

Weichselzeitliche Kryocalcite als Hinweise für Eisseen in der Hüttenbläterschachthöhle (Iserlohn/NRW)

Detlev K. Richter, Kristina Goll, Witold Grebe, Andrea Niedermayr, Alexander Platte, Denis Scholz

How to cite:

RICHTER, D. K., GOLL, K., GREBE, W., NIEDERMAYR, A., PLATTE, A. & SCHOLZ, D. (2015): Weichselzeitliche Kryocalcite als Hinweise für Eisseen in der Hüttenbläterschachthöhle (Iserlohn/NRW). – E&G Quaternary Science Journal, 64 (2): 67–81. DOI: 10.3285/eg.64.2.02

Kurzfassung:

Die C/O-Isotopenzusammensetzung von Speläothemen der Makkaronihalle der Hüttenbläterschachthöhle in Iserlohn belegt eine klare Trennung zwischen kalt- und warmzeitlichen Calciten. Rhomboederkristalle und sphärolithische Speläopartikel weisen mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen -8.9 und -17.9 ‰ (VPDB) sowie mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen $+0.7$ und -6.1 ‰ eine von normalen Speläothemen (Stalagmiten, Excentriques, Mikrobecken - Kristalle, Sinterfahnen; $\delta^{18}\text{O}$: -4.0 bis -6.1 ‰; $\delta^{13}\text{C}$: -4.9 bis -10.9 ‰) deutlich abweichende C/O-Signatur auf. Die kaltzeitlichen Calcite zeigen in der C/O-Isotopenzusammensetzung einen Trend zu leichteren O- bei schwereren C-Werten. Dabei entsprechen die Partikel mit schwereren O- bei leichteren C-Werten einer kaltzeitlichen Genese in Wasserbecken auf Eis, während die Partikel mit leichteren O- bei schwereren C-Werten eine für Ausfrieren karbonathaltiger Wässer typische Zusammensetzung widerspiegeln.

Mit $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen werden mehrere Ausfrierzeiten von Eisseen zwischen 28.6 und 33.0 ka für die jüngere Weichselkaltzeit im nordwestdeutschen Raum belegt. Die Ausfrierzeiten in der Makkaronihalle belegen eine Mindestdicke von 34 m für den Permafrostboden dieser Zeiten im nördlichen Sauerland.

Weichselian cryogenic calcites indicating former pools on ice in the Hüttenbläterschacht Cave (Iserlohn, NRW)

Abstract:

C/O-stable isotope composition (VPDB) of speleothems from the Makkaronihalle of the Hüttenbläterschacht Cave in Iserlohn shows a clear separation between glacial and interglacial calcites. In contrast to normal speleothems (stalagmites, excentriques, crystals in cave ponds, draperies; $\delta^{18}\text{O}$: -4.0 to -6.1 ‰, $\delta^{13}\text{C}$: -4.9 to -10.9 ‰), rhombohedral crystal sinter and spherulitic speleoparticles are characterised by lower $\delta^{18}\text{O}$ (-8.9 to -17.9 ‰) and higher $\delta^{13}\text{C}$ values ($+0.7$ to -6.1 ‰). This suggests that these speleogenetic particles were formed in slowly freezing waterpools on ice during the transition from a stadial to an interstadial phase.

Precise $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating shows younger Weichselian ages of 28.6 to 33.0 ka for these speleogenetic particles from north-west Germany. These formation periods indicate freezing conditions overlain by 34 m of hostrock and provide the minimum depth of permafrost penetration for the younger Weichselian in the area of the northern Sauerland (north-west Germany).

Keywords:

Cryogenic calcites, C/O isotopes, Upper Weichselian, ice caves, permafrost, north-western Germany

Addresses of authors: Detlev K. Richter*, Kristina Goll, Andrea Niedermayr, Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstr. 150, D-44801 Bochum, E-Mails: andrea.niedermayr@ruhr-uni-bochum.de, detlev.richter@ruhr-uni-bochum.de; Witold Grebe, Alexander Platte, Speläogruppe Letmathe, Dechenhöhle 5, D-58644 Iserlohn; Denis Scholz, Institut für Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 21, D-55128 Mainz; Biogeochemistry Department, Max Planck Institute for Chemistry, P. O. Box 3060, D-55020 Mainz, Germany. *corresponding author

1 Einführung

Die in Tropfsteinhöhlen weitverbreiteten calcitischen, seltener aragonitischen Sinter (Stalagmiten, Stalaktiten, Wand/Bodensinter, Fahnen u.a.) bilden sich bekanntlich nur oberhalb von 0°C (e.g. SPÖTL 2008, VAKS et al. 2013), sodass sie als quartärer Formenschatz mitteleuropäischer Höhlen vorrangig an Warmzeiten gebunden sind (s. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen verschiedener mittelpleistozäner bis holozäner Sintergenerationen der Dechenhöhle. (DREYER et al. 2008)). Datenkompilationen von BAKER et al. (1993) und RICHTER et al. (2010a) über weichselzeitliche Sinter des west- und mitteleuropäischen Raumes unterstreichen aber

auch eine Sinterbildung während quartärzeitlicher Kaltzeiten. Diese Bildungen korrelieren bei Vergleichen mit Eisbohrkernen weitgehend mit Interstadialen und sind somit an Zeiten mit geringerem bis fehlendem Permafrostboden im Periglazialgebiet zwischen nordischer und alpiner Vereisung gebunden. Über mehrere Stadiale und Interstadiale gebildete Sinter sind ansonsten an subglaziale Bereiche vergletschelter Gebiete (alpiner Raum: SPÖTL & MANGINI 2007) oder an stärker ozeanisch beeinflusste Klimagebiete (SW-Frankreich: GENTY et al. 2003) gebunden. Kaltzeitliche Calcitbildungen im norddeutschen Raum werden von ELBRACHT (2010) als lokale Zementation klastischer Sedimente unter Eisbedeckung beschrieben.

ŽÁK et al. (2004) und RICHTER & NIGGEMANN (2005) haben mm-große Calcitpartikel mit extrem leichter O-Isotopenzusammensetzung (bis -20 ‰ VPDB – Vienna Pee Dee Belemnite Standard) als kryogene Bildungen aus Höhlen des östlichen Mitteleuropas sowie des Rheinischen Schiefergebirges belegt. Diese grobkörnigen kryogenen Calcite (CCC = „cryogenic cave calcites“ sensu ŽÁK et al. 2004 bzw. „cryogenic cave carbonates“ sensu ŽÁK et al. 2012) bilden

sich durch langsames Ausfrieren von Wasserbecken, wobei das schwerere ¹⁸O-Isotop bevorzugt ins Eis eingebaut wird, sodass die ausgefällten Calcite durch Anreicherung des ¹⁶O-Isotops charakterisiert sind (u.a. ŽÁK et al. 2008, ŽÁK et al. 2012, RICHTER et al. 2010a).

Über ²³⁰Th/U-Datierungen lassen sich die Ausfrierzeiten von Eisseen präzise angeben, was das Wissen über den zeitlichen Ablauf des Wechsels von Stadien zu Intersta-

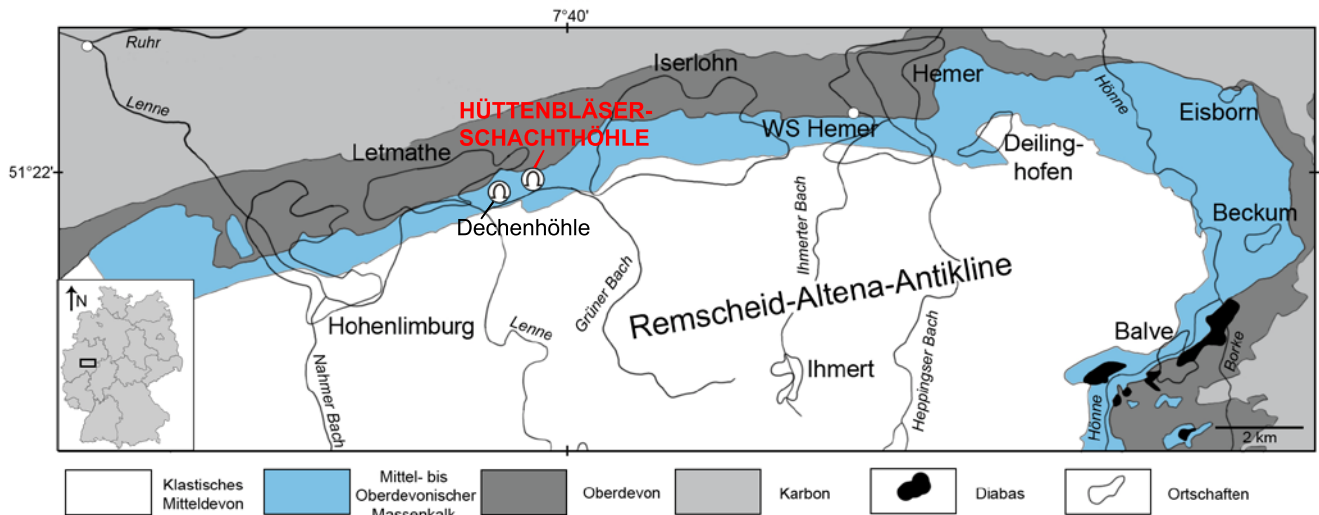


Abb. 1: Lage der Hüttenblärschachthöhle in der Nordflanke des Remscheid-Altenaer-Großsattel.

Fig. 1: Location of Hüttenblärschacht Cave in the north flank of the Remscheid-Altena-Anticline.

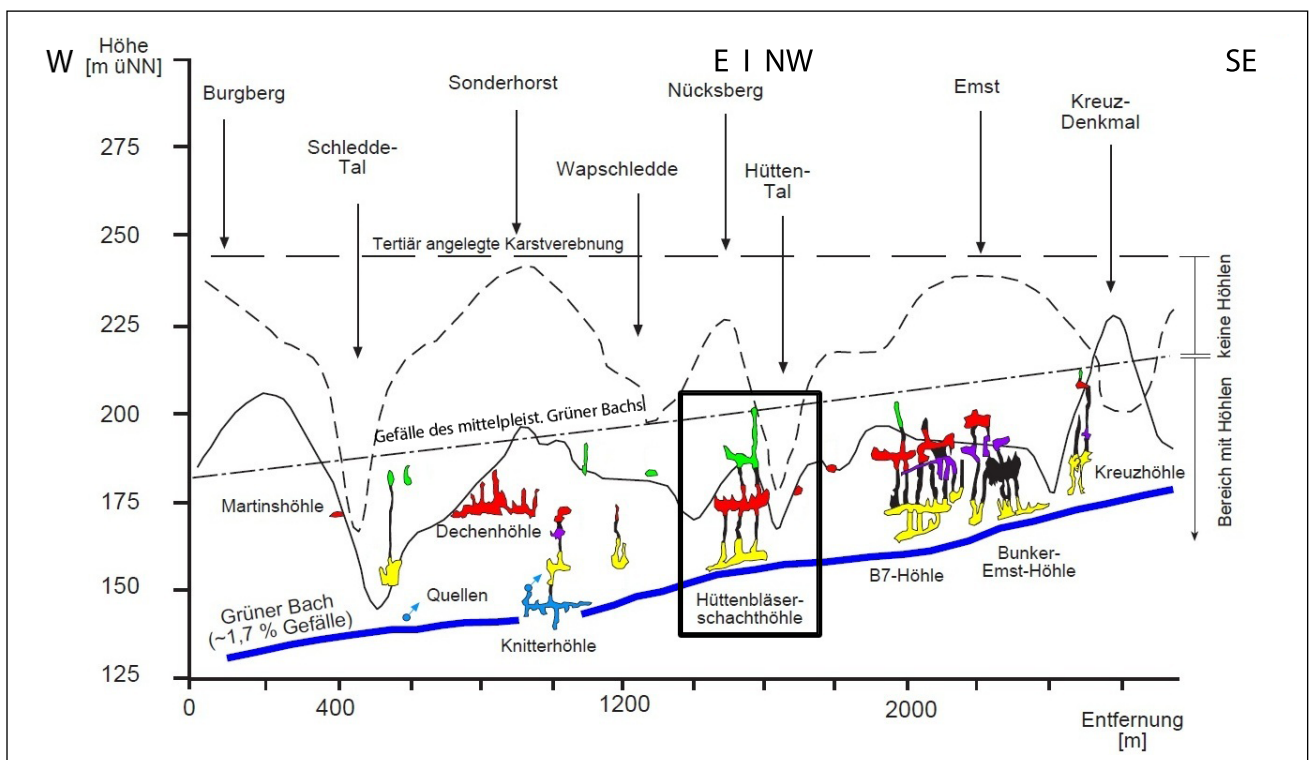


Abb. 2: Korrelation der Horizontalniveaus der Hüttenblärschachthöhle (umrandet) mit anderen Höhlen des Grünerbachtals (abgeändert nach NIGGEMANN 2003 und DREYER et al. 2008). Die durchgezogene sowie gestrichelte Linie belegen ein nach Norden ansteigendes Relief der Nordflanke des Grünerbachtals (durchgezogene Linie etwa 350 m nördlich heutiger Talau; gestrichelte Linie etwa 500 m nördlich heutiger Talau).

Grün – oberstes = ältestes Niveau; rot, violett, schwarz, gelb – mittlere Niveaus; blau – tiefstes = aktives Niveau.

Fig. 2: Correlation of horizontal levels of the Hüttenblärschachthöhle (black-rimmed) with other caves of Grünerbachtal (modified after NIGGEMANN 2003 and DREYER et al. 2008). The continuous as well as the dashed line prove a relief which is rising to the north of the north flank of the Grünerbachtal (The continuous line is located approximately 350 m north of today's floodplain; the dashed line is located approximately 500 m north of today's floodplain).

Green – top level = oldest level; red, violet, black, yellow – medium level; blue – bottom level = active level.

dialen der Weichselkaltzeit im Periglazialgebiet zwischen nordischer und alpiner Vereisung bereits verfeinert hat (ŽÁK et al. 2012). Dabei konnten bereits mehrere Ausfrierzeiten in derselben Höhle belegt werden (Herbstlabyrinth-Adventshöhle: RICHTER et al. 2011; Riesenberghöhle: RICHTER et al. 2013).

In der vorliegenden Studie wird ein neues Vorkommen von grobkörnigen Calciten ehemaliger Eisseen (hier: ausfrierende Pools auf Eis sensu ŽÁK et al. 2012) vorgestellt, bei dem verschiedene Kryocalcittypen sowie kryogene und nichtkryogene kaltzeitliche Calcite unterschieden werden können. Aufgrund des weitgehend isolierten Vorkommens

(Nebenkammer) der Makkaronihalle in der Hüttenbläterschachthöhle lassen sich über die petrographisch/geochemischen Zusammensetzungen der speläogenen Calcitpartikel hinaus genaue Aussagen zur Mindestdicke eines weichselzeitlichen Permafrostbodens im nordwestlichen Sauerland machen. Mittelfristig wird mit weiteren Kryocalcittfunden in Kombination mit $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen ein vollständigeres raum-zeitliches Muster für Ausfrierzeiten von Eisseen und zeitlich fixierten Mindestdicken vom Permafrostboden für den weichselzeitlichen Periglazialraum zwischen nordischer und alpiner Vergletscherung angestrebt.

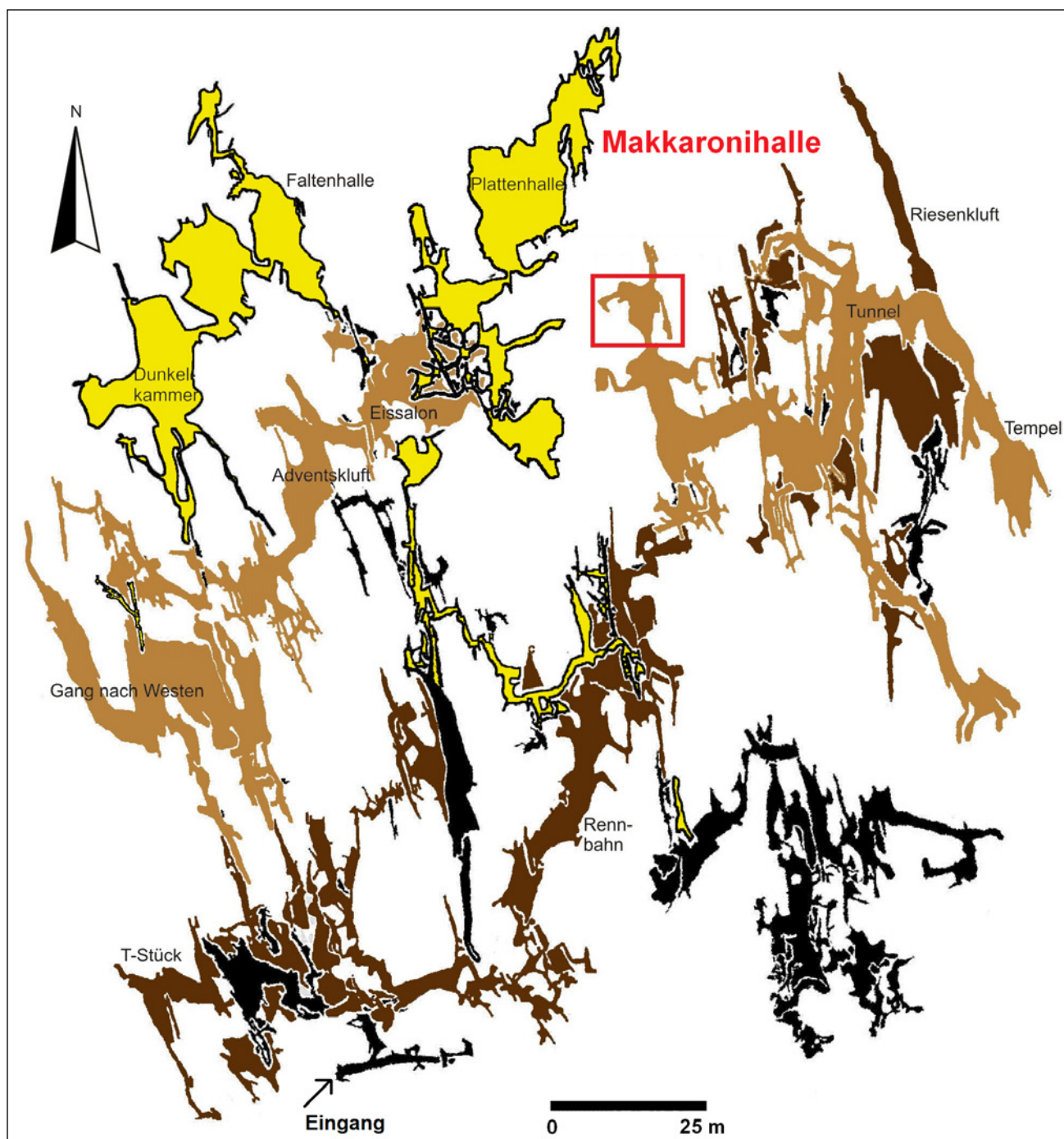


Abb. 3: Lage der Makkaronihalle (rot) in der Hüttenbläterschachthöhle (abgeändert nach GREBE 2007). Höhlenniveaus: Gelb – obere Etage, hellbraun – mittlere Etage, dunkelbraun – untere Etage, schwarz – keine Zuordnung.

Fig. 3: Location of Makkaroni Hall (red) in the Hüttenbläterschacht Cave (modified after GREBE 2007). Levels of the cave: Yellow – upper level, beige – middle level, dark brown – lower level, black – no assignment.

2 Geologischer Überblick

Die Hüttenbläterschachthöhle (Kataster-Nr. 4611/23) befindet sich im mitteldevonischen Massenkalk des Remscheid-Altenaer Großsattels west-südwestlich von Iserlohn (NW Sauerland) (vgl. Abb. 1). Sie gehört zu dem über 60 Höhlen umfassenden Höhlengebiet des Grünerbachtals und wurde erst 1993 von Mitgliedern der Speläogruppe Letmathe nach Offenlegung einer bewetterten Spalte entdeckt. Heute zählt die Hüttenbläterschachthöhle mit einer Gesamtlänge von über 4800 Metern bei einem Höhenunterschied von etwa 46 Metern (GREBE 1994) zu einer der größten Höhlen des nordwestlichen Sauerlands.

Das Gangsystem der Hüttenbläterschachthöhle lässt sich mindestens drei Horizontalniveaus zuordnen (Abb. 2), die warmzeitliche Grundwasserstände des Quartärs nachzeichnen und mit der Ausbildung der benachbarten Lenne-Terrassen korrelieren (NIGGEMANN 2003, DREYER et al. 2008). Die hier näher untersuchte Makkaronihalle gehört zum mittleren Horizontalniveau der Hüttenbläterschachthöhle, welches mit dem der 700 m westlich gelegenen Dechenhöhle korreliert (Abb. 2 und 3). Die ältesten untersuchten Speläotheme der Dechenhöhle sind nach DREYER et al. (2008) etwa 488,6 ka (+81 –43 ka) alt. Daraus kann abgeleitet werden, dass die ältesten Speläotheme auf der mittleren Etage der Hüttenbläterschachthöhle ebenfalls ein Alter von etwa 500 ka aufweisen und der Anlage der oberen Etage ein noch größeres Alter zukommt.

3 Fundsituation und Probenwahl

Die Makkaronihalle liegt am Nordende eines Ganges des mittleren Niveaus der Hüttenbläterschachthöhle (vgl. Abb. 3). Der Höhlenraum hat einen Durchmesser von etwa 10 m, nur einen im Süden gelegenen Zugang sowie einen

10–15 m tiefen Schachtfortsatz im Nordosten (Abb. 4). Reicher Sinterschmuck (insbesondere Makkaronis und Stalagmiten, Abb. 5) zeichnet die Makkaronihalle als Raum mit stärkerem Tropfwasserzulauf in der ansonsten relativ trockenen Hüttenbläterschachthöhle aus (GREBE 2007). Aufgrund der zumindest heute isolierten Lage von maximal 40 m unter der Geländeoberfläche (Abb. 2 und 6) und dem Fehlen von Spaltenfortsätzen weist die Makkaronihalle eine nur mäßige Ventilation auf.

Von den warmzeitlichen Speläothemen (Sinterröhrchen, Stalagmiten, Sinterfahnen, Sinterblasen, Calcite aus Mikrobecken) wurden aus Schutzgründen nur Kleinstproben für petrographisch/geochemische Untersuchungen entnommen (vgl. Abb. 4).

Nur im mittleren Teil der Halle ist der Höhlenboden nicht von Sinter überzogen. Hier ist der Fundort (Abb. 4 und 5) von Speläopartikeln, wie sie der Erstautor zwischen 2005 und 2011 in zahlreichen Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges gefunden hat und nachweisen konnte, dass es sich um kryogene Calcitpartikel handelt (RICHTER et al. 2011). Besonders die über 1 cm großen Zopfsinter sind bereits makroskopisch leicht auszumachen. Mit einer Lupe lassen sich jedoch auch die Rhomboedersinter und skelettähnlichen Kristallsinter, sowie die <1 mm großen handeltartigen Sphärolithe erkennen. Für die petrographisch/geochemische Bearbeitung wurden nach Stereolupenbegutachtungen nur nicht durch jüngere Sinterkristalle überzogene Speläopartikel ausgewählt.

4 Methodik

Die Speläopartikel des klastischen Sediments wurden zunächst durch Ausschlämmen des tonig/siltigen Materials (umgelagerter Lösslehm) angereichert, um danach eine Typisierung unter einem Binokular vorzunehmen. Vor weite-

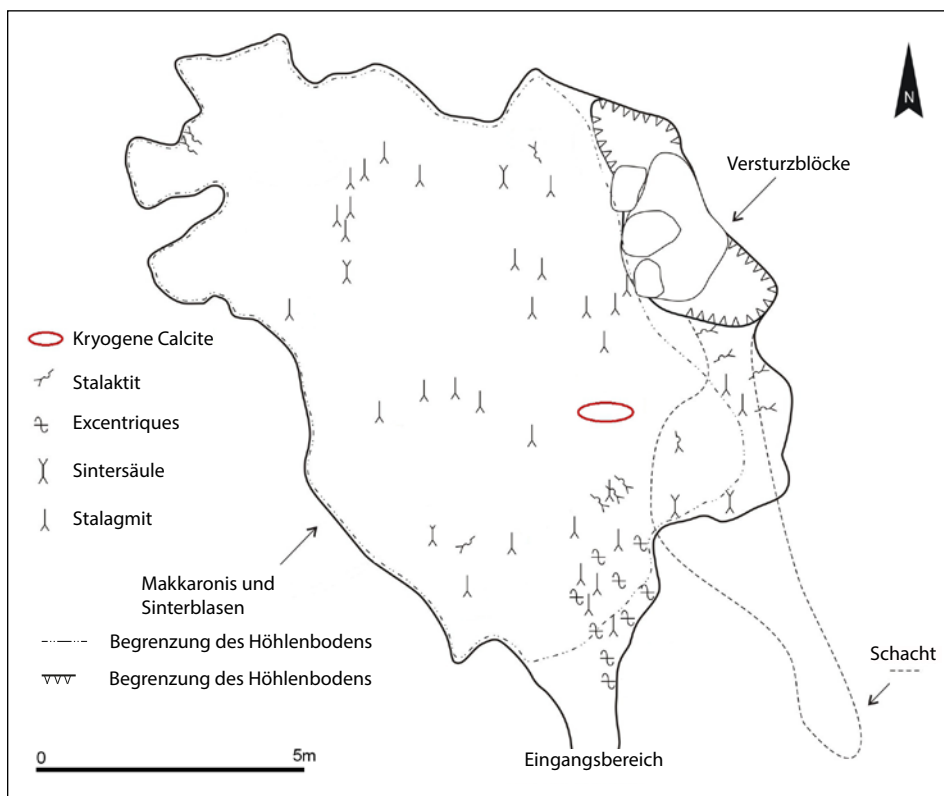


Abb. 4: Speläologische Karte der Makkaronihalle.

Fig. 4: Speleological map of the Makkaroni Hall.

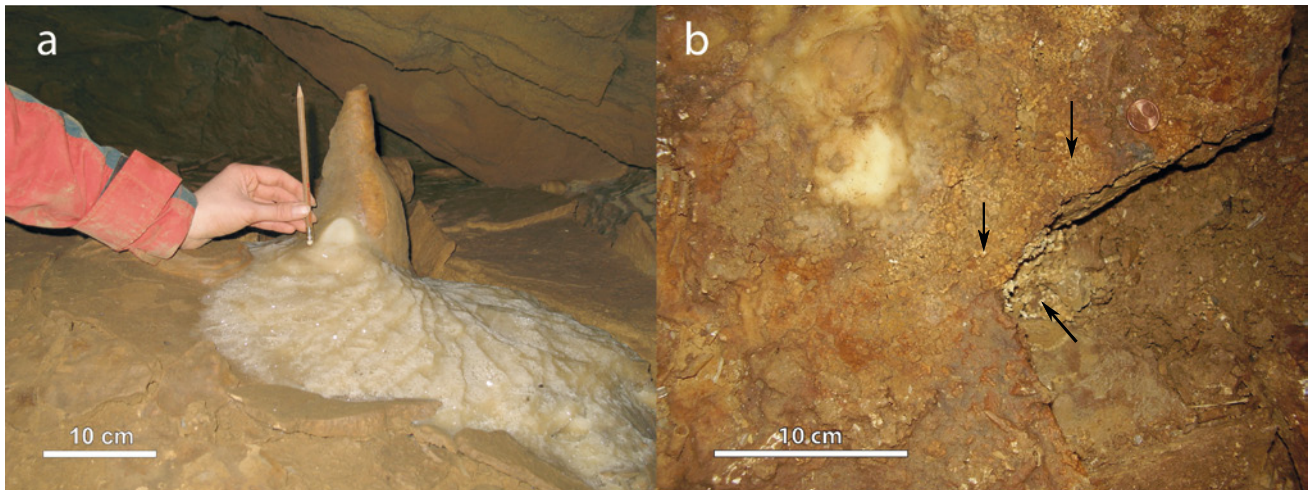


Abb. 5: Speleotheme beim Fundort: a) Holozäne weiße Sintergeneration mit Mikrobecken über älterer zerbrochener Sintergeneration. b) Fundort der Kryocalcite (Pfeile) rechts des Fotos a) unterhalb der weißen Sinter.

Fig. 5: Speleothems around the location of cryocalcites: a) White holocene sinter generation with micro gours over older broken sinter generation. b) Location of the cryocalcites (arrows) next to the image a) below the white sinter.

ren Bearbeitungen wurden die Proben mittels Ultraschallbehandlung (10 Minuten in destilliertem Wasser) von anhaftenden Feinstpartikeln befreit.

Die Dokumentation der Detailstrukturierung erfolgte anhand goldbedampfter Präparate mit einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (HR-FEM) vom Typ LEO/ZEISS 1530 Gemini am Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum.

Die C/O-Isotopenzusammensetzung der Calcite wurde nach Aufbereitung mit einer Gasbench mit einem Massenspektrometer MAT253 (Thermo Scientific) ermittelt und

mit den Standards CO-1 sowie CO-8 gegen den internationalen Standard VPDB geeicht. Die 1σ -Reproduzierbarkeit der Messwerte liegt für $\delta^{13}\text{C}$ bei 0.04 ‰ VPDB und für $\delta^{18}\text{O}$ bei 0.08 ‰ VPDB.

Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen wurden mit einem Multi-Kollektor induktiv gekoppelten Plasma Massenspektrometer (MC-ICPMS) am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) in Mainz durchgeführt. Details zur chemischen Aufbereitung der Proben finden sich in YANG et al. (2015). Nähere Informationen zur Analytik geben u. a. JOCHUM et al. (2011), ŽÁK et al. (2012) sowie SCHOLZ et al. (2014). Alle Alter wur-

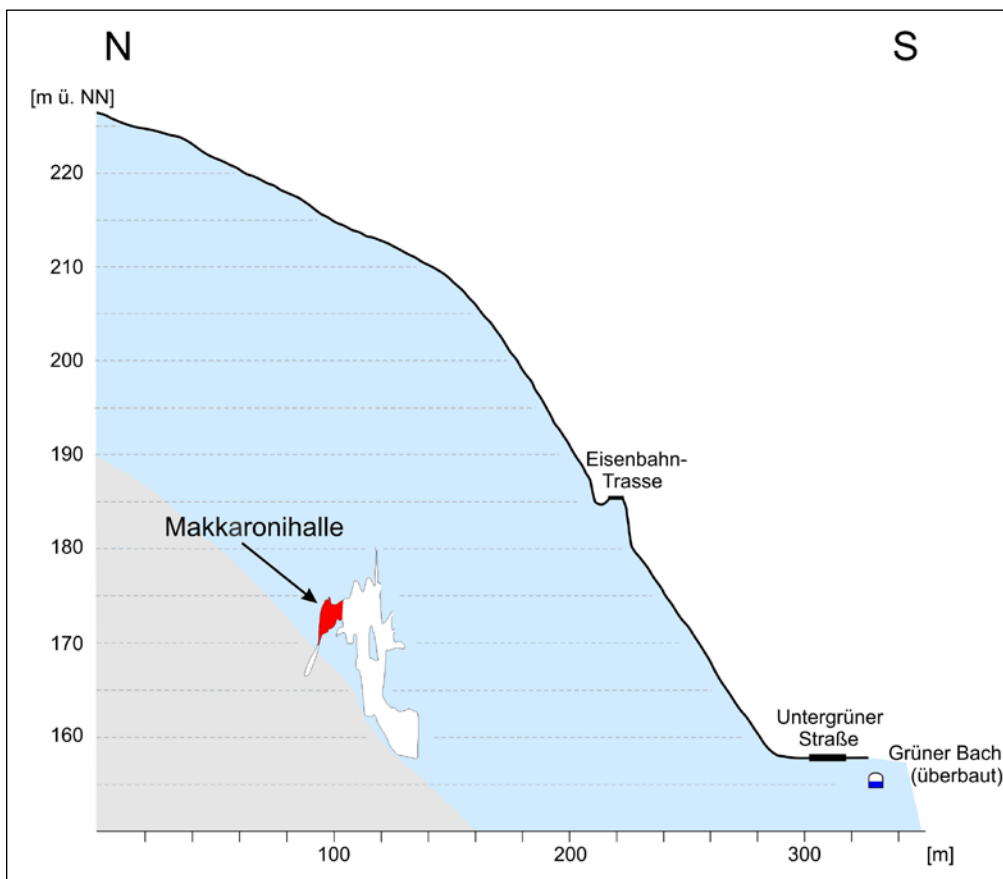


Abb. 6: Profil der Makkaronihalle der Hüttenbläterschachthöhle im Verbund zur Geländeoberfläche. Hellblau – Mindestdicke für die rekonstruierte weichselzeitliche Permafrostzone.

Fig. 6: Profile of Makkaroni Hall of the Hüttenbläterschacht Cave in combination with the ground surface. Light blue – minimum thickness of the reconstructed Weichselian permafrost zone.

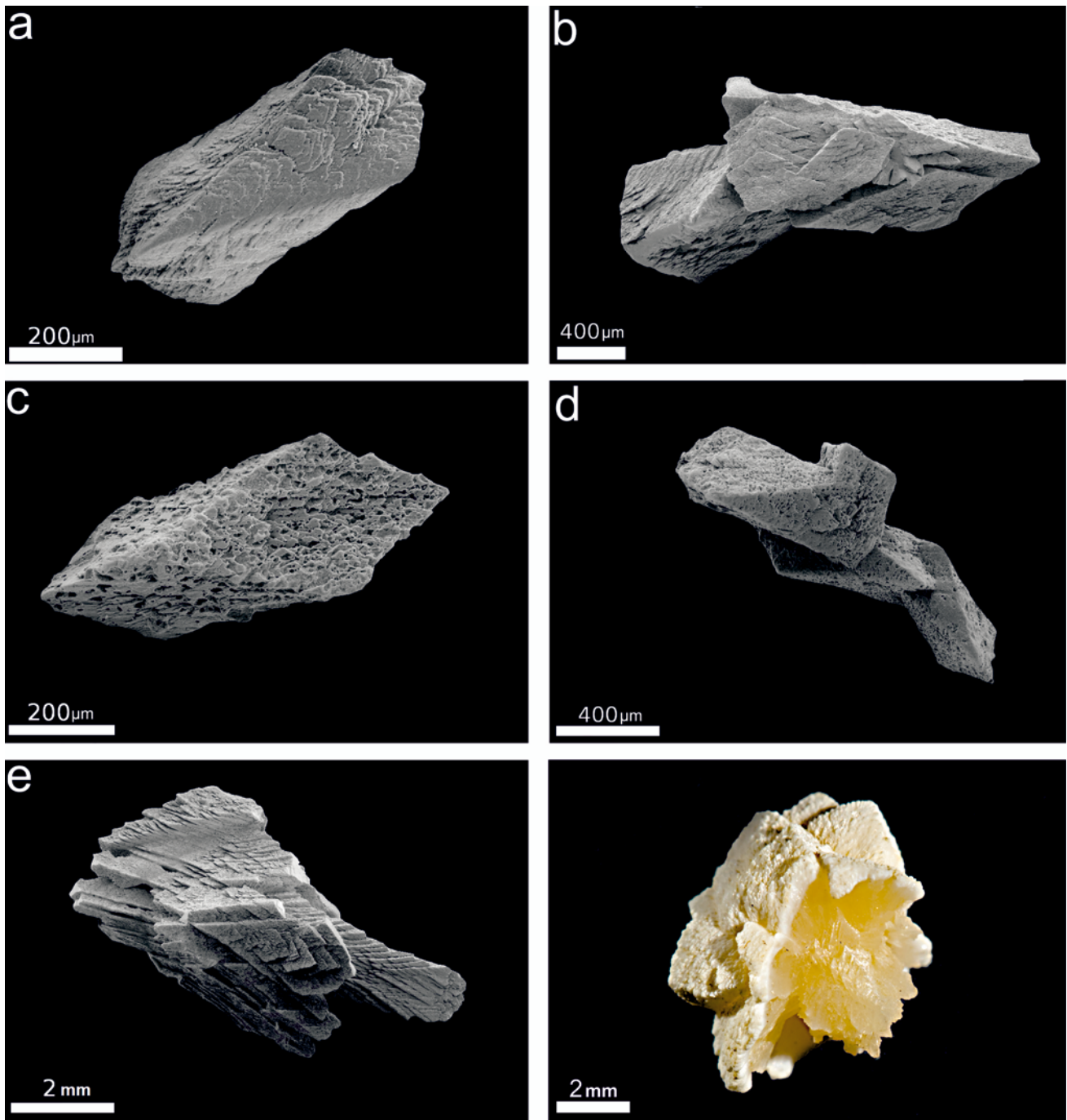


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen (a–e) sowie eine Makroaufnahme (f) von kryogenen Speläopartikeln der Rhomboeder-Formengruppe: a – Einzelrhomboeder mit gestuften und gewölbten Kristallflächen; b – Rhomboederkette mit gestuften und gewölbten Kristallflächen; c – Einzelrhomboeder mit Schwammstruktur und gerundeten Kanten und Ecken; d – Rhomboederkette mit Schwammstruktur und gerundeten Kanten und Ecken; e – skelettähnlicher Kristallsinter; f – Überwachsung eines weißen sphärolithischen Sinters über einen beige Rhomboedersinter.

Fig. 7: Scanning electron microscope (SEM) image (a–e) as well as macro image (f) of cryogenic speleo particles of the rhombohedron – shape group: a – single rhombohedron with stepped and curved crystal surface; b – rhombohedron chain with stepped and curved crystal surface; c – single rhombohedron with sponge structure and rounded edges and corners; d – rhombohedron chain with sponge structure and rounded edges and corners; e – skeletal like crystal sinter; f – overgrowth of a white spherical sinter over a beige rhombohedron sinter.

den hinsichtlich einer möglichen detritischen Verunreinigung korrigiert unter der Annahme, dass der Detritus ein $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Gewichtsverhältnis von 3.8 hat (mittlerer Wert der oberen Erdkruste, WEDEPOHL 1995) und ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U im säkularen Gleichgewicht vorliegen. Weiterhin wurden alle Alter und Aktivitätsverhältnisse mit den Zerfallskonstanten von CHENG et al. (2000) berechnet und sind in ka vor dem Jahr der Messung (2011 bzw. 2012) angegeben.

5 Strukturierung der Speläopartikel

Die klastischen Bodensedimente setzen sich neben umgelagertem Lösslehm, der überwiegend aus Silt besteht, aus Bruchstücken älterer „normaler“ Speläotheme (Makkaronis, Stalaktiten, Stalagmiten, Excentriques, Sinterfahnen) und kristallflächenbegrenzter Calcitkristalle sowie calcitischer Kristallaggregate zusammen. Bei den in dieser Stu-

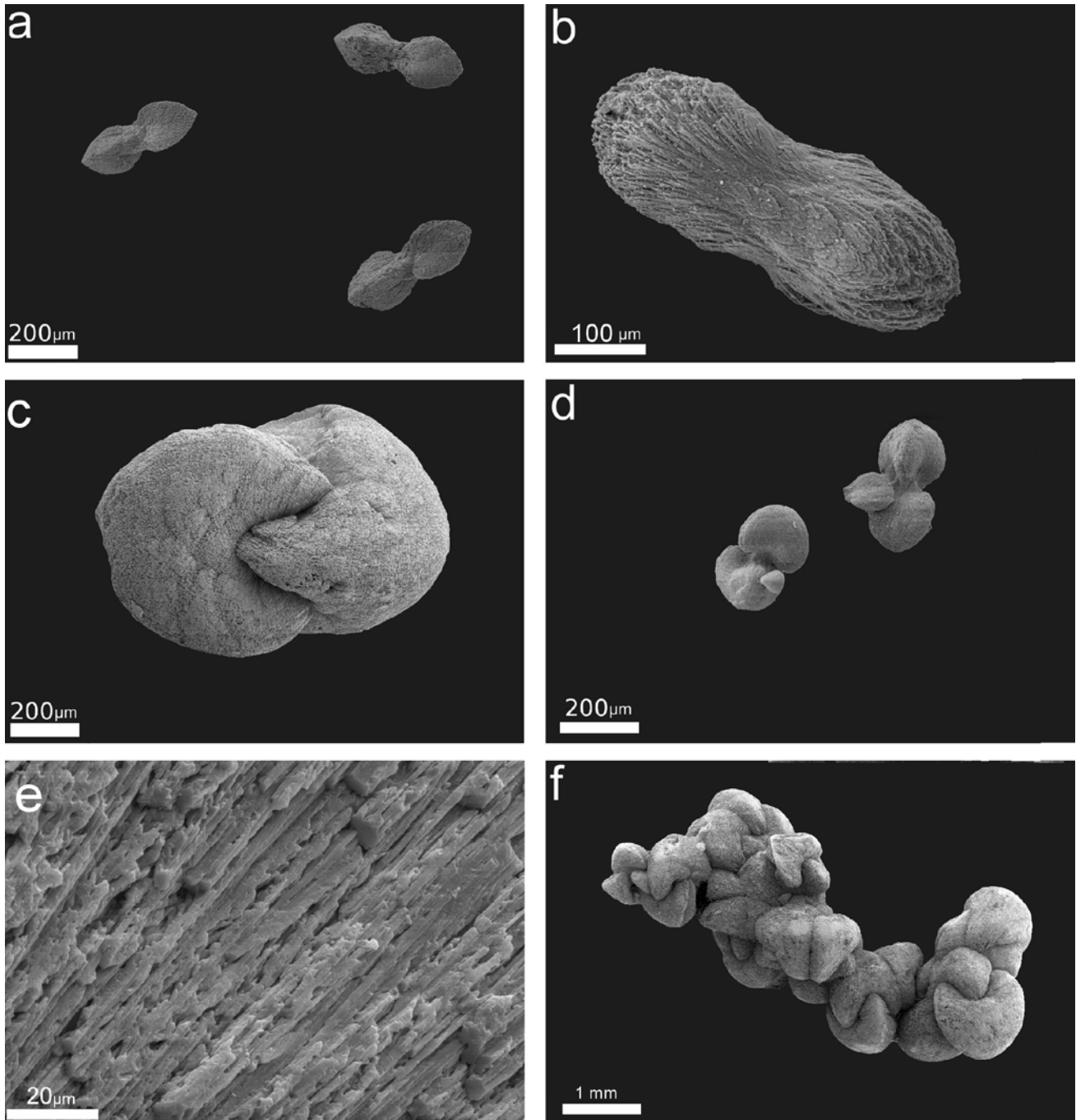


Abb. 8: REM-Aufnahmen von Speleopartikeln der Sphärolith-Formengruppe: a u. b – hantelförmige Sphärolithe; c – schnabelförmiger Sphärolith (Komposit sphärolith); d – Verwachsung schnabelförmiger Sphärolithe; e – skelettöse Fasern eines Sphäroliths; f – Zopfsinter.

Fig. 8: SEM-image of speleo particles of the spherulite group: a & b – dumbbell-shaped spherulite; c – beaked spherulite (composite spherulite); d – inter-growth of beaked spherulites; e – skeletal fibers of spherulites; f – braid sinter.

die näher untersuchten letztgenannten Partikelgruppen weisen die Calcite ausschließlich einen rhomboedrischen Habitus auf. Mit einem Auflichtmikroskop können milchigweiße bis -beige von klardurchsichtigen Kristallpartikeln unterschieden werden. Die aufgrund von Gas- und/oder Flüssigkeitseinschlüssen und winzigen Fremdpartikeln milchig erscheinenden Partikel gleichen in der Ausbildung den von RICHTER et al. (2008) und RICHTER et al. (2009) beschriebenen kryogenen Calcitpartikeln, wobei diese Art von Pigmentierung mit meist stärkerer Pigmentierung im Kernbereich zonierte wechseln kann. Die klaren Kristalle sowie Kristallaggregate sind mikroskopisch nicht von Calcite-

mineralisationen rezenter Sinterbecken zu unterscheiden.

Die **milchigweißen bis -beigen Kristallpartikel** lassen sich generell zwei Formengruppen zuordnen:

1. Die Rhomboeder-Formengruppe weist als Basistyp einzelne, <1 mm große Rhomboederkristalle auf (Abb. 7a), deren Kristallflächen geschwungen ausgebildet sind, was sich in Dünnschliffen in einer Undulosität der Kristalle zeigt. Derartige Realkristalle sind auf Kristallbaufehler zurückzuführen (u.a. BORCHARDT-OTT 1997). Häufig resultiert hieraus ein schuppenartiges Gefüge auf den Kristallflächen. Die Rhomboederkristalle sind mehrheitlich zu bis über 1 cm großen Rhomboederketten verwachsen (Abb. 7b). Bei den

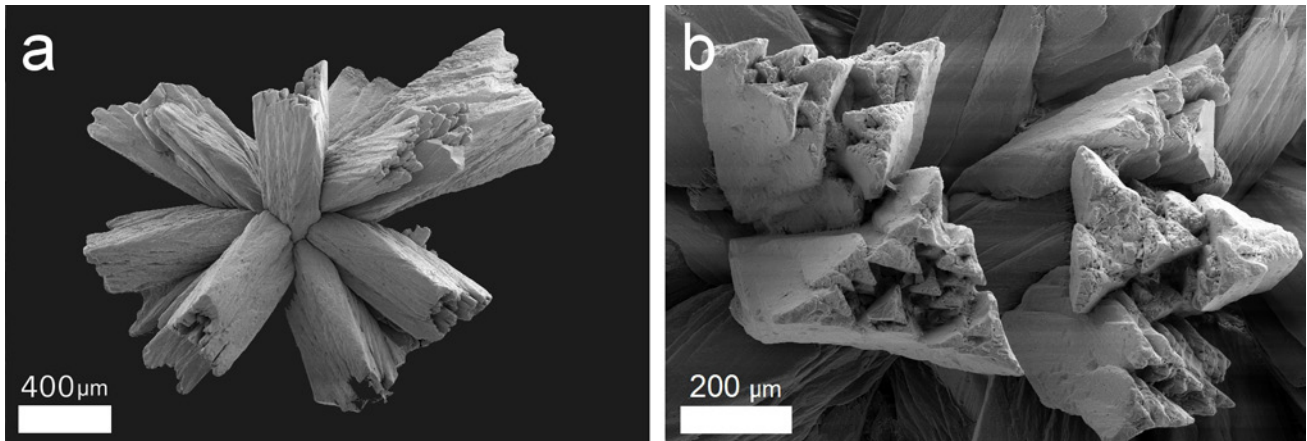


Abb. 9: REM-Aufnahmen klarer Calcitsphärolithe: a – Gesamtansicht; b – Blick aufs Wachstumsende.

Fig. 9: SEM-image of clear calcite spherulites: a – overall view; b – view to the growth side.

größeren Rhomboederkristallen wirken sich die Kristallbaufehler in einer gestuften Ausbildung aus, wodurch sich ein nahtloser Übergang von normalen Rhomboederketten zu skelettähnlichen Kristallsintern ergibt (Abb. 7e).

Bei den Kristallen der Rhomboeder-Formengruppe fallen untergeordnet angerundete Calcite mit ausgeprägter kaverner Internstruktur auf (Abb. 7c, d). Die Anrundung ist auf Umlagerung oder Anlösung zurückzuführen, wobei letzteres wahrscheinlicher ist, da die internen Kavernen ebenfalls gerundet ausgebildet sind.

2. Die Sphärolith-Formengruppe weist in der Makkaronihalle als Basistyp einen hantelähnlichen Sphärolithen auf (Abb. 8a, b). Diese Hanteln setzen sich aus leistenförmigen Fasern zusammen, wobei deren flache Seiten den Flächen initial vorhandener Rhomboeder zu entsprechen scheinen (vgl. Abb. 8b mit Abb. 7a). Gedrungene Formen dieser Hanteln zeigen ein schnabelartiges Aussehen (Abb. 8c, d), was den Kompositsphärolithen sensu RICHTER et al. (2008) entspricht. Die faserige Ausbildung der Sphärolithe ist auf ein bevorzugtes Wachstum in c-Achsenrichtung zurückzuführen, welches gegenüber einfachen Rhomboedern relativ schnell erfolgt sein muss, da REM-Aufnahmen von gebrochenen Sphärolithen skelettöse Fasern zeigen (Abb. 8e). Die von einem einfachen Sphärolithen abweichende Form stellt ein Resultat der besonderen Internstrukturierung der Fasern dar. Die Einzelfasern erweisen sich dünn schliffmäßig als undulös, was auf eine sich systematisch verändernde Gitterorientierung infolge von Kristallbaufehlern zurückzuführen ist. Nach EBSD (Electron Back Scatter Diffraction)-Untersuchungen von RICHTER & RIECHELMANN (2008) ist die c-Achsenorientierung in den Fasern vergleichbarer Sphärolithe des Malachitdoms bei Brilon (nord-östliches Sauerland) zweidimensional divergent. Die Kombination von systematischer Divergenz und unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur c-Achse verhindert die Genese eines einfachen Sphärolithen, sodass sich von der Kugel abweichende Formen ergeben müssen.

Die schnabelartigen Sphärolithe bzw. Kompositsphärolithe sind häufig kettenartig verwachsen, sodass sich Zopfsinter ergeben (Abb. 8f). Zopfsinter wurden erstmalig von ERLEMEYER et al. (1992) aus dem Malachitdom nördlich von Brilon beschrieben und von RICHTER & RIECHELMANN

(2008) als kryogene Speläopartikel erkannt. Die Zopfsinter der Makkaronihalle weisen Längen bis 2 cm auf, weshalb sie als größere kryogene Speläopartikelart relativ einfach in einer Höhle auszumachen sind.

Von besonderem Interesse sind vereinzelt zu beobachtende Verwachsungen verschiedener Speläopartikeltypen. So wachsen sphärolithische Sinter auf Rhomboederkristallsintern, was sensu CHAFETZ et al. (1985) auf eine zunehmende Kristallisationsgeschwindigkeit der Calcite bei zunehmender Sättigung der Lösung hindeutet (Abb. 7f).

Die klaren Kristalle und Kristallaggregate setzen sich aus nach der c-Achse langgestreckten Calciten mit prismatischen oder steil rhomboedrischen Seitenflächen und porös erscheinenden Kopfflächen zusammen (Abb. 9a, b). Die letztgenannte Ausbildung dokumentiert eine Subkristallzusammensetzung der Calcite, wobei die Dreizähligkeit der Einzelfasern besonders deutlich zum Ausdruck kommt. Eine vergleichbare Ausbildung haben MERGNER et al. (1992) von Schwimmkrusten des Malachitdoms (NE Sauerland) und RICHTER et al. (2013) von einer Calcitgeneration vor kryogenen Calciten der Riesenberghöhle (Süntel, Weserbergland) dokumentiert.

6 Geochemische Zusammensetzung

Die kryogenen und nichtkryogenen Calcitpartikel sind nach XRD-Untersuchungen mit $d_{(104)}$ -Werten von 3.033 Å bis 3.036 Å stöchiometrisch zusammengesetzt. Diese Daten waren zu erwarten, da der Iserlohner Massenkalk bezüglich des Calcits $d_{(104)}$ -Werte von 3.028 Å bis 3.035 Å ergeben hat, und die von VON KAMP (1972) dokumentierten, NNW/SSO-streichenden Dolomitgänge außerhalb des Bereichs der Makkaronihalle verlaufen. Derartig zusammengesetzte Gänge haben natürlich einen Einfluss auf die Zusammensetzung von Speläothemen, wie es NIGGEMANN & RICHTER (2006) mit Stalagmiten aus Aragonit und Mg-Calcit von der östlich gelegenen B7-Höhle belegt haben.

Die C/O-Isotopenuntersuchungen haben verschiedene Datenkollektive für warm- und kaltzeitliche Calcite ergeben (Abb. 10). Warmzeitliche „normale“ Speläotheme (Stalagmiten, Excentriques, Mikrobecken-Kristalle, Sinterfahnen, Makkaronis) weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -4.9 und -10.9 ‰ VPDB und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -4.0 und -6.1 ‰

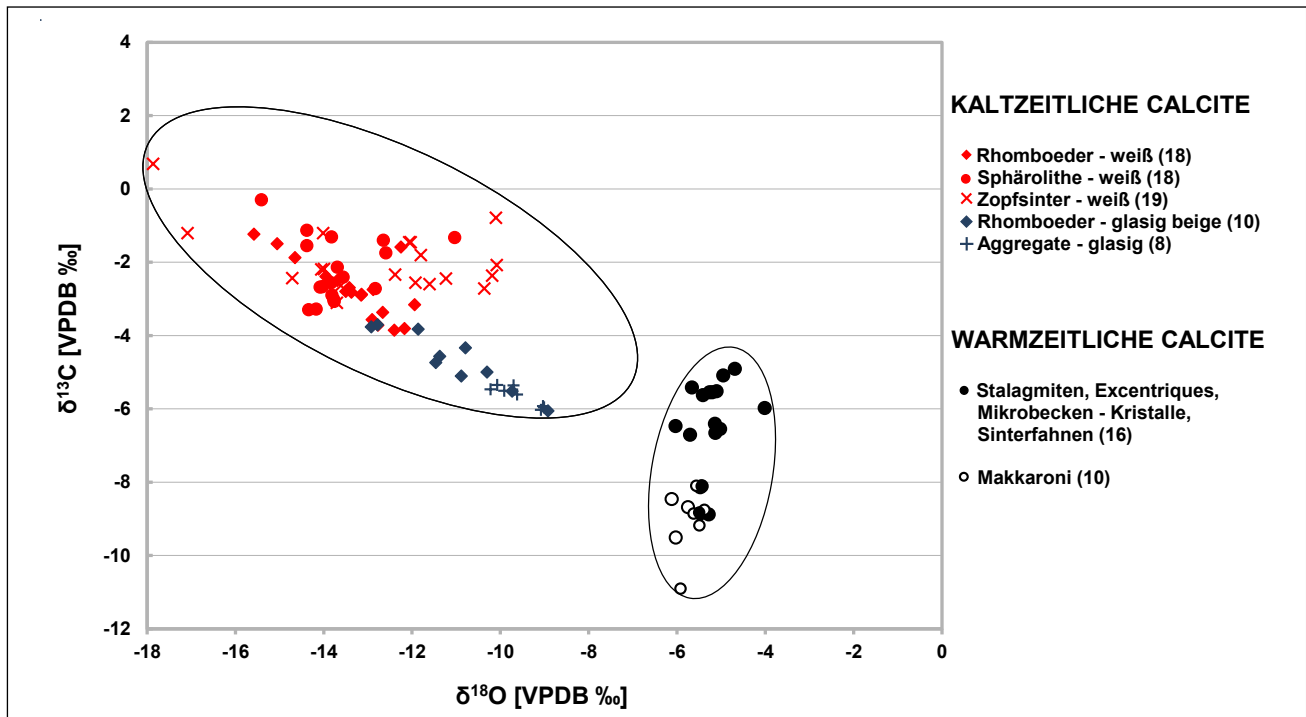


Abb. 10: C/O-Isotopenzusammensetzung von kryogenen (Rhomboeder, Sphärolithe, Zopfsinter) sowie nicht-kryogenen (glasige Aggregate) kaltzeitlichen Calciten und „normalen“ warmzeitlichen Calciten der Makkaronihalle.

Fig. 10: C/O-isotopic composition of cryogenic (rhombohedron, spherolithic braid sinter) as well as non-cryogenic (glassy aggregates) glacial epoch calcites and common warm interval calcites of the Makkaronihalle.

VPDB auf, wie es für warmzeitlich entstandene quartärzeitliche Speläotheme des Iserlohner Massenkalks typisch ist (NIGGEMANN 2000, WURTH 2002). Kaltzeitliche Speläotheme (kryogene und nichtkryogene Calcite) weisen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen +0.7 und -6.1 ‰ VPDB und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -8.9 und -17.9 ‰ VPDB auf. Insgesamt zeichnet sich für die kaltzeitlichen Calcite ein Trend zu schwererer C-Isotopie mit leichterer O-Isotopie im Datenkollektiv, wie es für Calcite langsam ausfrierender Becken typisch ist (ŽÁK et al. 2012, RICHTER et al. 2013).

Das Datenkollektiv der kaltzeitlichen Calcite kann aufgrund der C/O-Isotopenzusammensetzung weiter differenziert werden (Abb. 10):

1. Die weißen kryogenen Calcite (Rhomboeder, Sphärolithe, Zopfsinter) zeigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen +0.7 und -3.9 ‰ ohne weitere Differenzierungsmöglichkeit.

2. Die glasigen Calcitaggregate liegen C/O-isotopisch am Ende des Datenkollektivs Richtung C/O-Isotopenzusammensetzung warmzeitlicher Calcite. Als Interpretation bietet sich eine kaltzeitliche Genese vor dem Ausfrieren von Sinterbecken, wie es RICHTER et al. (2010 a, 2013) für entsprechende Partikel des Herbstlabyrinths (N-Hessen) sowie der Riesenberghöhle (Süntel) angenommen haben.

3. Die glasig beige Rhomboedersinter sind C/O-isotopisch zwischen den glasigen Calcitaggregaten und den weißen kryogenen Calciten positioniert. Da sie größenmäßig nicht von den weißen Rhomboedersintern zu unterscheiden sind, kann es sich nicht um Initialbildungen eines ausfrierenden Beckens handeln, wobei die weißen Kristallformen Letzausscheidungen wären. Wahrscheinlich handelt es sich bei den unterschiedlich gefärbten Calciten um Präzipitate verschiedener Sinterbecken. Dabei könnten die glasig-beige Rhomboedersinter kaltzeitliche Calcite widerspiegeln,

die in Mikrobecken auf Eis gebildet worden sind, während die weißen Sinter in Mikrobecken mit Eisbedeckung entstanden sind – d.h. kryogene Calcite (vgl. Kap. 8).

7 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen

Die korrigierten U/Th-Alter ergaben für alle 5 Proben weichselzeitliche Alter zwischen 33.0 und 28.6 ka (Tab. 1). Aufgrund der hohen Urangelhalte von 1.1 bis 3.3 $\mu\text{g}/\text{g}$ (Tab. 1) ist der Effekt der Detrituskorrektur für alle 5 Proben gering (maximal 450 Jahre). Im Rahmen der Fehler stimmen die korrigierten und unkorrigierten Alter für alle 5 Proben überein (Tab. 1). Bei einem Vergleich mit der O-Isotopenkurve des NGRIP-Eisbohrkerns (vgl. Abb. 11) markieren die Datierungen einen Bereich zwischen den Grönlandinterstadialen (GI) 4 und 6. Mehrere Klimaschwankungen zeichnen diesen Zeitabschnitt aus, der im norddeutschen Raum nach LITT et al. (2007) dem Denekamp-Interstadial mit Tundra- bis Strauchtundravegetation entspricht.

Kryogene Calcitpartikel gleichen Alters sind von RICHTER et al. (2009) aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal (Bergisches Land) und von RICHTER et al. (2010 a) aus dem Herbstlabyrinth bei Breitscheid (N-Hessen) beschrieben worden. Nach einer Zusammenstellung von Žák et al. (2012) über kryogene Calcite in mitteleuropäischen Höhlen zeichnet sich die Zeitspanne 28–40 ka durch eine besondere Häufung aus.

8 Zusammenfassende Diskussion

Partikel Ausbildung

Vollständig erhaltene Speläopartikel des Höhlenbodens der Makkaronihalle lassen sich aufgrund reichhaltiger (A)

Tab. 1: $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen der kryogenen (1–4) und nichtkryogenen (5) kaltzeitlichen Speläopartikel.

Tab. 1: $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -age datings of cryogenic (1–4) and noncryogenic (5) glacial epoch speleo particles.

	Probe	^{238}U [$\mu\text{g}/\text{g}$]	^{232}Th [ng/g]	$[\text{}^{234}\text{U}/\text{}^{238}\text{U}]$	$[\text{}^{230}\text{Th}/\text{}^{238}\text{U}]$	Unkorrigiertes Alter [ka]	Korrigiertes Alter [ka]
1	weißer Zopfsinter 1	1.111 ± 0.007	9.1 ± 0.1	1.7171 ± 0.0026	0.4569 ± 0.0022	33.17 ± 0.18	33.00 ± 0.20
2	weißer Zopfsinter 2	2.25 ± 0.01	18.6 ± 0.2	1.7240 ± 0.0043	0.4396 ± 0.0019	31.60 ± 0.17	31.47 ± 0.18
3	weißer Rhomboedersinter	2.38 ± 0.02	40.5 ± 0.4	1.7030 ± 0.0029	0.4059 ± 0.0020	28.66 ± 0.14	29.17 ± 0.17
4	beige Rhomboedersinter	3.30 ± 0.02	13.3 ± 0.1	1.7148 ± 0.0027	0.4016 ± 0.0016	29.40 ± 0.15	28.60 ± 0.14
5	glasiges Calcitaggregat	2.28 ± 0.02	61.5 ± 0.6	1.6994 ± 0.0053	0.4030 ± 0.0031	29.45 ± 0.20	29.01 ± 0.26

und weniger (B) Anteile an Gas- und/oder Flüssigkeitseinschlüsse differenzieren:

A. Milchigweiße bis -beige Kristallpartikel lassen sich in eine Rhomboeder-Formengruppe (Rhomboederkristalle, Rhomboederketten) und eine Sphärolith-Formengruppe (hantel- und schnabelförmige Sphärolithe, Zopfsinter) unterteilen. Derartige bis zu 2 cm große Speläopartikel sind in den letzten Jahren wiederholt aus Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges beschrieben worden und aufgrund ihrer anormalen O-Isotopenzusammensetzung (s.u.) als kryogene Bildungen erkannt worden (u. a. RICHTER et al. 2008, RICHTER et al. 2009). Ein skelettartiges Wachstum tritt hier nur bei den Fasern der Sphärolithe auf. Zudem überwachsen Sphärolithe Rhomboederkristalle, sodass ein schnelleres, finales Wachstum für die Sphärolithe anzunehmen ist. Das facettenreiche Wachstum bei Rhomboederketten haben RICHTER et al. (2011, Abb. 6) bereits als Skelettbildung bezeichnet, aber aus heutiger Sicht sollte nur bei den Calcitfasern von schnellerem Wachstum mit teilweise vorhandener Skelettausbildung gesprochen werden.

B. Klare Kristalle und Kristallaggregate mit prismatischen oder steilrhomboedrischen Seitenflächen und porös erscheinenden Kopfflächen gleichen Kristallbildungen warmzeitlicher Schwimmkrusten (u.a. MERGNER et al. 1992, TIETZ 1995, TAYLOR & CHAFETZ 2004). Untersuchungen an weichselzeitlichen Kristallsanden von der Oberfläche von Versturzböcken der Rätselhalle des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems (N-Hessen) haben ein Überwachsen klarer Kristallaggregate durch milchigweiße Calcite aufgezeigt, wobei die O-Isotopenzusammensetzung der klaren Calcite normalen Sinterbeckenkristallen nahe kommt, während sich die milchigweißen Überzüge aufgrund ihrer leichten O-Isotopenzusammensetzung als kryogen erwiesen haben (RICHTER et al. 2010).

C/O- Isotopenzusammensetzung

Die anormal leichte O-Isotopenzusammensetzung der milchigweißen Speläopartikel der Rhomboeder- und Sphärolith-Formengruppen ($\delta^{18}\text{O}$ -Werte bis -18‰ VPDB) unterstreicht deren kryogene Bildung. Dieser Sachverhalt ist erstmalig von ŽÁK et al. (2004) für Höhlen im östlichen Mitteleuropa und von RICHTER & NIGGEMANN (2005) für Höhlen im zentralen Mitteleuropa vorgestellt worden (zusammenfassende Kompilation: ŽÁK et al. 2012). Dabei ist die Calcitgenese an ein langsames Ausfrieren von Sinter-

becken gebunden, sodass nach CLARK & FRITZ (1997) und SOUCHEZ et al. (2000) das ^{18}O -Isotop vorzugsweise im Eis fixiert wird und die zeitgleich entstehenden Calcite eine leichte O-Isotopenzusammensetzung aufweisen. Zu diesem Faktum passt der Trend hin zu leichteren O-Isotopenzusammensetzung in kryogenen Sphärolithen des Malachitdoms von innen nach außen (RICHTER & RIECHELMANN 2008). Dieser Trend und die generell niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte schließen Wasserverdunstung aus, da diese zu einem bevorzugten Entweichen des ^{16}O in die Gasphase (DREYBRODT 2008) und zu höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten geführt hätten, wie es für Kryocalcite schneller Genese charakteristisch ist (u.a. LACELLE et al. 2009). Die C-Isotopenzusammensetzung der Kryocalcite der Makkaronihalle weist gegenüber „normalen“ Speläothemen gleiche bis geringfügig erhöhte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf, da sie unter einer Eisschicht im eher geschlossenen System gebildet worden sind (ausführliche Diskussion bei RICHTER et al. 2013).

Die C/O-Isotopenzusammensetzung der klaren Calcit-sphärolithe liegt mit relativ leichten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und relativ schweren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten am Ende der Datenwolke kaltzeitlicher Calcite in der Nähe der C/O-Isotopenzusammensetzung warmzeitlicher Calcite (Abb. 10). Die gegenüber den letztgenannten Calciten höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind auf eine niedrigere Temperatur zurückzuführen. Wahrscheinlich handelt es sich bei den glasigen Calcitaggregaten um Ausscheidungen in einem Sinterbecken vor dem Ausfrieren. Derartige kaltzeitliche, aber nichtkryogene Calcite haben bereits RICHTER et al. (2010, 2011) von weichselzeitlichen Kristallsanden des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems beschrieben. Die glasigen beigefarbenen Rhomboederpartikel werden aufgrund ihrer kaum von den klaren Sphärolithen unterscheidbaren C/O-Isotopenzusammensetzung (Abb. 10) genetisch ebenfalls in den Übergangsbereich zwischen Eisse- und Ausfrierstadium eingeordnet, wie es von RICHTER et al. (2013) auch für die Calcitpartikel ehemaliger Pools der Weichselkaltzeit aus der Riesenberg-höhle (Süntel) gezeigt worden ist.

$^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen

Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen belegen mit 28.6 bis 33.0 ka spätweichselzeitliche Calcitbildungen über eine Zeitspanne von 4.4 ka. Da sich diese Zeitspanne durch mehrere Stadi- und Interstadialzeiten auszeichnet (Tab. 1 und Abb. 11; z.B. Denekamp-Interstadial sensu LITT et al. 2007), kann

mit mehreren kaltzeitlichen Calcitgenerationen gerechnet werden. Da für die Calcitbildung in ausfrierenden Becken von Höhlen eine entsprechende Zuführung karbonathaltiger Wässer notwendig ist, findet die Genese von Kryocalciten besonders im Übergang von Kalt- zu Warmphasen mit schwankenden Temperaturverläufen statt (ŽÁK et al. 2012). Dabei bildet sich beim Erreichen der 0°C-Isotherme am Höhlendach zunächst Eis in der Höhle (u.a. PIELSTICKER 2000), und der weiterhin mehrjährig schwankende Temperaturverlauf um 0°C sorgt für Eisbildung sowie Kryocalcitgenese (vgl. Cartoonserien von RICHTER et al. 2010 a und

ŽÁK et al. 2012). Vor der Kryocalcitgenese in ausfrierenden Seen gibt es die Möglichkeit von Calcitbildung in den Pools auf Eis. Diese nichtkryogenen kaltzeitlichen Calcite (s. C/O-Isotopenzusammensetzung) haben $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter, die ebenfalls in die Spanne der Alter für kryogene Calcite desselben Vorkommens fallen (Tab. 1, Abb. 11).

Natürlich können Kryocalcite auch im Übergang von Warm- zu Kaltphasen oder zu Zeiten diskontinuierlichen Permafrosts (mündl. Mitt. S. Breitenbach) gebildet werden, sofern die Übergänge mit stärkeren Temperaturschwankungen verbunden sind. So haben RICHTER & RIECHEL-

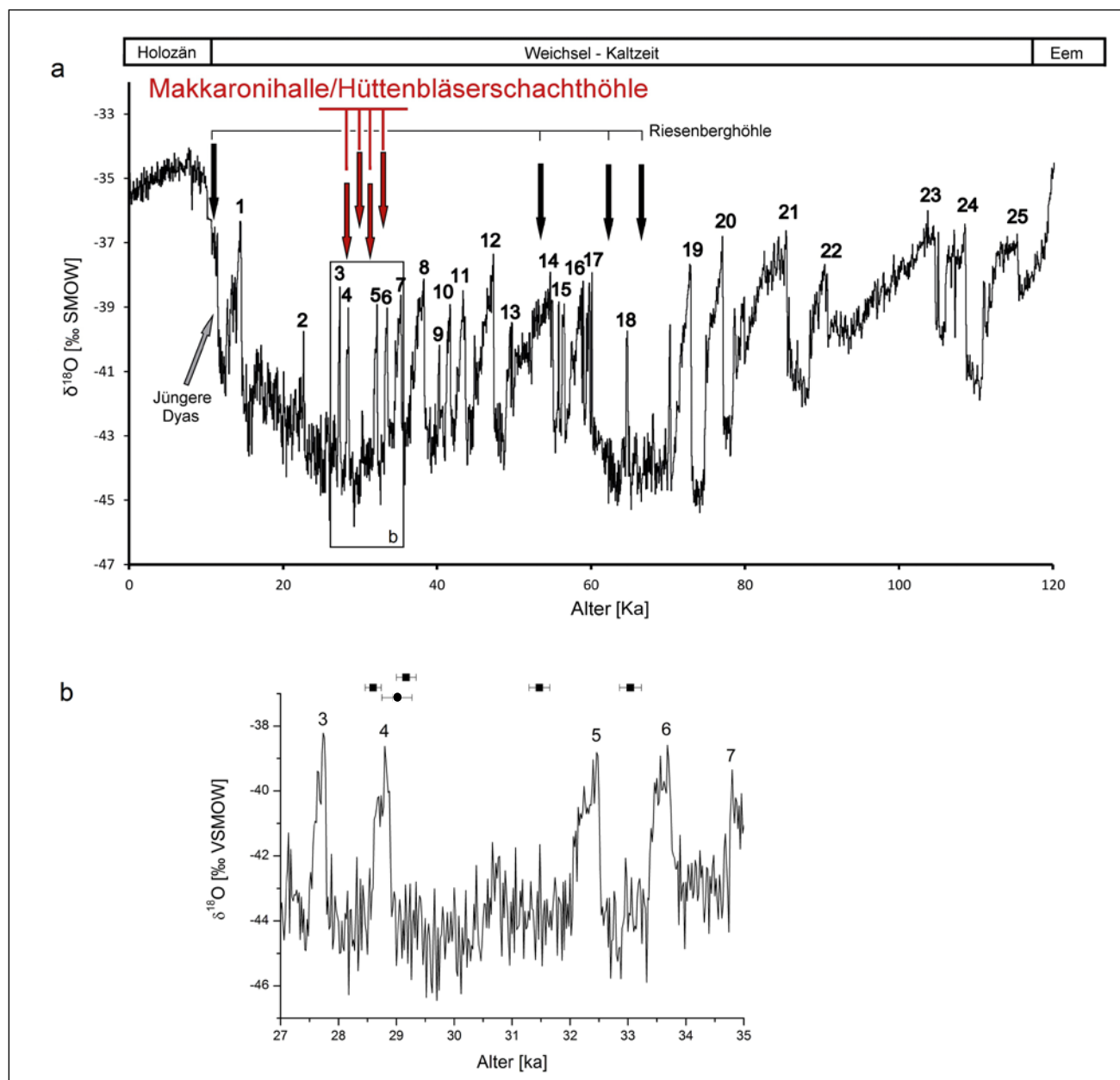


Abb. 11: a – Korrelation der vier $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen von Kryocalciten der Makkaronihalle sowie der Kryocalcitdatierungen der Riesenberghöhle (RICHTER et al. 2013) im Vergleich zur $\delta^{18}\text{O}$ -Kurve des NGRIP-Eisbohrkerns (NORTH GREENLAND ICE CORE PROJECTS MEMBERS 2004). 1–25 = Interstadiale der Weichselkaltzeit (u.a. WOLFF et al. 2010); gleichbezahlte Stadiale folgen jeweils den Interstadialen. b – Zoom in den für die Makkaronihalle/ Hüttenbläuserschachthöhle relevanten Zeitabschnitt. Die Quadrate mit Fehlerbalken geben die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter der Kryocalcite an und der Punkt mit dem Fehlerbalken gibt das $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter für ein nichtkryogenes kaltzeitliches Calcitaggregat an.

Fig. 11: a – Correlation of four $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -age datings of cryocalcites of Makkaroni Hall as well as cryocalcite datings of the Riesenberghöhle (RICHTER et al. 2013) in comparison to $\delta^{18}\text{O}$ -curve of NGRIP-ice cores (North Greenland Ice Core Projects members 2004). 1–25 = Interstadials of Weichselian glacial epoch (u.a. WOLFF et al. 2010); stadials with the same number belong follow the respective interstadials. b – Zoom into the time segment, which is relevant for Makkaroni hall and Hüttenbläuserschacht. The squares with the error bars indicate the $^{230}\text{Th}/\text{U}$ ages of the cryo calcites and the point with the error bar indicates $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -age for a non-cryogenic glacial epoch calcite aggregate.

MANN (2008) die Bildung von Kryocalciten im Übergang vom Bölling-Interstadial zur Jüngeren Dyas mittels $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen belegt. Insgesamt war jedoch eine ideale Situation zur Bildung von Kryocalciten während der Weichselkaltzeit gegeben, wenn Höhleneis mit temporär vorhandenen aufliegenden Eisseen über eine längere Zeit stabil war. So zeigt die vorliegende Studie mehrere Kryocalcitgenesen in der Makkaronihalle zwischen 28.6 und 33.0 ka. Ein weiteres Beispiel ist die Riesenberghöhle im Korallenoolith des Süntel, in der mehrere – relativ eng beisammen liegende – Kryocalcitgenesen zwischen 53.7 und 66.3 ka nachgewiesen werden konnten (RICHTER et al. 2013).

Nach dem Abschmelzen des Höhleneises sind schließlich die verschiedenen kryogenen und nichtkryogenen kaltzeitlichen Calciten auf den Höhlenboden gesunken und teilweise stärker umgelagert worden, worauf Zurundungseffekte bei einzelnen Kryocalciten hindeuten.

Bezüglich einer zeitlichen Zuordnung zur Eiskernchronologie sollte man allerdings berücksichtigen, dass die herkömmliche Eiskernaltersmodelle nach MEISE et al. (1997) Fehler bis zu 10% beinhalten. Neuere, auf Lagenzählungen basierende, Altersmodelle (GICC05) haben nur noch einen maximalen Fehler von 3 % in diesem Altersbereich (ANDERSEN et al. 2006) – d.h. etwa 900 Jahre Unsicherheit.

Weiterhin können winzige Karbonateinschlüsse der beobachteten Pigmentlagen (s. Kap. 5) sowie jüngere Anwächse an den Speläopartikeln zu Verfälschungen („zu junge Alter“) bei den $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen führen. Nur eine akribisch durchgeführte Selektion der Speläopartikel – nach Möglichkeit auf kristallinterne Zonen beschränkt (z.B. zeitaufwändige Mikromill-Beprobung) – kann zu genaueren Aussagen führen.

Permafrostmindestdicke

DOBINSKI (2011) definiert den Begriff Permafrost als oberflächennaher Bereich aus Gestein, Boden, Eis und/oder organischer Substanz, der über mindestens zwei fortlaufende Jahre einer Temperatur von 0°C und darunter ausgesetzt ist (vgl. PERMAFROST SUBKOMMITTEE NRC CANADA 1998). Damit belegen die häufig beschriebenen Frostsprengungen von Speläothemen (u.a. KYRLE 1929–1931, KEMPE 1989 und 2008) keine Permafrostzeit, da sie auch durch ein kurzzeitiges Gefrieren verursacht worden sein können. Ein Permafrosteinfluss in Höhlen wird erst über das langfristig erfolgende Ausfrieren von Sinterbecken belegt, wobei mehrjährig erfolgende solarklimatisch (nicht höhlenklimatisch – z.B. Sackhöhlen) bedingte Schwankungen den Durchfluss karbonathaltiger Lösungen erhöhen (s. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung), wodurch sich der Anteil kryogener Calcite erhöht (ŽÁK et al. 2012). Diese Situation ist für die Makkaronihalle in der Zeitspanne 28.6 bis 33 ka vor heute in idealer Weise gegeben, woraus sich für den betrachteten Zeitraum eine Mindestdicke des Permafrosts von 34 m ergibt (Fundtiefe der Kryocalcite unter nächstgelegenen Punkt der Geländeoberfläche). Nach LIEDTKE (1993) und VANDENBERGHE & PISSART (1993) hat sich zur Zeit des Pleriglazials der Weichselzeit im Periglazialgebiet zwischen skandinavischem und alpinem Vereisungsgebiet diskontinuierlicher und kontinuierlicher Permafrost entwickelt, wobei den kältesten Abschnitten (72–61 ka und 27–17 ka) übereinstimmend

ein kontinuierlicher Permafrost zugeschrieben wird. Aufgrund der größten Verbreitung von Kryocalciten in Mitteleuropa in der Spanne von 40–21 ka wird in diesem Abschnitt eine bedeutende Periode von Auf- und Abbau von Permafrost gesehen (ŽÁK et al. 2012). Nach einer Literaturkompilation von ŽÁK et al. (2012) ist von einer maximalen Permafrostdicke von >100 m auszugehen (d.h. tiefer als die von EHLERS (1994) angegebenen größten Eiskeile (40 m) bzw. kryogenen Braunkohlediapire (50 m)), auch wenn präzise Belege bislang fehlen.

Während der Interstadialzeiten taut der Permafrostboden von oben her auf. Erreicht die Auftaufront eine Höhlendecke, kann Tropfwasser eindringen und eine Eisschicht am Höhlenboden bilden (ŽÁK et al. 2012), sofern nicht noch Alteis in der Höhle vorliegt. Bei anschließend anzunehmenden langsam erfolgenden Temperaturwechseln können Aufbau und Ausfrieren von Pools auf Eis angenommen werden. An die Ausfrierzeiten ist die Genese der Kryocalcite gebunden. Im Verlauf der spät/postglazialen Erwärmungsphasen ist der Permafrostboden aufgetaut, sodass die Kryocalcite in den mitteleuropäischen Höhlen des ehemaligen Periglazialgebietes nun auf dem Höhlenboden liegen.

Weitere Kryo- Hinweise in der Hüttenbläuserschachthöhle

Von einer eindrucksvollen Eishaftung in der Riesenkluft (östlich der Makkaronihalle, vgl. Abb. 3) berichtet PIELSTICKER (2000): „In etwa 8 m über dem Höhlenboden hängt eine etwa 50 cm große Deckensinterpartie mit abgebrochenen Makkaronis fast senkrecht an der Wandversinterung. Diese Eishaftung dokumentiert deutlich eine über einen gewissen Zeitraum stabile Eislage in der Höhle in Verbindung mit Sinterwachstum.“ Leider konnten im Bodensediment der Riesenkluft keine Kryocalcite gefunden werden, sodass sich ein ausfrierender Eisse auf Eis nicht nachweisen ließ. Eisse- und Kryocalcitbildungen muss es aber auch in weiteren Teilen der Hüttenbläuserschachthöhle gegeben haben. Die Höhlenforscher A. Platte und U. Polikeit (Höhlengruppe Letmathe) haben 2011 Speläopartikel vom Höhlenboden der Dunkelkammer aufgesammelt (WSW⁶ der Makkaronihalle, vgl. Abb. 3), die sich nach Lupenbetrachtung als typische Kryocalcite erwiesen haben. Auffällig waren 5 mm große sphärolithische Partikel mit napfförmiger Vertiefung, wie sie ERLEMEYER et al. (1992) erstmalig vom Boden des Malachitdoms nördlich von Brilon als Cupula beschrieben haben. Die Kryocalcitgenese dieses Speläopartikeltyps konnte schließlich von RICHTER & RIECHELMANN (2008) aufgrund anormal leichter O-Isotopenzusammensetzung ($\delta^{18}\text{O}$ -Werte bis -16.0‰ VPDB) belegt werden.

Ausblick

Nach einer Zusammenstellung von ŽÁK et al. (2012) sind im mitteleuropäischen Raum inzwischen 20 Höhlen mit kryogenen Calciten und somit Aussagen zur Mindestdicke des Permafrosts bekannt. Die Rekonstruktion der Permafrostverbreitung im pleistozänen Periglazialgebiet zwischen Skandinavischer- und Alpiner Vereisung (u.a. VANDENBERGHE 2001) lässt sich mittelfristig über weitere Funde sowie Bearbeitungen kryogener Calcite bezüglich

Ausfrierzeiten und Angaben zur Mindestdicke von Permafrost verfeinern, sodass letztendlich eine genauere Klimarekonstruktion entworfen werden kann. Aufgrund des Vorkommens mehrerer Kryocalcitgenerationen in einer Höhle erscheinen das Herbstlabyrinth-Adventshöhle-System (RICHTER et al. 2011), die Riesenberghöhle (RICHTER et al. 2013) und die Hüttenbläuserschachthöhle (diese Arbeit) für weitere Bearbeitungen besonders geeignet.

Zudem sollten auch aufbauend auf den Untersuchungen von RICHTER & RIECHELMANN (2008) kryogene Calcitpartikel hochaufgelöst von innen nach außen untersucht werden, um präzise Aussagen zur Genese der Calcite im Verlauf des Ausfrierens machen zu können. Zudem sollten künftige weiter westlich in Richtung Atlantik gelegene Höhlen nach Kryocalciten abgesucht werden, um die Westgrenze des weichselzeitlichen Permafrosts auf zu spüren. Weiterhin gilt es vermehrt Höhlensedimente zwischen warmzeitlichen Sintern des Quartärs zu untersuchen um präweichselzeitliche Kryocalcite aufzuspüren. Erste saalezeitliche Kryocalcite haben ŽÁK et al. (2009) aus der slowakischen Cold Wind Cave beschrieben.

Bei weiteren Studien zur Genese quartärer Kryocalcite sollte auch zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Permafrost unterschieden werden. So führen VAKS et al. (2013) ein regional unterschiedlich intensives Speleothemwachstum in Höhlen Sibiriens auf ein regionales Muster verschiedener Permafrostarten zurück. Im Fall der Kryocalcite der Hüttenbläuserschachthöhle koinzidiert die Genese mit einer für Mitteleuropa allgemein angenommenen Zeit mit kontinuierlichem Permafrost, aber spätglaziale Kryocalcite mit Altern von 13–15 ka (Malachitdem/Brilon, RICHTER & RIECHELMANN 2008) und von 11.9–12.0 ka (Riesenberghöhle/Süntel, RICHTER et al. 2013) konnten bislang nur in zwei Höhlen Zentraleuropas beobachtet werden. Nur aus einer mitteleuropäischen Höhle – der schachtartig angelegten Apostelhöhle bei Brilon (Sauerland) konnte das ungewöhnliche Alter von 83.5 ka für Kryocalcite bestimmt werden (RICHTER et al. 2010b). Bei den letztgenannten Vorkommen spielen möglicherweise besondere speleologische Verhältnisse (temporär wechselnde Bewetterung u.a.) eine Rolle, so dass diese Vorkommen einen diskontinuierlichen Permafrost widerspiegeln könnten. Andererseits können ungewöhnliche Alter von grobkörnigen Kryocalciten auch auf kristallintern mehrere Calcitalter zurückzuführen sein und somit Mischalter darstellen (ŽÁK et al. 2012). Hochaufgelöst untersuchte Kryocalcite des alpinen diskontinuierlichen Permafrosts zur Zeit des Mittelalters werden von LUETSCHER et al. (2013) auf diffizile Klimaschwankungen zurückgeführt, so dass den Kryocalciten diskontinuierlicher Permafrostgebiete offensichtlich eine besondere Bedeutung zukommt.

9 Conclusions

A. The speleo particle spectrum of the unconsolidated sediments of the Makkaroni Hall (10 m Ø, lateral hall of the Hüttenbläuserschacht Cave) can be differentiated by petrographic/geochemical criteria into (1) relocated older normal speleothems (soda straws, stalactites, stalagmites, excentriques, draperies), (2) crystal face defined calcite crys-

tals and calcitic crystal aggregates. White to beige crystal particles can be distinguished from clear crystal particles as particle group 2 (Ø >1 cm), their genesis is caused by precipitation in lakes on ice.

B. The white to beige crystal particles belong to the rhombohedron shaped groups (single rhombohedron, chains of rhombohedrons) or to the spherulite shaped groups (dumbbell-to beak-shaped spherulites, braided speleothem). Both particle shapes are typical for cryogenic calcites in middle European caves and perhaps in all caves worldwide. Clear crystal particles cannot be distinguished by their shape from calcite from recent cave ponds.

C. The C/O isotopic composition of the rhombohedron and spherulite shaped groups with $\delta^{18}\text{O}$ values between -8.9 and -17.9 ‰ as well as $\delta^{13}\text{C}$ values between $+0.7$ and -6.1 ‰ can clearly be distinguished from normal warm period/interglacial speleothems (stalagmites, excentriques, crystals in cave ponds, draperies) with $\delta^{18}\text{O}$ values between -4.0 and -6.1 ‰ as well as $\delta^{13}\text{C}$ values between -4.9 and -10.9 ‰. The former calcites indicate a tendency to lighter O and heavier C values. Compared to other caves with cryogenic calcites, this trend indicates a cave with medium ventilation. Trends of cryocalcites of other caves with heavier C values indicate caves with higher ventilation whereas caves with lower C values indicate caves with lower ventilation (comp. RICHTER et al. 2013).

The crystal face defined calcite crystals as well as the calcitic crystal aggregates with light O and heavy C isotope values indicate typical isotope values of calcites, which are formed by progressive freezing of carbonate bearing solutions. The other crystal face defined calcite crystals as well as calcitic crystal aggregates with heavier O and lighter C isotopic values may reflect cold water genesis, whereupon the formation in lakes on ice before complete freezing is most likely.

D. $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -dating of speleo particles from the glacial period indicate several times of complete freezing during the younger Weichselian in the time between 28.6 and 33.0 ka. Such a short-time sequence (0.5 to 2.5 ka) of freezing and melting indicates multiple series of stadials and interstadials, which is in accordance with ice core data from Greenland.

E. Dating of cryocalcites of middle European caves allows the estimation of the thickness of constantly frozen ground in the area of respective cave. The freezing time in the „Makkaroni“ hall proves a minimum thickness of 34 m for constantly frozen ground at the time periode from 28.6 to 33.0 ka in north-western Germany. This proves a permafrost freeze out level. Letter can reach a thickness of > 100 m.

Danksagung

Für technische Unterstützungen danken wir Dr. S. Niggemann und U. Polikeit (Iserlohn) sowie Dr. D. Buhl, B. Gehnen, Dr. R. D. Neuser und Dr. T. Reinecke (Bochum).

Konstruktive Hinweise zur Verbesserung des Manuskripts verdanken wir den Begutachtungen von zwei anonymen Reviewern.

Literatur

- ANDERSEN, K.K., SVENSSON, A., JOHNSEN, S., RASMUSSEN, S.O., BIGLER, M., RÖTHLISBERGER, R., RUTH, U., SIGGAARD-ANDERSEN, M.-L., STEFFENSEN, J.P., DAHL-JENSEN, D., VINTHER, B.M. & CLAUSEN, H.B. (2006): The Greenland ice core chronology 2005, 15–42 kyr Part 1: constructing the time scale. – *Quaternary Science Reviews*, 25: 23–24.
- BAKER, A., SMART, P.L. & FORD, D.C. (1993): Northwest European paleoclimate as indicated by growth frequency variations of secondary calcite deposits. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 100: 191–301.
- Borchardt-Ott, W. (1997): *Kristallographie*. – 5. Auflage, 347 S.; Berlin Heidelberg (Springer).
- CHAFETZ, H.S., WILKINSON, B.H. & LOVE, K.M. (1985): Morphology and composition of non-marine carbonate cements in near-surface settings. – In: SCHNEIDERMANN, N. & HARRIS, P.M. (eds.): *Carbonate Cements*. – *Sol. Econ. Paleont. Mineral. Spec. Mineral. Spec. Publ.*, 36: 337–347.
- CHENG, H., EDWARDS, R. L., HOFF, J., GALLUP, C. D., RICHARDS, D. A. & ASMEROM, Y. (2000): The half-lives of uranium-234 and thorium-230. – *Chemical Geology* 169: 17–33.
- CLARK, I. & FRITZ, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. – 328 S.; New York (Lewis Publisher).
- DOBINSKI, W. (2011): Permafrost. – *Earth Science Review*, 108: 158–169.
- DREYBRODT, W. (2008): Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating H₂O–CO₂–CaCO₃ solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 72: 4712–4724.
- DREYER, R., NIGGEMANN, S., RICHTER, D.K. & RIECHELMANN, D.F.C. (2008): Groundwater table caves: Quaternary cave systems in the North Eastern Rhenish Slate Mountains (Germany). – EDGG Exkursionsführer und Veröffentlichungen der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften (EDGG), Heft 237: 35–50.
- EHLERS, J. (1994): *Allgemeine und historische Quartärgeologie*. – 385 S.; Stuttgart (Enke).
- ELBRACHT, J. (2010): Karbonatische Zementation pleistozäner Lockersedimente Nordwest-Deutschlands. – *Geologisches Jahrbuch Sonderhefte*, A 2: 225 S.
- ERLEMEYER, M., HASENMAYER, B. & SCHUDELSKI, A. (1992): Das Höhlensystem Kreiselhalle – Malachitdom – ein bemerkenswerter Aufschluss für Höhlenminerale. – In: GEOLOGISCHES LANDESAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (Hrsg.): *Der Malachitdom. Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland*. – 69–89; Krefeld.
- GENTY, D., BLAMART, D., OUAHDI, R., GILMOUR, M., BAKER, A., JOUZEL, J., & VAN-EXTER, S. (2003): Precise dating of Dansgaard – Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. – *Nature*, 421: 833–837.
- GREBE, W. (1994): Die Hüttenbläuserschachthöhle – eine neuentdeckte Höhle in Iserlohn-Letmathe. – *Mitteilungen & Berichte. Speläogruppe Letmathe*, 10: 49–65.
- GREBE, W. (2007): Die Höhlen im Grüner Tal – eine einzige Riesenhöhle? Erklärungen zum speläogenetischen Zusammenhang der Höhlen im Grünerbachtal bei Iserlohn. – *Speläologisches Jahrbuch, Verein für Höhlenkunde in Westf., Tagungsband 2007*, 30–32.
- JOCHUM, K. P., WILSON, S. A., ABOUCHAM, W., AMINI, M., CHMELEFF, J., EISENHAUER, A., HEGNER, E., IACCHERI, L. M., KIEFFER, B., KRAUSE, J., McDONOUGH, W. F., MERTZ-KRAUS, R., RACZEK, I., RUDNICK, R. L., SCHOLZ, D., STEINHOEFEL, G., STOLL, B., STRACKE, A., TONARINI, S., WEIS, U. & WOODHEAD, J. D. (2011): GSD-1G and MPI-DING Reference Glasses for *In Situ* and Bulk Isotopic Determination. – *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35: 193–226.
- KEMPE, S. (1989): Sinterschäden: Verursacht durch Permafrost oder Erdbeben? – *Mitteilungen des Verbandes der Deutschen Höhlen- und Karstforscher*, 35: 87–90.
- KEMPE, S. (2008): Natürliche Sinterschäden, Indikatoren für glaziales Höhlenleis in Mitteleuropa (Mitarbeit I. Bauer, H. Dirks, D. Döppes, I. Dorsten, A. Eisenhauer, W. Rosendahl). – *Stalactite* 58/1: 38–42.
- KYRLE, G. (1929–1931): Frostsprengungen im Höhlensinter. – *Speläologisches Jahrbuch* 11/12: 134–136.
- LACELLE, D., LAURIOL, B. & CLARK, I.D. (2009): Formation of seasonal ice bodies and associated cryogenic carbonates in cavern de L'ours, Québec, Canada: Kinetic isotope effect and pseudo-biogenic crystal structures. – *Journal of Cave and Karst Studies*, 71: 48–62.
- LIEDTKE, H. (1993): Phasen periglaziär-geomorphologischer Prägung während der Weichseleiszeit im norddeutschen Tiefland. – *Geomorph. N.F., Suppl. Bd.* 93: 69–94.
- LITT, T., BEHRE, K.-E., MEYER, K.-D., STEPHAN, H.-J. & WANSA, S. (2007): Stratigraphische Begriffe für das Quartär des norddeutschen Vereisungsgebietes. – *Eiszeitalter und Gegenwart*, 56/1–2: 7–65.
- LUETSCHER, M., BORREGUERO, M., MOSELEY, G.E., SPÖTZ, C. & EDWARDS, R.L. (2013): Alpine permafrost thawing during the Medieval Warm Period identified from cryogenic cave carbonates. *The Cryosphere*, 7: 1073–1081.
- MEESE, D.A., GOW, A.J., ALLEY, R.B., ZIELINSKY, G.A., GROOTES, P., RAM, M., TAYLOR, K.C., MAYEWSKI, P.A. & BOLZAN, J.F. (1997): The Greenland Ice Sheet Project 2 depth – age scales Methods and results. – *Journal of Geophysical Research*, 102/C 12: 26.411–26.423.
- MERGNER, W., BRIX, M.R., HAGEMANN, P., OELZE, R. & RICHTER, D.K. (1992): Sinterbecken im Malachitdom mit wasserspiegelparallelen Karbonatkrusten. – In: GEOLOGISCHES LANDESAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (Hrsg.): *Der Malachitdom. Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland*. – 151–173; Krefeld.
- NIGGEMANN, S. (2000): Klimabezogene Untersuchungen an spät- und postglazialen Stalagmiten aus Massenkalkhöhlen des Sauerlandes. – *Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten*, 55: 5–129.
- NIGGEMANN, S. (2003): Mehrphasige Höhlen- und Flussentwicklung im nordwestlichen Sauerland. – *Dortmunder Beiträge zur Landeskunde, naturwissenschaftliche Mitteilungen*, 36/37: 17–54.
- NIGGEMANN, S. & RICHTER, D.K. (2006): Ein mittelpleistozäner Aragonitstalagmit aus der B7-Höhle (NW-Sauerland, Nordrhein-Westfalen). – *Die Höhle*, 57: 47–56.
- NORTH GREENLAND ICE CORE PROJECT MEMBERS (2004): High-resolution record of Northern Hemisphere climate extending into the last interglacial period. – *Nature*, 431: 147–151.
- PIELSTICKER, K.H. (2000): Höhlen und Permafrost – Thermophysikalische Prozesse von Höhlenvereisungen während des Quartärs. – *Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten*, 55: 187–196.
- RICHTER, D.K. & NIGGEMANN, S. (2005): Kryogene Calcite in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges. – *Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher*, 51: 129–132.
- RICHTER, D.K., NEUSER, R.D. & VOIGT, S. (2008): Kryogene Calcitpartikel aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal (NE-Bergisches Land/Nordrhein-Westfalen). – *Die Höhle*, 59: 37–47.
- RICHTER, D.K. & RIECHELMANN, D.F.C. (2008): Late Pleistocene cryogenic calcite spherulites from Malachitdom Cave (NE Rhenish State Mountains, Germany): Origin, unusual internal structure and stable C-O isotope composition. – *International Journal of Speleology*, 37: 119–129.
- RICHTER, D.K., DREYER, R., NIGGEMANN, S. & PIELSTICKER, K.-H. (2009): Kryocalcite in der Großen Sundener Höhle (Sauerland) – ein weiterer Beleg für die vormalige Eishöhle. – *Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher*, 55: 80–85.
- RICHTER D.K., MEISSNER, P., IMMENHAUSER, A., SCHULTE, U. & DORSTEN, I. (2010 a): Cryogenic and non-cryogenic pool calcites indicating permafrost and non-permafrost periods: a case study from the Herbstlabyrinth – Advent cave system (Breitscheid-Erdbach Cave, Germany). – *The Cryosphere*, 4: 501–509.
- RICHTER, D.K., SCHULTE, U., MANGINI, A., ERLNMEYER, A. & ERLNMEYER, E. (2010 b): Mittel- und oberpleistozäne Calcitpartikel kryogener Entstehung aus der Apostelhöhle südöstlich Brilon (Sauerland, NRW). – *Geologie und Paläontologie in Westfalen*, 78: 61–71.
- RICHTER, D.K., MISCHER, S., DORSTEN, I., MANGINI, A., NEUSER, R.D. & IMMENHAUSER, A. (2011): Zerbrochene Höhlensinter und Kryocalcite als Indikatoren für eiszeitlichen Permafrost im Herbstlabyrinth – Adventhöhle-System bei Breitscheid – Erdbach (N-Hessen). – *Die Höhle*, 62: 31–45.
- RICHTER, D.K., MEYER, S., SCHOLZ, D. & IMMENHAUSER, A. (2013): Multiphase formation of Weichselian cryogenic calcites, Riesenberg Cave (Süntel/NW-Germany). – *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 164 (2): 353–367.
- SCHOLZ, D., TOLZMANN, J., HOFFMANN, D. L., JOCHUM, K. P., SPÖTL, C. & RIECHELMANN, D. F. C. (2014): Diagenesis of speleothems and its effect on the accuracy of ²³⁰Th/U-ages. – *Chemical Geology*, 387: 74–86.
- SOUCHEZ, R., JOUZEL, J., LORRAIN, R., SLEEWAEGEN, S., STIÉVERAND, M. & VERBEKE, V. (2000): A kinetic isotope effect during ice formation by water freezing. – *Geophysical Research Letters*, 27:1923–1926.
- SPÖTL, C. & MANGINI, A. (2007): Speleothems and palaeoglacières. – *Earth and Planetary Science Letters*, 254: 323–331.
- SPÖTL, C. (2008): Tropfsteine und Klimawandel. – In: KEMPE, S. & ROSENDAHL, W. (Hrsg.): *Höhlen*. – 127–135; Darmstadt (Primusverlag).
- TAYLOR, P.M. & CHAFETZ, H.S. (2004): Floating rafts of calcite crystals in cave pools, Central Texas, U.S.A.: Crystal habit vs. saturation state. – *Journal of Sedimentary Research*, 74: 328–341.

- TIETZ, G.F. (1995): Sinterbildungen in fränkischen Höhlen. – *Schriften des Fränkischen Schweiz-Museum*, Bd. 4: 96–116.
- VAKS, A., GUATAREVA, O.S., BREITENBACH, S.F.M., AVIRMED, E., MASON, A.J., THOMAS, A.L., OSINZEV, A.V., KONONOV, A.M. & HENDERSON, G.M. (2013): Speleothems reveal 500,000 year history of Siberian permafrost. – *Science* 340: 183–186.
- VANDENBERGHE, J. (2001): Permafrost during the Pleistocene on northwest and central Europe. – In: *Permafrost response on economic development, environmental security and natural resources*. – 185–194, Dordrecht, Netherlands (Stuwer Acad. Publ.).
- VANDENBERGHE, J. & PISSART, A. (1993): Permafrost Changes in Europe During the Last Glacial. – *Permafrost and Periglacial Processes*, 4: 121–135.
- VON KAMP, H. (1972): Geologische Karte von Nordrhein-Westfalen 1:25000. Erläuterungen zu Blatt 4611 Hohenlimburg. – Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen; Krefeld.
- WEDEPOHL, H. K. (1995): The composition of the continental crust. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1217–1232.
- WOLFF, E.W., CHAPPELAZ, J., BLUNIER, T., RASMUSSEN, S.O. & SVENSSON, A. (2010): Millennial – scale variability during the last glacial: The ice core record. – *Quaternary Science Reviews*, 29: 2828–2838.
- WURTH, G. (2002): Klimagesteuerte Rhythmik in spät- bis postglazialen Stalagmiten des Sauerlandes, der Fränkischen Alb und der Bayerischen Alpen. – Dissertation der Ruhr-Universität-Bochum, 131 S.
- YANG, Q., SCHOLZ, D., JOCHUM, K. P., HOFFMANN, D. L., STOLL, B., WEIS, U., SCHWAGER, B. & ANDREAE, M. O. (2015): Lead isotope variability in speleothems – A promising new proxy for hydrological change? First results from a stalagmite from western Germany. – *Chemical Geology*, 396: 143–151.
- ŽÁK, K., HERCMAN, H., ORVOŠOVÁ, M. & JACKOVÁ, I. (2009): Cryogenic cave carbonates from the Cold Wind Cave, Nízke Tatry Mountains, Slovakia: extending the age range of cryogenic cave carbonate formation to the Saalian. *Int. J. Speleol.*, 38 (2): 139–152.
- ŽÁK, K., URBAN, J., CILEK, V. & HERCMAN, H. (2004): Cryogenic cave calcite from several Central European caves: ages, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. – *Chemical Geology*, 206: 119–136.
- ŽÁK, K., ONAC, B.P. & PERSOIU, A. (2008): Cryogenic carbonates in cave environments: a review. – *Quaternary International*, 187: 84–96.
- ŽÁK, K., RICHTER, D.K., FILIPPI, M., ŽIVOR, R., DEININGER, M., MANGINI, A. & SCHOLZ, D. (2012): Coarsely crystalline cryogenic cave carbonate – a new archive to estimate the Last Glacial minimum permafrost depth in Central Europe. – *Climate of the Past*, 8: 1821–1837.