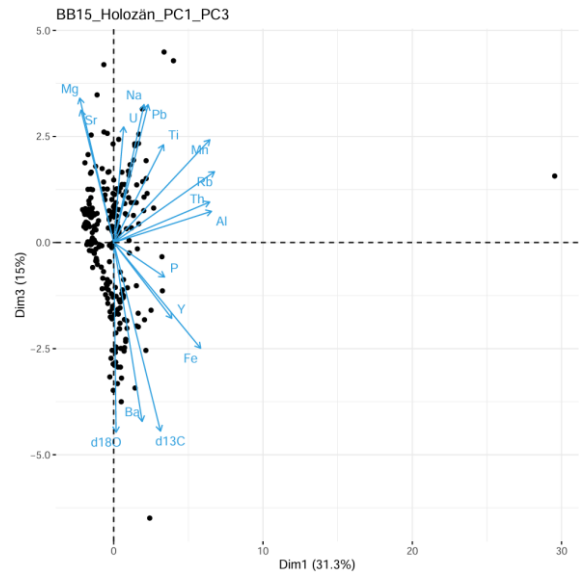


Anhang 1: BB-15 Probenscan (groß).

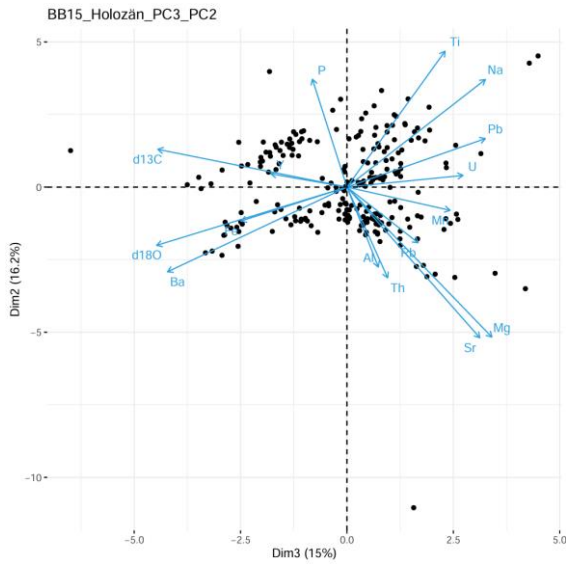
PCA-Holozän



Anhang 3: PCA-Auswertung Holozän;
Dimension 1/Dimension 2.

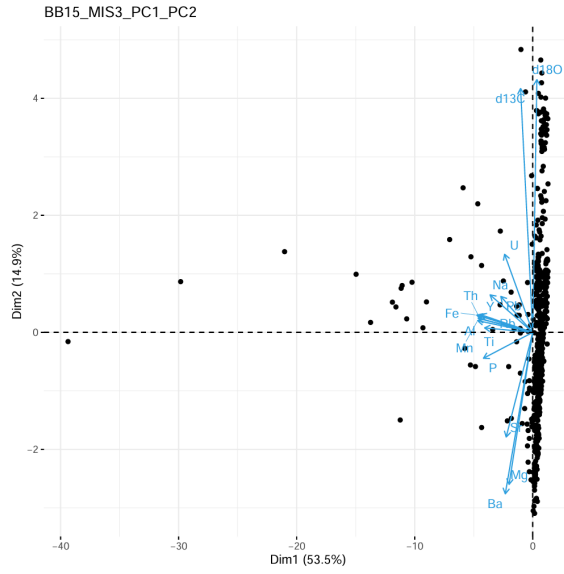


Anhang 2: PCA-Auswertung Holozän;
Dimension 1/Dimension 3.

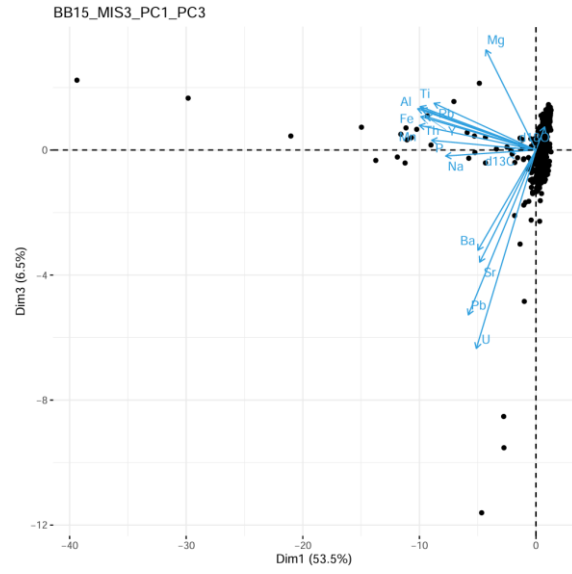


Anhang 4: PCA-Auswertung Holozän; Dimension 3/Dimension 2.

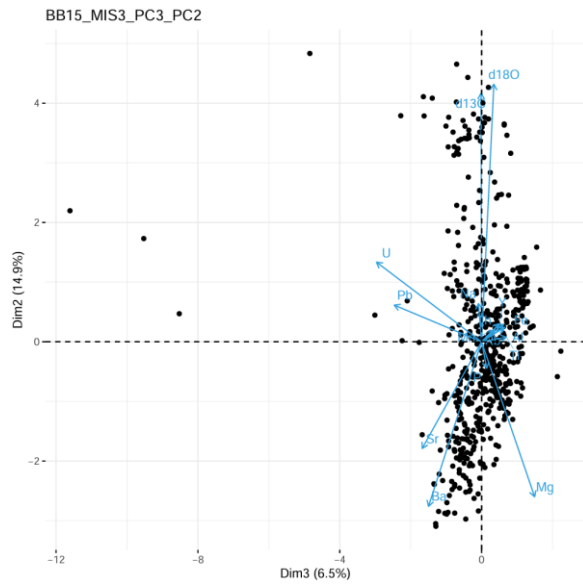
PCA-MIS-3



Anhang 6: PCA-Auswertung MIS-3;
Dimension 1/Dimension 2.

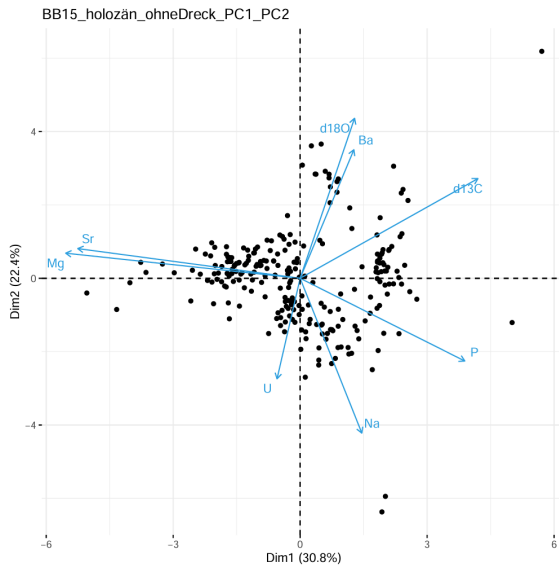


Anhang 5: PCA-Auswertung MIS-3;
Dimension 1/Dimension 3.

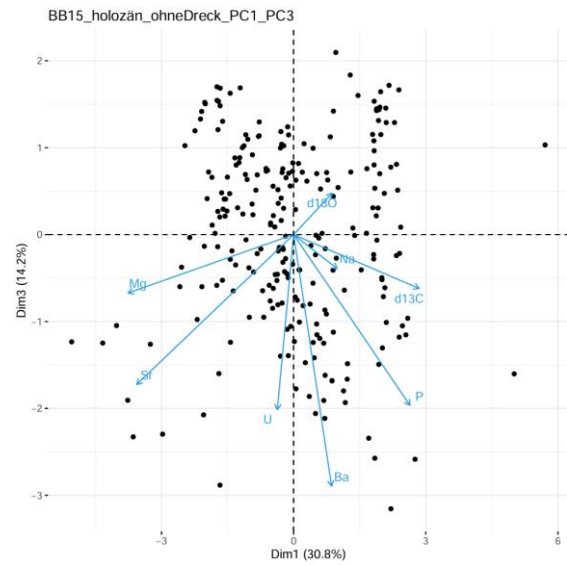


Anhang 7: PCA-Auswertung MIS-3;
Dimension 3/Dimension 2.

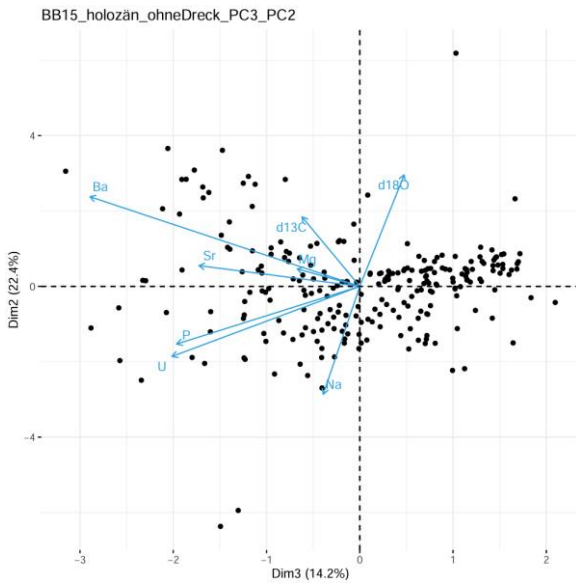
PCA-Holozän (ohne Detrituszeiger)



Anhang 9: PCA-Auswertung Holozän (ohne Detrituszeiger); Dimension 1/Dimension 2.



Anhang 8: PCA-Auswertung Holozän (ohne Detrituszeiger); Dimension 1/Dimension 3.



Anhang 10: PCA-Auswertung Holozän (ohne Detrituszeiger); Dimension 3/Dimension 2.