

Einordnung des Stalagmiten BT-1 aus dem Blauhöhle system in einen klimatischen Kontext

Anne Wackerbarth ⁽¹⁾, Augusto Mangini ⁽¹⁾, Christoph Spötl ⁽²⁾,
Wolfgang Ufrecht ⁽³⁾ und Daniel Schimpf ⁽⁴⁾

Zusammenfassung

Stalagmiten sind seit einigen Jahrzehnten ein wichtiges Werkzeug der Klimaforschung. Die isotopische Kohlenstoff- und Sauerstoffzusammensetzung ihrer Wachstumsstadien spiegelt die klimatischen Bedingungen ihrer Wachstumsphase wider. Außerdem lassen sich Stalagmiten ausgezeichnet mit Hilfe der Th/U-Methode datieren, wodurch die gewonnenen Erkenntnisse aus den Isotopenprofilen in einen zeitlichen Kontext gesetzt werden können. In diesem Artikel werden sowohl die Ergebnisse der Th/U-Datierung als auch die Zeitreihen der Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopenverhältnisse des Stalagmiten BT-1 aus der Blautopfhöhle (48° 24' N, 9° 47' O) aus der schwäbischen Alb vorgestellt. Wir ordnen die Isotopenzeitreihen in einen lokalen, klimatischen Zusammenhang ein und vergleichen die Zeitreihen der Sauerstoffisotope von BT-1 mit einer kombinierten Zeitreihe der Sauerstoffisotope von Stalagmiten aus der Spannagelhöhle in Österreich (47° 04' N, 11° 39' O).

1 Einleitung

Die Erforschung der Klimageschichte ist eines der wichtigsten Themen der Gegenwart. Da direkte instrumentelle Messungen von Klimadaten nur punktuell aus den vergangenen 250 Jahren verfügbar sind, muss der Mensch Archive benutzen, die klimatische Signale bis heute konserviert haben. Einige wichtige unter ihnen sind polares oder alpines Eis, Baumringe, Sedimente verschiedener Form und Höhlensinter (Speläotheme). Während der letzten Jahrzehnte wurden Stalagmiten aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften immer häufiger als Klimaarchiv genutzt.

Stalagmiten wachsen oftmals kontinuierlich über tausende von Jahren geschützt in Höhlen und lassen sich hervorragend mit der Th/U-Methode datieren. Sie speichern Informationen über die klimatischen Bedin-

gungen ihrer Wachstumsphase in der isotopischen Zusammensetzung von Sauerstoff und Kohlenstoff entlang ihrer Wachstumsachse. Die isotopische Zusammensetzung kann in einer Auflösung bis auf den Bruchteil eines Millimeters genau bestimmt werden. Jedoch ist die Interpretation in Bezug auf die klimatischen Ursachen schwierig, da das Signal von verschiedenen Parametern beeinflusst wird. Die dominierenden Faktoren sind Temperatur, Niederschlagsmenge und Vegetation. Diese entscheiden über die isotopische Zusammensetzung des Tropfwassers, das den Stalagmit speist, und bestimmen Mischungsvorgänge und Signalselektion. Darüber hinaus wirkt eine Vielzahl anderer Parameter auf die isotopische Zusammensetzung des Stalagmiten ein, die unter anderem ausführlich in LACHNIET (2009) und FAIRCHILD et al. (2006) beschrieben sind.

Anschriften der Verfasser: ⁽¹⁾ Dipl. Phys. ANNE WACKERBARTH (Korrespondenz), Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Institut für Umweltphysik, Im Neuenheimer Feld 229; 69120 Heidelberg, ⁽²⁾ Universität Innsbruck, ⁽³⁾ HHV Laichingen, ⁽⁴⁾ Universität Trier.

Anhand der Isotopenzeitreihe eines einzelnen Stalagmiten die Einflüsse der Parameter zu differenzieren und zu quantifizieren, stellt sich als komplex dar, jedoch lassen sich durch Vergleich und gemeinsame Interpretation von verschiedenen Stalagmiten aus unterschiedlichen Regionen großskalige Trends erkennen, wie beispielsweise die Temperaturschwankungen oder Änderung von Großwetterlagen, da diese Parameter für ein großes Einzugsgebiet vergleichbar sind.

In den letzten Jahrzehnten hat sich ein Netz von Isotopenzeitreihen aus unterschiedlichen Höhlen gebildet. Viele davon befinden sich in Europa, unter anderem in Norwegen (Soylegrottan - LAURITZEN & LUNDBERG 1999), Schweden (Korallgrottan – Sundqvist et al. 2009), Irland (Crag Cave - MCDERMOTT et al. 2001), Deutschland (Atta Höhle - NIGGEMANN et al. 2003; Hölloch - WURTH et al. 2004), Österreich (Spannagel Höhle - MANGINI et al. 2005, VOLLWEILER et al. 2006; Katerloch – BOCH et al., 2009), Frankreich (Grotte de Villars - GENTY et al. 2006; Grotte de Clamouse - MCDERMOTT et al. 1999), Italien (Grotta di Ernesto - FRISIA et al. 2003; Antro del Corchia - ZANCHETTA et al. 2007) und Spanien (Kaite Höhle - DOMINGUEZ-VILLAR et al. 2008).

Ziel der Entnahme des Stalagmiten BT-1 aus der Blauhöhle war ein hoch aufgelöstes Isotopensignal aus dem südlichen Teil Deutschlands zu erhalten, das Netz der Isotopenzeitreihen um einen Datensatz zu erweitern und das Isotopensignal mit anderen Stalagmiten zu vergleichen.

Das Isotopenverhältnis eines bestimmten Elements wird angegeben in der δ -Notation, die den Gehalt von einem selteneren zu dem häufigen Isotop eines Elements (^{18}O zu ^{16}O : Gleichung 1, ^{13}C zu ^{12}C : Gleichung 2) in einem bestimmten Material, relativ zu einem Standardwert beschreibt. Der Standard für das Verhältnis der Sauerstoffisotope in Wasser ist dabei Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) und für das Verhältnis von Sauerstoff- oder Kohlenstoffisotope in Kalzit Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB). Der Wert der δ -Notation ist sehr klein und wird daher in ‰ angegeben.

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{{}^{18}\text{R}_{\text{Probe}}}{{}^{18}\text{R}_{\text{Standard}}} - 1 \right) \quad [\text{Gl. 1}] \text{ mit}$$

$${}^{18}\text{R} = \left[\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right]$$

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{{}^{13}\text{R}_{\text{Probe}}}{{}^{13}\text{R}_{\text{Standard}}} - 1 \right) \quad [\text{Gl. 2}] \text{ mit}$$

$${}^{13}\text{R} = \left[\frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \right]$$

2 Der Stalagmit BT-1

Der Stalagmit BT-1 ist nach einer Karstquelle, dem Blautopf, benannt, beziehungsweise nach dem dazu gehörigen Blauhöhle-System. Der Wasserspiegel des Blautopfs liegt auf 530 mNN in der Schwäbischen Alb 16 km westlich von Ulm. Der natürliche Eingang der mindestens 2300 m langen Höhle liegt am tiefsten Punkt des Quelltopfs. Der Stalagmit selbst befand sich 1,2 km vom Eingang entfernt im Mittelschiff (siehe Abb. 1). Das Besondere an BT-1 ist, dass er sich zum Zeitpunkt der Entnahme an einer Stelle befand, die 3,9 m unterhalb des Wasserspiegels liegt (Abb. 2). Da Stalagmitenwachstum nicht unterhalb des Wasserspiegels stattfinden kann, muss der Stalagmit in einer Phase gewachsen sein, in der dieser Teil der Höhle noch nicht überflutet war. Der Zeitpunkt des Wachstumsstopps des Stalagmiten könnte daher Rückschlüsse auf den Zeitpunkt der letzten Flutung der Höhle erlauben. Es ist jedoch auch möglich, dass durch Veränderungen in der Bodenzone oder im Epikarst die Tropfwasserversorgung des Stalagmiten bereits vor der Höhlenflutung unterbrochen wurde und der Stalagmit schon früher aufgehört hat zu wachsen. Der Zeitpunkt des Wachstumsstopps stellt daher den frühestmöglichen Zeitpunkt der Höhlenüberflutung dar.

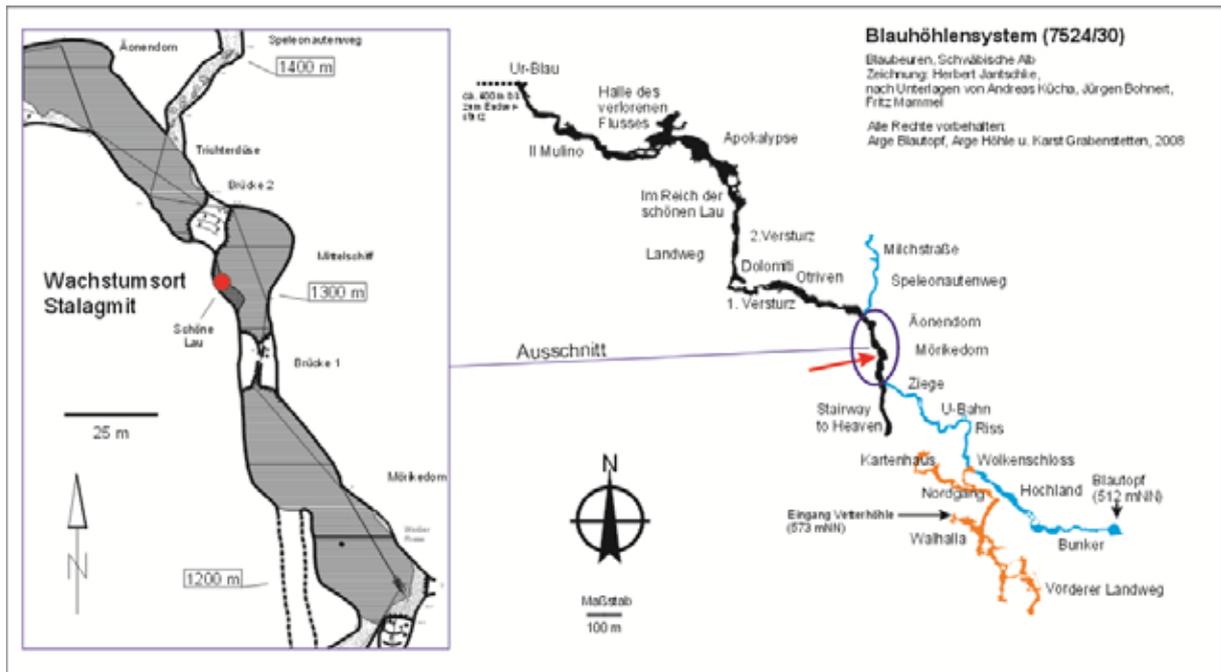


Abb. 1: Wachstumsort des Stalagmiten BT-1 im Blauhöhle system.



Abb. 2: BT-1 kurz vor der Entnahme im Mittelschiff am 24.06.2005. Aufn.: ANDREAS KÜCHA.

Der 86 cm lange Stalagmit wurde am 24.06.2005 von den Höhlentauchern der Arge Blautopf ANDREAS KÜCHA und JOCHEN MALMANN aus dem Blauhöhle system geborgen.

3 Methodik der Altersbestimmung

Zur Datierung wurde der Stalagmit an die Heidelberger Akademie der Wissenschaften übergeben. BT-1 wurde zersägt (Abb. 3) und 8 Proben zwischen 50 und 650 mm von

der Spitze an gemessen entlang der Wachstumsachse entnommen. Damit wurde mit Hilfe der Th/U-Methode am Thermionen-Massenspektrometer eine Datierung durchgeführt. Diese Methode zur Altersbestimmung basiert auf der Bestimmung von Aktivitätsverhältnissen der radioaktiven Elemente ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th (Gleichung 3) (SCHOLZ & HOFFMANN 2008; RICHARDS und DORALE 2003). Dabei macht man sich die Kenntnis der Zerfallsreihe und Halbwertszeiten zu nutze. Uran befindet sich in einem bestimmten Aktivitätsverhältnis von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ und wird aufgrund seiner Wasserlöslichkeit durch den Niederschlag gelöst, der in die Bodenzone eindringt, und gelangt zusammen mit dem Tropfwasser in die Höhle. Bei der Stalagmitenentstehung wird das Uran zusammen mit dem abgetrennten Kalzit im Stalagmiten eingebaut. Durch radioaktiven Zerfall entsteht Thorium. Dieses ist selbst nicht wasserlöslich und wird somit nicht durch das Niederschlagswasser in die Höhle transportiert. Bei der Datierung wird daher vorausgesetzt, dass die Thorium-Konzentration zum Zeitpunkt der Kalzitausfällung gleich Null ist. Die gemessenen Aktivitätsverhältnisse von ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th geben also Aufschluss über den Zeitpunkt der Ablagerung der betreffenden Kalzitschicht. IVANOVICH & HAR-

MON (1992) beschreiben die zeitliche Entwicklung der Aktivitätsverhältnisse von ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th mit deren Hilfe das Alter bestimmt werden kann (Gleichung 3, Aktivitäts-

ten werden durch eckige Klammern angegeben).



Abb. 3: BT-1 in zwei Hälften entlang der Wachstumsachse zersägt. Die Spitze des Stalagmiten ist rechts.

$$\left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right] = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]} + \left(1 - \frac{1}{\left[\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]} \right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left(1 - e^{-[\lambda_{230} - \lambda_{234}]t} \right) \quad [\text{Gl. 3}]$$

Thorium kann jedoch auch an Partikel haftend (d.h. detritisch an Ton) im Tropfwasser vorhanden sein. Der ^{230}Th -Gehalt ist dann nicht allein auf radioaktiven Zerfall zurückzuführen und man errechnet zu hohe Alter. Indikator dieses Effekts ist der ^{232}Th -Gehalt. Dieses Isotop entsteht nicht in der Uran-Zerfallsreihe und ist daher ein Indiz für detritisches Thorium. Da mit

dem Detritus nicht nur Thorium partikulär eingeschwemmt wird, sondern auch Uran muss man abhängig vom ^{232}Th -Gehalt die jeweiligen Aktivitäten korrigieren. Dabei wird von den gemessenen Aktivitäten die zusätzliche Aktivität, die durch die detritische Kontamination verursacht wird, abgezogen (Gleichung 4).

$$\text{Aktivität}_{\text{korrigiert}} = \text{Aktivität}_{\text{unkorrigiert}} - \text{Aktivität}_{\text{detritus}} \quad [\text{Gl. 4}]$$

Damit wird wie im Folgenden das korrigierte Alter bestimmt. Es gilt, dass durch das hohe Alter des Gesteins im Boden die Aktivitäten der Isotope im radioaktiven Gleichgewicht sind (Gleichung 5).

$$\left[^{238}\text{U}_{\text{det}} \right] = \left[^{234}\text{U}_{\text{det}} \right] = \left[^{230}\text{Th}_{\text{det}} \right] \quad [\text{Gl. 5}]$$

Daher genügt es die Aktivität von ^{238}U zu berechnen, um die Aktivität aller Isotope zu bestimmen. Die Aktivität von ^{238}U ist am

leichtesten zu bestimmen, da man das mittlere Mengenverhältnis in der Erdkruste von ^{232}Th zu ^{238}U kennt. Aus diesem Verhältnis ($C(^{238}\text{U})/C(^{232}\text{Th})=3,8$ (WEDEPOHL 1995, HAACK 1982)) und der gemessenen ^{232}Th -Konzentration kann man die detritische Konzentration von ^{238}U bestimmen (Gleichung 6).

$$\frac{C(^{232}\text{Th}_{\text{gem}})}{C(^{238}\text{U}_{\text{det}})} = \frac{C(^{232}\text{Th}_{\text{det}})}{C(^{238}\text{U}_{\text{det}})} = 3,8 \quad [\text{Gl. 6}]$$

Daraus ergibt sich die Aktivität von detritischem ^{238}U (Gleichung 7).

$$\left[^{238}\text{U}_{\text{det}} \right] = C(^{238}\text{U}_{\text{det}}) \cdot 0,0074 \text{ [Gl. 7].}$$

0,0074 entspricht der ^{238}U -Aktivität pro Nanogramm in Gestein.

Das Mengenverhältnis von 3,8 kann jedoch abhängig von der Gesteinsart schwanken (HAACK 1982, TUREKIAN & WEDEPOHL 1961). Selbst wenn die Art des Gesteins bekannt ist, ist das richtige Mengenverhältnis von ^{232}Th zu ^{238}U schwer abzuschätzen, da der Boden über der Höhle nicht nur aus einer reinen Gesteinsart, sondern aus Erde und verschiedenen Gesteinsarten besteht. Dennoch ist 3,8 meist eine gute Annahme für den Mittelwert (RICHARDS & DORALE 2003). BT-1 ist jedoch ein Sonderfall, da der Stalagmit einen sehr hohen ^{232}Th -Gehalt vor allem bei hohen Altern aufweist. Daher muss das Mengenverhältnis von ^{232}Th zu ^{238}U auf anderem Wege bestimmt werden. Dazu wurde für alle Datierungspunkte (Tabelle 1) aus dem gemessenen Alter mit verschiedenen $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Mengenverhältnissen ein korrigiertes Alter bestimmt und für jeden Datenpunkt ΔAlter (gemessenes Alter abzüglich korrigiertes Alter) über den jeweiligen ^{232}Th -Gehalt aufgetragen. Durch den linearen Fit der Daten erhält man Aufschluss über den optimalen Wert des Mengenverhältnisses von ^{232}Th zu ^{238}U . Der zur Korrektur der Alter am besten geeignete Wert muss in einen Y-Achsenabschnitt von 0 resultieren, da das gemessene gleich dem korrigierten Alter sein muss, wenn kein ^{232}Th vorhanden ist. Dies ist unter der Annahme, dass das $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis den Wert 13 annimmt, am besten gewährleistet (Abb. 4). Hier ergibt sich ein Y-Achsenabschnitt von $-0,005 \pm 0,008 \text{ ka/ng/g}$ (Abb. 4, schwarze Kurve). Da jedoch die große Dichte von Wertepaaren bei kleinen Werten bedingt, dass der Fit für verschiedene Alterskorrekturfaktoren zu ähnlich guten Ergebnissen führt, wurde zusätzlich ein Fit erstellt, der nur zwei Datenpunkte mit dem höchsten ^{232}Th -Gehalt einbezieht und Datenpunkte mit niedrigem ^{232}Th -Gehalt vernachlässigt (Abb. 4, rote Linie). Man sieht auch hier, dass eine Alterskorrektur mit einem $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis von 13 zu einem Y-Achsenabschnitt nahe 0 führt (Y-

Achsenabschnitt = $0,049 \pm 0,003 \text{ ka/ng/g}$). Daher werden die gemessenen Alter mit diesem Mengenverhältnis korrigiert.

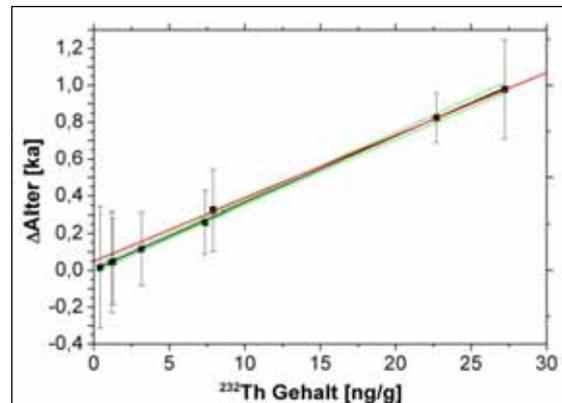


Abb. 4: Fit zur Bestimmung des geeigneten Mengenverhältnisses von ^{232}Th zu ^{238}U von BT-1. Aufgetragen sind die Differenz aus gemessenem und korrigiertem Alter gegen den ^{232}Th -Gehalt der Messpunkte von BT-1. Rote Linie: Fit der drei Messpunkte mit dem höchsten ^{232}Th -Gehalt ($R^2=0,992$), rote Quadrate: Messpunkte mit dem höchsten ^{232}Th -Gehalt, schwarze Linie: Fit aller Messpunkte ($R^2=0,996$), grüne Linien: 95% Konfidenzbereich, schwarze Quadrate: Datierungsmesspunkte.

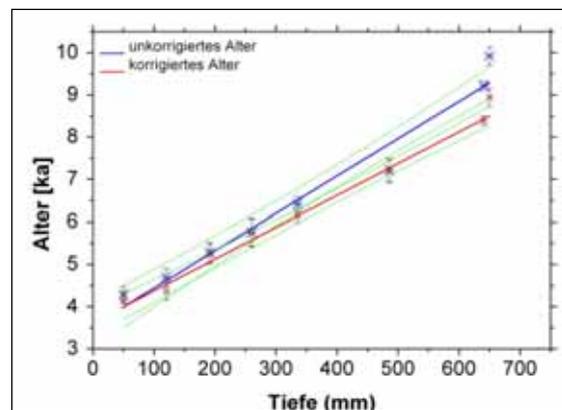


Abb. 5: Alter-Tiefe-Korrelation für die gemessenen und korrigierten Alter. Das Alter ist angegeben in Einheiten von 1000 Jahren vor 2004. Die Tiefe wird von der Spitze des Stalagmiten aus gemessen.

Aus den Datenpunkten (Tabelle 1) wurde ein Altersmodell für BT-1 erstellt. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen Alter und Tiefe und kann vereinfachend linear angenähert werden (Abb. 5). Man sieht, dass durch die Korrektur mit ^{232}Th die gemessenen Alter zu jüngeren Altern verschoben werden. Aus den korrigierten Al-

tern ergibt sich eine mittlere Wachstumsrate für BT-1 von 13,3 µm/Jahr bzw. 13,3 cm pro Jahrtausend.

Aus dem Fit der Daten lässt sich nun auch der Zeitpunkt des Wachstumsstopps rekon-

struieren, welcher der letzten Höhlenüberflutung entsprechen könnte. Dieser wird, wie in Abb. 5 erkennbar, auf frühestens 3,6 ka (kilo annos = 1000 Jahre) bestimmt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Th/U-Messung. Die Tiefe bezieht sich auf die Spitze des Stalagmiten; das Alter ist angegeben bezüglich des Jahres 2004 A.D. Abkürzungen: mm = Millimeter, ng = Nanogramm, fg = Femtogramm, pg = Pikogramm, ka: kilo annos, entspr. 1000 Jahre.

Tiefe (mm)	Fehler (mm)	²³⁴ U (pg/g)	Fehler (pg/g)	²³⁸ U (ng/g)	Fehler (ng/g)	²³⁰ Th (fg/g)	Fehler (fg/g)	²³² Th (ng/g)	Fehler (ng/g)	Alter, unkorrr. (ka)	Fehler (ka)	Alter korrr. (ka)
50,0	2,0	12,29	0,04	82,64	0,17	143,85	6,33	3,15	0,03	4,280	0,20	4,165
120,0	2,0	10,98	0,03	73,85	0,07	140,72	6,27	7,90	0,05	4,696	0,21	4,372
191,5	2,0	12,11	0,03	80,78	0,08	174,54	7,53	1,27	0,01	5,290	0,23	5,243
260,0	2,0	13,37	0,08	89,38	0,18	209,41	11,52	0,42	0,01	5,759	0,33	5,745
335,5	2,0	12,73	0,05	84,77	0,08	221,88	5,64	7,36	0,03	6,422	0,17	6,163
485,5	2,0	12,20	0,03	78,71	0,08	238,61	8,74	1,19	0,01	7,229	0,27	7,186
640,0	2,0	12,34	0,03	79,84	0,08	305,53	3,49	22,69	0,08	9,215	0,11	8,392
650,0	2,0	12,45	0,04	81,00	0,08	330,99	6,84	27,23	0,16	9,921	0,22	8,943

4 Isotopensignale $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$

Die Isotopenprofile von BT-1 bestehen aus 385 Proben entlang der Wachstumsachse, die an der Universität Innsbruck gemessen wurden (Methodik siehe SPÖTL & VENNE-MANN, 2003). Das $\delta^{18}\text{O}$ -Profil umfasst Werte zwischen -7,2 ‰ und -8,6 ‰, das $\delta^{13}\text{C}$ -Profil zwischen -7,9 ‰ und -10,5 ‰.

Mit Hilfe der Alter-Tiefe-Relation kann man die jeweils gemessenen Isotopenwerte einem Alter zuordnen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6 und 7 zu sehen.

4.1 Das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal

Das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal eines Stalagmiten wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Besonders wichtige Rollen spielen Vegetationstyp und -dichte oberhalb der Höhle.

Die Bodenluft steht in ständigem Austausch mit der Atmosphäre. Ohne Vegetation würde die Luft der Bodenporen die gleiche isotopische Signatur wie die Atmosphäre aufweisen, vorindustriell $\delta^{13}\text{C} = -6$ ‰ (CERLING 1984). Die Kohlenstoffisotopie der Bodenluft bildet sich durch Equilibrierung zwischen Bodenluft und eindringendem Re-

genwasser im Tropfwasser und damit am Stalagmiten ab. Durch die Anwesenheit von Pflanzen und der damit verbundenen Wurzelatmung ist der $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt des Bodens zu kleineren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten verschoben. Das ist damit zu begründen, dass die Pflanzen die atmosphärische Luft aufnehmen und während der Photosynthese ihr Isotopensignal verändern. Dabei findet eine Isotopenfraktionierung statt. Unter Fraktionierung versteht man die Verschiebung von Isotopenverhältnissen durch physikalische oder chemische Reaktionen. Ursache dafür sind die leicht unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften von Isotopen eines Elements oder Isotopen in Molekülen. Im Falle der Photosynthese hat die Fraktionierung einen Wert von -17 ‰. In der Wurzelatmung entstandenes CO_2 hat daher eine Isotopensignatur von -23 ‰. Je stärker der Bewuchs oberhalb der Höhle (je stärker die Produktionsrate des isotopisch leichteren CO_2 von Pflanzen) desto weiter verschiebt sich der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Bodenluft zum Respirations- CO_2 -Wert der Pflanzen. Das sukzessive Absinken des $\delta^{13}\text{C}$ -Signals von BT-1 zur Gegenwart hin könnte auf ein Zunehmen der Vegetationsdichte im Einzugsgebiet schließen lassen. Der rapide Abfall zwischen 9 ka bis 8,5 ka kann dabei

noch auf den Übergang von der kühleren Klimaphase, dem Pleistozän, in das Holozän zurückzuführen sein. Dieser Klimaübergang geschah vor 11,7 ka. Aber es ist zu bedenken, dass die Vegetation einige Zeit benötigt, bis sie sich anpasst. Es ist je-

doch auch möglich, dass sich in diesem signifikanten Abfall Veränderungen der Verweilzeit des Niederschlagswassers im Boden widerspiegeln.

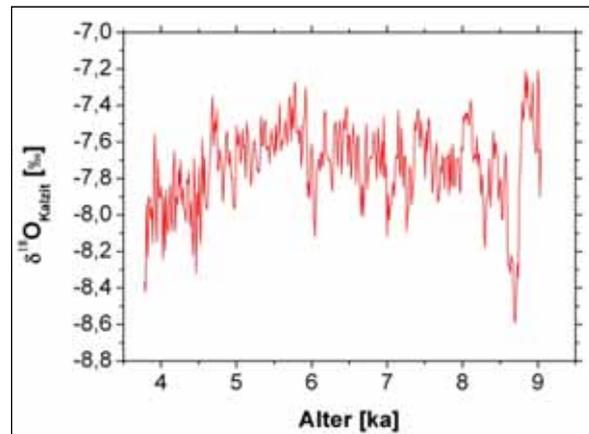
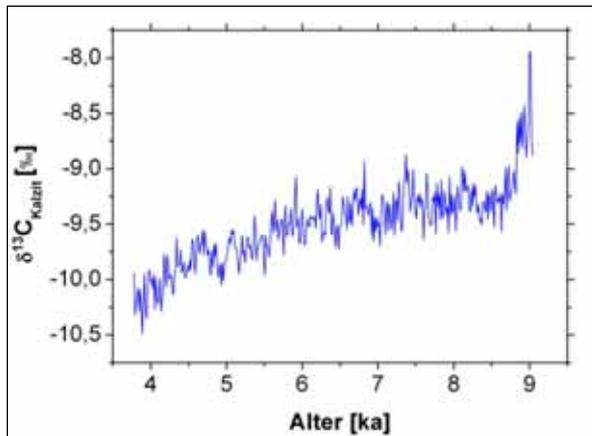


Abb. 6 (links): Das Kohlenstoff-Isotopenverhältnis gemessen entlang der Wachstumsachse von BT-1

Abb. 7 (rechts): Das Sauerstoff-Isotopenverhältnis gemessen entlang der Wachstumsachse von BT-1

Dabei treten zwei Effekte auf, die das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Stalagmiten beeinflussen: 1) der Isotopenaustausch zwischen Bodenwasser und dem Kalkstein und 2) die sogenannte „Prior Calcite Precipitation“ (PCP), die Ausfällung von Kalzit in luftgefüllten Hohlräumen im Epikarst vor Eintritt des Tropfwassers in den Hohlraum, in dem die betreffenden Sinter untersucht wurden.

Der erste Effekt, der Isotopenaustausch zwischen Wasser und Kalkstein der Bodenschicht, findet über eine längere Zeitspanne statt, wenn sich die Verweilzeit des Niederschlagswassers im Boden erhöht. Im Fall der Blautopfhöhle besteht das Gestein über der Höhle hauptsächlich aus Bankmassenkalk und Dolomit. Der Wechsel der Gesteinsarten findet teilweise innerhalb eines Meters statt. FRITZ (1966) und HERZOG (1996) haben die isotopische Zusammensetzung der Muttergesteine für die mittlere Schwäbische Alb beziehungsweise die Laichinger Tiefenhöhle untersucht. Der aus dem Oberjura stammende Bank- bzw. Massenkalk der Region weist ein Kohlenstoffisotopenverhältnis von $\delta^{13}\text{C} = -1,1 \text{ ‰}$ bis $\delta^{13}\text{C} = +2,5 \text{ ‰}$, Dolomit zwischen $\delta^{13}\text{C} = +1,8$

‰ bis $\delta^{13}\text{C} = +3,3 \text{ ‰}$ auf (FRITZ 1966). Je länger der Isotopenaustausch mit diesem Gestein stattfindet, desto stärker reichert sich die Lösung mit dem schweren ^{13}C an. Dies würde sich in einem höheren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Stalagmiten abbilden. Daher könnte der Verlauf des $\delta^{13}\text{C}$ -Signals von BT-1 dafür sprechen, dass sich von älteren zu jüngeren Altern die Verweilzeit im Boden verkürzt hat, was auf eine ansteigende Niederschlagsmenge hindeuten könnte.

Der zweite genannte Effekt, PCP, reagiert ebenso sensitiv auf die Niederschlagsmenge und die damit verbundene Verweilzeit im Boden. Kalzit fällt innerhalb einer Höhle durch das Ausgasen von CO_2 aufgrund des niedrigen CO_2 -Partialdrucks ($p\text{CO}_2$) im Vergleich zur Bodenatmosphäre aus. Unter PCP versteht man das Ausfällen von Kalzit innerhalb des Epikarsts. Dies kann durch luftgefüllte Hohlräume, Poren oder trockenen Boden verursacht werden, da dort CO_2 ausgasen kann, und tritt verstärkt auf, wenn die Verweilzeit der Lösung im (Epi)Karst lang ist. Durch das bevorzugte Ausgasen von leichten Isotopen wird die Lösung schwerer. Zwar fällt gleichzeitig Kalzit aus,

wobei hier bevorzugt isotopisch schwerere Moleküle ausfallen, jedoch überwiegt betragsmäßig die Fraktionierung der Ausgasung, so dass die Lösung im Mittel isotopisch angereichert wird (MOOK 2006). Daher würde der Effekt der PCP ebenso dafür sprechen, dass bei jüngeren Altern die Verweilzeit kürzer oder die Niederschlagsmenge höher ist. Ein Übergang von trockenerem zu feuchterem Klima könnte umgekehrt in eine größere Vegetationsdichte resultieren. Zusammen genommen deuten also die drei genannten Prozesse (Vegetationsdichte, Isotopenaustausch und PCP) darauf hin, dass von 9 ka bis 3,6 ka eine Entwicklung zu einem feuchteren Klima stattgefunden hat.

4.2 Das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal

Das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal eines Stalagmiten wird beeinflusst von Prozessen im Niederschlag, in der Bodenzone und in der Höhle. Zu den Prozessen im Niederschlag gehören die Abhängigkeit des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes im Niederschlag von der Lufttemperatur, von der Niederschlagsmenge, von der Höhe über NN, von der Entfernung zwischen Höhle und Meer und von der Quelle des Niederschlags (LACHNIET 2009; MOOK 2006).

Ein wichtiger Prozess im Boden ist der Verlust von Niederschlagswasser durch Evapotranspiration. Darunter versteht man den Wasserverlust, der durch Verdunstung (Evaporation) und die Wasseraufnahme durch Pflanzen (Transpiration) verursacht wird (HÄCKEL 1999). Dabei ist entscheidend, dass diese Prozesse nicht nur die Menge des als Tropfwasser zur Verfügung

stehenden Niederschlagswassers ändern, sondern auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur.

Während die Transpiration die isotopische Zusammensetzung des Bodenwassers nicht verändert, werden bei der Evaporation bevorzugt die leichten Wassermoleküle aus der flüssigen Phase entfernt werden (MOOK 2006), wodurch sich das Bodenwasser isotopisch anreichert. Es wirkt sich also auf die isotopische Zusammensetzung entscheidend aus, ob Niederschlagswasser vorrangig verdunstet oder von Pflanzen aufgenommen wird.

Ein anderer Prozess im Epikarst ist die PCP, analog zu dem Effekt für den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Ebenso wie in Bezug auf die Kohlenstoffisotope wird die Bodenwasserlösung isotopisch schwerer in Bezug auf die Sauerstoffisotope, wenn Kalzit innerhalb von Hohlräumen im Epikarst ausfällt. Damit ist auch das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von der Verweilzeit des Tropfwassers im Epikarst beeinflusst, jedoch ist die Änderung der isotopischen Sauerstoffzusammensetzung nicht so groß wie die des Kohlenstoffs. Der Effekt der PCP ist daher im $\delta^{13}\text{C}$ -Wert deutlicher sichtbar als im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (MOOK 2006).

Zu den Prozessen in der Höhle gehört vor allem die Fraktionierung zwischen Tropfwasser und dem Kalzit des Stalagmiten durch die CO_2 -Ausgasung und Kalzitausfällung. Im Gleichgewicht (reversible Gleichgewichtsreaktion) ist die Fraktionierung im Falle der Kalzitausfällung rein temperaturabhängig (O'NEIL et al. 1969; KIM & O'NEIL 1997; HAYS & GROSSMANN 1991) (Gleichung 8, die Temperatur, T , ist angegeben in K).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}(\delta^{18}\text{O}_{\text{dripwater}}, T) = \frac{(\delta^{18}\text{O}_{\text{dripwater}} + 1000)}{1,03086} \exp(18,03/T - 32,42/1000) - 1000 \quad [\text{Gl.8}]$$

Außerhalb des Gleichgewichts nehmen noch andere Parameter wie die Tropfrate Einfluss auf die Isotopie des Stalagmiten (DREYBRODT 2008; SCHOLZ et al. 2009, MÜHLINGHAUS et al., eingereicht). Diese Art der Fraktionierung resultiert in einer stärkeren Verschiebung der Isotopenverhältnisse zwischen Tropfwasser und Kalzit als bei der Gleichgewichtsfractionierung.

Die Art der Fraktionierung lässt sich abschätzen, indem man die Werte des Tropfwassers und die des Stalagmits vergleicht. Der Mittelwert des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals des Kalzits von BT-1 liegt bei $\delta^{18}\text{O}_{\text{mean}} = -7,9 \text{‰}$. Durch die Gleichung von O'NEIL (1969) (Gleichung 8), ergibt sich daraus mit der mittleren Temperatur von $T=8,1^\circ\text{C}$ aus Ulm (DEUTSCHER WETTERDIENST) ein Wert, den das

Tropfwasser im Gleichgewichtsfall haben müsste, von $\delta^{18}\text{O}_{\text{Tropfwasser}} = -9,2 \text{ ‰}$. Mit der mittleren Jahrestemperatur aus Stuttgart (IAEA/WMO 2006) von $T=9,7^\circ\text{C}$ ergibt sich $\delta^{18}\text{O}_{\text{Tropfwasser}} = -8,9 \text{ ‰}$.

Wenn man davon ausgeht, dass sich über das Holozän der Mittelwert des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes im Tropfwassers nur unwesentlich verändert hat, müsste sich dieser Wert aus den $\delta^{18}\text{O}$ Daten, die man aktuell im Mittel im Niederschlag misst, errechnen lassen. Dies kann man mit Hilfe der GNIP-Datenbank (IAEA/WMO 2006) überprüfen. Hier sind Datensätze gesammelt, die verschiedene Isotope des Niederschlags, sowie Niederschlagsmengen und Temperaturen enthalten. Die der Blauhöhle nächste Messstation der GNIP-Datenbank ist in Stuttgart.

Das mit der Niederschlagsmenge gewichtete Jahresmittel des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes des Niederschlags beträgt $-6,1 \text{ ‰}$. Dies ist jedoch nicht der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des hypothetischen Tropfwasserjahresmittels. Dazu müssen die im Niederschlag gefundenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit der Menge desjenigen Wassers gewichtet werden, das vom Niederschlag nach Abzug des Verlustes aufgrund von Evapotranspiration übrig bleibt (WACKERBARTH et al., eingereicht). Während die Monate November bis März im Mittel 31 % zum Jahresniederschlag beitragen und die restlichen Monate 69 % ausmachen (Anteile bestimmt aus Niederschlagswerten aus Ulm (DEUTSCHER WETTERDIENST)), werden die Anteile an der Tropfwassermenge durch die Evapotranspiration verändert. Diese hat vor allem in wärmeren Monaten einen hohen Einfluss, da dort durch die höhere Temperatur mehr verdunstet und auch die Vegetation einen erhöhten Flüssigkeitsbedarf hat. Daher besteht die Menge des Wassers, das innerhalb eines Jahres als Tropfwasser zur Verfügung stehen kann, zu 58 % aus Niederschlag der Monate November bis März und zu 42 % aus Niederschlagswasser der restlichen Monate (berechnet nach der Formel für die Evapotranspiration von HAUDE (1954, 1955). Innerhalb des Prozesses der Evapotranspiration nimmt wie oben beschrieben ebenfalls das Verhältnis von Evaporation zu Transpiration in den einzelnen Monaten Einfluss. Die Vegetation oberhalb der Höhle bestand vermutlich während des Holozäns aus Wald (Laub- und Nadelwald) vergleichbar mit dem heutigen Be-

wuchs. Der Hauptanteil des Wassers, welches durch Evapotranspiration verloren geht, wird daher in der Wachstumsphase von Bäumen aufgenommen anstatt zu verdunsten. Im Winter hingegen ist die Pflanzenaktivität gering und der Hauptanteil des rezyklierten Wassers verdunstet. TANG und FENG (2001) beschreiben dies anhand einer Studie über die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopie von Wasser in Zweigen, die zeigt, dass Zweigwasser vorrangig aus Niederschlägen von Frühjahr, Sommer und Herbst besteht. Unter der Annahme, dass im Winter 70 % des Wassers verdunstet, das insgesamt durch Evapotranspiration verloren geht, und 30 % von Pflanzen aufgenommen wird, wohingegen im Frühjahr, Sommer und Herbst lediglich 20 % verdunsten und 80 % von Pflanzen aufgenommen werden, errechnet sich ein Jahresmittelwert des Tropfwassers von $\delta^{18}\text{O} = -8,9 \text{ ‰}$.

Dies stimmt mit der aus der Isotopie des Kalzits errechneten Isotopie des Tropfwassers von $\delta^{18}\text{O}_{\text{Tropfwasser}} = -9 \text{ ‰}$ gut überein und legt die Vermutung nah, dass der Stalagmit im isotopischen Gleichgewicht gewachsen ist.

Bei der Interpretation des Verlaufs des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals kann man zwischen langskaligen Trends und kurzskaligeren Variationen des Signals unterscheiden. Bei langskaligen Trends kann es sich zum Beispiel um eine Veränderung der Verweilzeit des Wassers im Boden handeln, um geologische Umschichtungen über der Höhle, wodurch sich die Flusswege des Bodengewässers ändern, oder um Veränderungen in der Menge und Dauer der Kalzitausfällung, die im Epikarst (PCP) und an der Höhlendecke (Stalaktit-Bildung) stattfinden, wodurch das Tropfwasser isotopisch verändert wird (FAIRCHILD et al. 2006).

Die Ableitung einer Temperatur vom $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von BT-1 ist komplex und soll hier nicht direkt durchgeführt werden. Stattdessen wird der Vergleich mit COMNISPA ($\delta^{18}\text{O}$ -Signal: Abb. 8) herangezogen. Bei COMNISPA handelt es sich um eine $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve, welche aus drei verschiedenen Stalagmiten der Spannagelhöhle (Zillertaler Alpen, Tirol, $47^\circ 04' \text{ N}$, $11^\circ 39' \text{ O}$) zusammengesetzt wurde (VOLLWEILER et al. 2006). Die beiden Lokationen sind rund 200 km voneinander entfernt und man erwartet ähnliche Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale.

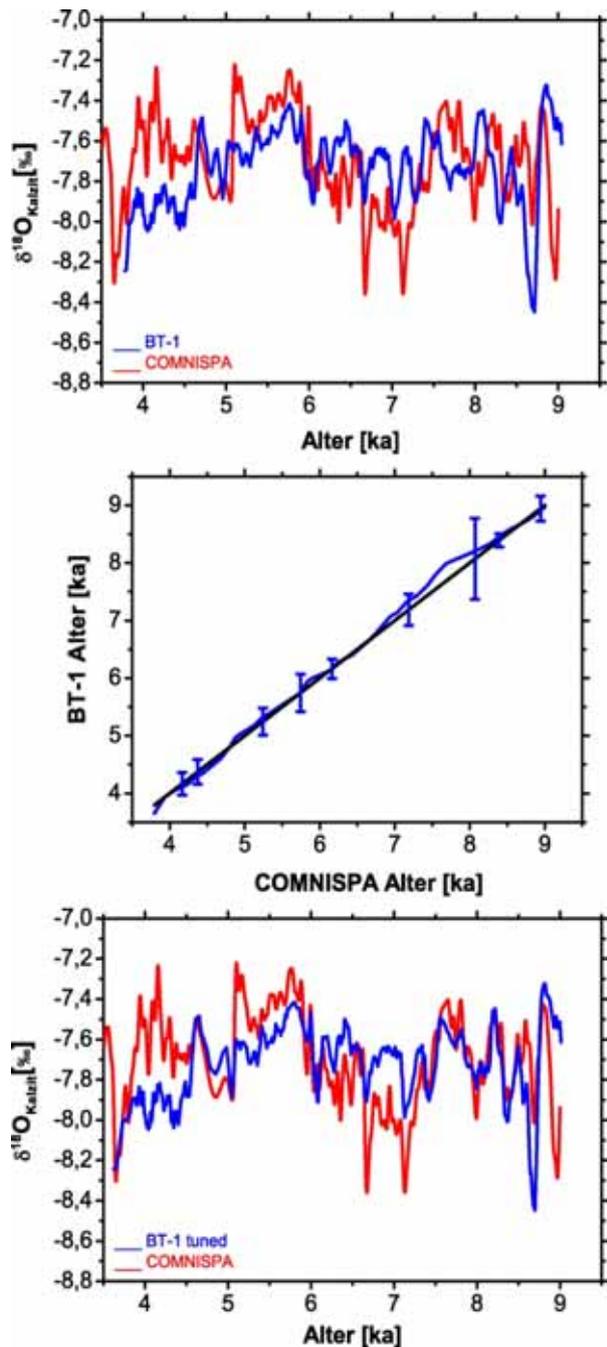


Abb. 8: Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von BT-1 (blau) und COMNISPA (rot). Obere Grafik: $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihen von BT-1 (Gleitender Durchschnitt über 5 Punkte) und COMNISPA. Mittlere Grafik: Abweichung der gemessenen und linear interpolierten Alter von den Altern, die für das an COMNISPA angepassten Altersmodell verwendet werden. Untere Grafik: $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihen von BT-1 (Gleitender Durchschnitt über 5 Punkte) und COMNISPA mit einem im Rahmen der Altersfehler angepassten Altersmodell für BT-1. Alle Alter sind angegeben in Einheiten von 1000 Jahren vor dem Jahr 2004 A.D.

Es existiert ebenso eine $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihe eines Stalagmiten aus der Hinteren Kohlhaldehöhle aus der Schwäbischen Alb (NORDHOFF 2005), jedoch bietet der Vergleich mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihe der geographisch weiter entfernten Spannagelhöhle die Vorteile, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihe des COMNISPA sehr gut datiert ist, ihre Sauerstoffisotopenverhältnisse hoch aufgelöst gemessen wurden und eine Temperatur-Eichung der $\delta^{18}\text{O}$ Werte existiert ($-0,4 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$; MANGINI et al. 2005).

Im Vergleich von BT-1 und COMNISPA (Abb. 8) sieht man, dass nicht nur die Trends der beiden Signale übereinstimmen, sondern auch deren Variabilität. Die Verläufe der Kurven in der oberen Grafik von Abb. 8 weisen zunächst einige Gegensätzlichkeiten auf. Allerdings kann man im Rahmen der Fehler der Datierung von BT-1 die $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihe verschieben. Damit lässt sich zeigen, ob es möglich ist, die prägnanten Hoch- oder Tiefpunkte der beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihen zeitlich miteinander in Verbindung zu setzen. Dies gelingt mit einer relativ geringen Verschiebung der gemessenen Alter (Abb. 8, untere Grafik). In der mittleren Grafik von Abb. 8 ist aufgetragen, wie stark das gemessene vom verschobenen Alter abweicht um die untere Grafik in Abb. 8 herzustellen. Der Korrelationskoeffizient zwischen den beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihen ist mit $R=0,42$ dennoch gering, da der absolute Wert der Hoch- und Tiefpunkte verschieden ist. Ebenso verschlechtern unterliegende Trends der Signale die Höhe des Korrelationskoeffizienten R , die durch höhlenspezifische Veränderungen, die oben erwähnt wurden, verursacht werden können.

Durch den Vergleich zwischen BT-1 und COMNISPA und die negative Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Kalzits von COMNISPA und der Temperatur kann man für BT-1 ableiten, wann kühlere oder wärmere Klimaphasen im Blautopfgebiet stattgefunden haben. Niedrigere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte korrelieren mit kühleren Temperaturen und umgekehrt. Dies gilt jedoch nicht zwangsläufig für die Jahresmitteltemperatur zu einem bestimmten Punkt der Vergangenheit, sondern bezieht sich vermutlich eher auf ein saisonales Signal des Winters. Für Höhlen im Sauerland, Deutschland, wurde gezeigt, dass die jährlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte des Tropfwassers die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur der Winter-

niederschläge tragen (RIECHELMANN et al. eingereicht, WACKERBARTH et al. eingereicht). Ebenso stellen MANGINI et al. (2005) fest, dass die aus dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal rekonstruierte Temperatur eher mit den von LUTERBACHER et al. (2004) rekonstruierten Wintertemperaturen übereinstimmt als mit Jahresmitteltemperaturen. Daher ist zu vermuten, dass auch das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von BT-1 durch das Klima der Wintermonate geprägt ist. Besonders prägnant ist die Spitze um 8,7 ka, die auf eine Phase wärmerer Winter hindeuten könnte, dahingegen scheint um 9 ka eine eher kalte Phase im Klima des Winters stattgefunden zu haben. Der Abfall des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals von 5,8 ka bis 3,8 ka kann entweder auf einen unterliegenden Trend hinweisen oder auf eine ansteigende Wintertemperatur. In Verbindung mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des COMNISPA erkennt man, dass von 5,8 ka auf 3,8 ka auch ein Abfall des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals stattgefunden hat, wenn auch das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von COMNISPA deutlich weniger ausgeprägt diesen Abfall zeigt. Es ist daher zu vermuten, dass sich neben einem Temperaturanstieg höhlenspezifische Parameter geändert haben, wodurch die beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Signale einen ähnlichen Trend unterschiedlicher Ausprägung aufweisen. Auffällig sind ebenso die Tiefpunkte bei 6,7 ka und bei 7,1 ka. Hier erkennt man deutlich, dass die Lage der Tiefpunkte identisch, die Ausprägung aber verschieden ist. Dies verdeutlicht, wie die gleiche Ursache an verschiedenen Lokationen unterschiedliche Auswirkungen haben kann.

5 Interpretation der Isotopenzeitreihen

Es ist interessant die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Zeitreihen von BT-1 zusammen zu betrachten. Der Abfall beider Signale zwischen 6 ka und 3,8 ka könnte darauf hinweisen, dass

es in dieser Zeit zunehmend feuchter und wärmer geworden ist. Die Entwicklung zwischen 6 ka und 3,8 ka zu einem feuchteren und wärmeren Klima könnte darauf hinweisen, dass man hier den Einfluss der Nordatlantischen Oszillation erkennt. Dies ist ein bekanntes meteorologisches Phänomen, das Einfluss nimmt auf das Klima in Europa, speziell im Winter, und verursacht wird durch den Druckgradienten zwischen Islandtief und Azorenhoch (HURREL 1995). Ist der Druckgradient hoch, so resultiert dies in ausgeprägten Westwinden atlantischen Ursprungs, die in Mittel- und Nordeuropa ein mildes und feuchtes Winterklima verursachen. Im Falle eines niedrigen Druckgradienten ergibt sich umgekehrt eine trockene und kalte Wetterlage (WANNER 2001; HURREL 1995), da das Klima des Winters nicht von Westwinden aus atlantischen Regionen bestimmt wird, sondern trocken-kalte Luftmassen aus nördlichen Regionen nach Mittel- und Nordeuropa geführt werden. Daraus folgt eine positive Korrelation zwischen Winterniederschlag und Wintertemperaturen (BALDINI et al. 2008), die den Abfall in den Isotopensignalen erklären könnte.

Abschließend ist zu bemerken, dass durch die Betrachtung der Isotopensignale eines einzelnen Stalagmiten viele Erkenntnisse über das lokale Klima gewonnen werden können, wenn es gelingt die Einflüsse der einzelnen Parameter zu differenzieren. Um die gewonnen Informationen über das lokale Klima in den Kontext des Klimas eines größeren Gebietes einzuordnen ist es aber nötig mehrere Isotopenzeitreihen verschiedener Stalagmiten miteinander zu vergleichen. Erst durch die gemeinschaftliche Interpretation mehrerer Stalagmiten können eindeutigere Aussagen über großskalige Wetterlagen oder Klimaphasen getroffen werden.

6 Schriftenverzeichnis

- BALDINI, L.M., MCDERMOTT, F., FOLEY, A.M., BALDINI, J.U.L. (2008): Spatial variability in the European winter precipitation $\delta^{18}\text{O}$ -NAO relationship: Implications for reconstructing NAO mode climate variability in the Holocene. – *Geophysical Research Letters*, **35**, L04709 doi:10.1029/2007/GL032027; Washington D.C.
- 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. – *Quaternary Science Reviews*, doi:10.1016/j.quascirev.2009.05.015 (im Druck).
- CERLING, T.E. (1984): The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. – *Earth and Planetary Science Letters*, **71**:229-240; Amsterdam.
- DEUTSCHER WETTERDIENST. www.dwd.de
- DOMÍNGUEZ-VILLAR D., WANG X., CHENG H., MARTÍN-CHIVELET J., EDWARDS R. L. (2008): A high-resolution late Holocene speleothem record from Kaithe Cave, northern Spain: $\delta^{18}\text{O}$ variability and possible causes. – *Quaternary International*, **187**: 40-51; Amsterdam.
- DREYBRODT, W. (2008): Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$ solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**: 4712–4724; New York.
- FAIRCHILD, I.J., SMITH, C.L., BAKER, A., FULLER, L., SPÖTL, C., MATTEY, D., MCDERMOTT, F., E.I.M.F. (2006): Modification and preservation of environmental signals in speleothems. – *Earth Science Reviews*, **75**:105-153.
- FRISIA, S., BORSATO, A., PRETO, N., MCDERMOTT, F. (2003): Late Holocene annual growth in three alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate. – *Earth and Planetary Science Letters*, **216**: 411-424; Amsterdam.
- GENTY D., BLAMART D., GHALEB B., PLAGNES V., CAUSSE C., BAKALOWICZ M., ZOUARI K., CHKIR N., HELLSTROM J. C., WAINER K., BOURGES F. (2006): Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African $\delta^{13}\text{C}$ stalagmite profiles - comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. – *Quaternary Science Reviews*, **25**: 2118-2142; Amsterdam.
- HAACK, U. (1982): Physical Properties of Rocks. In: Landolt, H. und Börnstein, R.: Numerical data and functional relationships in science and technology, Gruppe 5, 1b: 433-471. Berlin (Springer).
- HÄCKEL, H.: (1999). *Meteorologie*. – 4. Aufl.; Stuttgart (Ulmer).
- HAUDE, W. (1954): Zur praktischen Bestimmung der aktuellen und potentiellen Evaporation und Evapotranspiration. – *Mitteilungen des Deutschen Wetterdienst*, **8**, 1-15; Hannover.
- (1955): Zur Bestimmung der Verdunstung auf möglichst einfache Weise. – *Mitteilungen des Deutschen Wetterdienst*, **11**: 1-24; Bad Kissingen.
- HAYS, P.D., GROSSMAN, E.L. (1991): Oxygen isotopes in meteoric calcite cements as indicators of continental paleoclimate. – *Geology*, **19**: 441-444; Boulder.
- HURRELL, J.W. (1995): Decadal trends in the North Atlantic Oscillation, regional temperatures and precipitation. – *Science*, **269**: 676-679; Washington D.C.
- IAEA/WMO (2006). Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database: <http://isohis.iaea.org>.
- IVANOVICH, M., HARMON, R.S. (1992): Uranium-Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine and Environmental Sciences. – 911 S.; Oxford (Charendon Press).

- KIM, S.-T., O'NEIL, J. R. (1997): Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**: 3461-3475; New York.
- LACHNIET, M.S. (2009): Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. – *Quaternary Science Reviews*, **28**: 412-432; Amsterdam.
- LAURITZEN S.-E., LUNDBERG J. (1999): Calibration of the speleothem delta function: an absolute temperature record for the Holocene in northern Norway. – *The Holocene*, **9**: 659-669; London.
- LUTERBACHER, J., DIETRICH, D., XOPLAKI, M., GROSJEAN, M., WANNER, H. (2004): European seasonal and annual temperature variability trends, and extremes since 1500. – *Science*, **303**: 1499-1503; Washington D.C.
- MANGINI, A., SPÖTL, C., VERDES, P. (2005): Reconstruction of temperature in the Central Alps during the past 2000 yr from a $\delta^{18}\text{O}$ stalagmite record. – *Earth and Planetary Science Letters*, **235**: 741-751; Amsterdam.
- MCDERMOTT F., MATTEY D. P., HAWKESWORTH C. J. (2001): Centennial-scale Holocene climate variability revealed by a high resolution speleothem $\delta^{18}\text{O}$ record from SW Ireland. – *Science*, **294**: 1328-1331; Washington D.C.
- MCDERMOTT F., FRISIA S., HUANG Y., LONGINELLI A., SPIRO B., HEATON T. H. E., HAWKESWORTH C. J., BORSATO A., KEPPENS E., FAIRCHILD I. J., VAN DER BORG K., VERHEYDEN S., SELMO E. M. (1999): Holocene climate variability in Europe: Evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. - *Quaternary Science Reviews*, **18**: 1021-1038; Amsterdam.
- MOOK, W.G.: *Introduction to Isotope Hydrology* (2006). – Leiden (Taylor & Francis Group)
- MÜHLINGHAUS, C., SCHOLZ, D., MANGINI, A.: Modelling fractionation of stable isotopes in stalagmites under disequilibrium conditions, eingereicht.
- NIGGEMANN, S., MANGINI, A., MUDELSEE, M., RICHTER, D. K., WURTH, G. (2003): Sub-Milankovitch climatic cycles in Holocene stalagmites from Sauerland, Germany. - *Earth and Planetary Science Letters*, **216**: 539-547; Amsterdam.
- NORDHOFF, P. (2005): Stable isotope investigation on speleothems from different cave systems in Germany. – Unveröff. Diss. Universität Göttingen, 135 S.; Göttingen.
- O'NEIL, J.R., CLAYTON, R. N., MAYEDA, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. – *Journal of Chemical Physics*, **51**: 5547-5558; College Park.
- RICHARDS, D., DORALE, J. (2003): Uranium chronology and environmental applications of speleothems. – *Reviews in Mineralogy*, **52**: 407-460.
- RIEHELMANN, D.F.C., SCHRÖDER-RITZRAU, A., SCHOLZ, D., SPÖTL, C., RICHTER, D.K., MANGINI A.: Monitoring of Bunker Cave (NW Germany): Assessing the complexity of cave environmental parameters. – *Journal of Hydrology*; Amsterdam. (eingereicht)
- SCHOLZ, D., HOFFMANN, D. (2008): $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of fossil reef corals and speleothems. – *Eiszeitalter und Gegenwart*, **57**: 52–77; Stuttgart.
- SCHOLZ, D., MÜHLINGHAUS, C., MANGINI, A. (2009): Modelling the evolution of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the solution layer on stalagmite surfaces. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**, 2592-2602; New York.
- SPÖTL, C., VENNEMANN, T. (2003): Continuous-flow IRMS analysis of carbonate minerals. – *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **17**: 1004-1006.
- SUNDQVIST, H.S., HOLMGREN, K., MOBERG, A., SPÖTL, C., MANGINI, A. (2009): Stable isotopes in a stalagmite from Jämtland, NW Sweden, document changes in the environment as well as in the proxy-environment relationship over the last 4000 years. – *Boreas*, doi: 10.1111/j.1502-3885.2009.00099.x (im Druck).

- TANG, K., FENG, X. (2001): The effect of soil hydrology on the oxygen and hydrogen isotopic composition of plant' source water. – *Earth and Planetary Science Letters*, **185**: 355-367; Amsterdam.
- TUREKIAN, K., WEDEOHL, K.H. (1961): Distribution of elements in some major units of the Earth's crust. – *Bull. Geological Society of America*, **72**: 175-192; Boulder.
- VOLLWEILER, N., SCHOLZ, D., MÜHLINGHAUS, C., MANGINI, A., SPÖTL, C. (2006): A precisely dated climate record for the last 9kyr from three high alpine stalagmites, Spannagel Cave, Austria. – *Geophysical Research Letters*, **33**, L20703, doi:10.1029/2006GL027662; Washington D.C.
- WACKERBARTH, A., SCHOLZ, D., MANGINI, A.: Modelling the $\delta^{18}\text{O}$ value of cave drip water and speleothem calcite. (eingereicht).
- WANNER, H. (2001): North Atlantic Oscillation – concepts and studies. – *Surveys in Geophysics*, **22**: 321-382.
- WEDEPOHL, K.H.: The composition of the continental crust. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**:1217-1232; New York.
- WURTH, G., NIGGEMANN, S., RICHTER, D. K., MANGINI, A. (2004): The Younger Dryas and Holocene climate record of a stalagmite from Hölloch Cave (Bavarian Alps, Germany). – *Journal of Quaternary Science*, **19**: 291-298; New York.
- ZANCHETTA, G., DRYSDALE, R. N., HELLSTROM, J. C., FALLICK, A. E., ISOLA, I., GAGAN, M. K., PARESCHI, M. T. (2007): Enhanced rainfall in the Western Mediterranean during deposition of sapropel S1: stalagmite evidence from Corchia cave (Central Italy). – *Quaternary Science Reviews*, **26**: 279-286; Amsterdam.