

# Kryogene Calcitpartikel aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal (NE Bergisches Land/Nordrhein-Westfalen)

## ZUSAMMENFASSUNG

Zwischen Versturzböcken der Runden Halle der Heilenbecker Höhle von Ennepetal (NE Bergisches Land/NRW) wurden unterschiedliche calcitische Sedimentpartikel gefunden: 1. Zopfsinter, 2. Rhomboederkristallsinter, 3. Sphärolithe, 4. Skelettkristallsinter. Die speleogenen Partikel werden unter Einsatz der Rasterelektronenmikroskopie, Kathodolumineszenzmikroskopie und Massenspektrometrie (C/O-Isotope) beschrieben und genetisch interpretiert. Die mit  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von  $-6$  bis  $-16$  ‰ VPDB und mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von  $-3$  bis  $-7$  ‰ VPDB isotopisch ungewöhnlich leichten Calcite werden als Mineralisationen in kleinen Wasserbecken auf Eis im Übergang von kalt- zu warmzeitlicher Phase während temporär sehr langsam gefrierendem Wasser angesehen. Nach Abschmelzen des Eises in der Höhle liegen die kryogenen Partikel zwischen und auf Versturzböcken vermengt vor.

## ABSTRACT

**Cryogenic calcite particles from the Heilenbecker Cave in Ennepetal (NE Bergisches Land/North-Rhine Westphalia)**

Calcarenites to -rudites are present between fallen blocks in the „Runde Halle“ of the Heilenbecker Cave in Ennepetal (NE Bergisches Land, Germany) and are mainly composed of four particle types: 1. plait sinter, 2. rhombohedral crystal sinter, 3. spherulites, 4. skeletal crystal sinter. These speleogenic particles were studied using scanning electron microscopy, cathodoluminescence microscopy and mass spectrometry (C/O-isotopes) in order to gain insights into their mode of formation. The very low  $\delta^{18}\text{O}$  ( $-6$  to  $-16$  ‰ VPDB) and  $\delta^{13}\text{C}$  values ( $-3$  to  $-7$  ‰ VPDB) strongly suggest that these calcite particles formed in pools on ice during the transition from a glacial to a warm climate period. Growth of these particles apparently occurred during very slow freezing of water. After the ice had melted the cryogenic particles settled between and on the blocks of the cave.

### Detlev K. Richter

Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität-Bochum, D-44801 Bochum  
[detlev.richter@rub.de](mailto:detlev.richter@rub.de)

### Rolf D. Neuser

Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität-Bochum, D-44801 Bochum  
[rolf.neuser@rub.de](mailto:rolf.neuser@rub.de)

### Stefan Voigt

Stefan Voigt GmbH Garten- und Landschaftsbau, Breckerfelder Str. 113a D-58256 Ennepetal  
[info@galabau-voigt.de](mailto:info@galabau-voigt.de)

Eingelangt: 25.1.2008

Angenommen: 22.2.2008

## EINFÜHRUNG

Speleogene Calcitpartikel (Skelettkristalle, Aggregate, Sphärolithe, z.T. komplex verwachsene Hemisphärolithe – meist  $<10$  mm Durchmesser) auf dem Boden bzw. auf Versturzböcken tschechischer, polnischer und slowakischer Höhlen wurden von Žák et al. (2004) aufgrund anormal niedriger O-Isotopenzusammensetzung ( $\delta^{18}\text{O}$  bis  $-24$  ‰ VPDB) und weichselkaltzeitlicher Alter (U/Th-Datierungen) als kryogene Bildungen interpretiert. Ebenfalls auf sehr langsames Gefrieren von Wasser in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges (Malachitdom, Ostenberghöhle, Dechenhöhle, Herbstlabyrinth) bei Unterschreiten der  $0^\circ\text{C}$ -Isotherme führten Richter & Niggemann (2005) die Bildung von Hemisphärolithen und

Sphärolithen mit sehr leichter O-Isotopensignatur (bis  $-18$  ‰  $\delta^{18}\text{O}$  VPDB) zurück. Da sich die kryogenen Kleinsinterformen durch eine große Formvariabilität auszeichnen, erschien es für weitere Untersuchungen sinnvoll, die einzelnen Typen gesondert zu betrachten. So haben Richter & Riechelmann (2007) für Calcitsphärolithe vom Cupula-Typ (Sphärolithe mit schnabelartigem Äußeren, Cupula s.str. mit halbkugeliger Vertiefung sensu Schmidt 1992) aus dem Malachitdom (devonischer Massenkalk von Brilon/NE-Sauerland)  $\delta^{18}\text{O}$  Werte bis  $-14$  ‰ VPDB bestimmt und innerhalb der Sphärolithe eine Verschiebung der C/O-Signaturen zu leichteren Werten beobachtet.

Die vorliegende Studie befasst sich nun mit möglichen kryogenen Calciten aus der Heilenbecker Höhle (Ennepetal/NE Bergisches Land – vgl. Abb. 1), wobei vier

speläogene Partikeltypen (Zopfsinter, Rhomboederkristallsinter, Sphärolithe, Skelettkristallsinter) getrennt untersucht worden sind.

## HEILENBECKER HÖHLE

Die von Stefan Voigt am 9.4.1983 in einer Kalklinse der Oberen Honseler Schichten (Givetium) des Stadtgebietes von Ennepetal (Lokalität s. Abb. 1) entdeckte Heilenbecker Höhle (Temperatur  $9 \pm 1^\circ\text{C}$ , Wetterführung im Winter höhleneinwärts und im Sommer umgekehrt, Luftfeuchtigkeit 94,5 %) ist nach Vermessung durch S. Voigt, H. Gallinis, W. Holken, J. Ollmert, S. Hirschmann, E. Schwarz, M. Eggemann und A. Nau in einem Plan grafisch dargestellt worden (Nr. 4710/130 – Höhlenkataster Nordrhein-Westfalen, Stand 1997). Als Wirtsgestein fungiert entsprechend den Gegebenheiten bei der 1 km nordöstlich gelegenen Kluterthöhle die so genannte untere Kalkbank der Oberen Honseler Schichten (Voigt 1992). Analog zur Schichtlagerung auf dem Südflügel der Vörder Mulde (Spezialfalte auf dem NW-Flügel des Remscheid-

Altenaer Großsattels – vgl. Fuchs 1928) befindet sich relativ zum Höhleneingang (203,6 m üNN) der tiefste Punkt der 3822 m langen Höhle (vgl. Abb. 2) mit –19,5 m im Nordost- und der höchste auf +21,6 m im Südwestteil.

Das an Korallen und Stromatoporen reiche Wirtsgestein erreicht eine Mächtigkeit von 12 m bei einer Lateralverbreitung von 2.000 x 1.500 m (Voigt 1992). Unter- und überlagert wird die Kalkplatte von flachmarinen fein- bis mittelkörnigen Siliziklastika (Silt- und Sandsteine), sodass es sich bei der so genannten Unteren Kalkbank um ein Biostrom auf dem externen Schelf des rhenohertzynischen Beckens im Liegenden der im nördlichen Rechtsrheinischen Schiefergebirge verbreiteten mittel/oberdevonischen Massenkalkkomplexe (Krebs 1974) handelt.

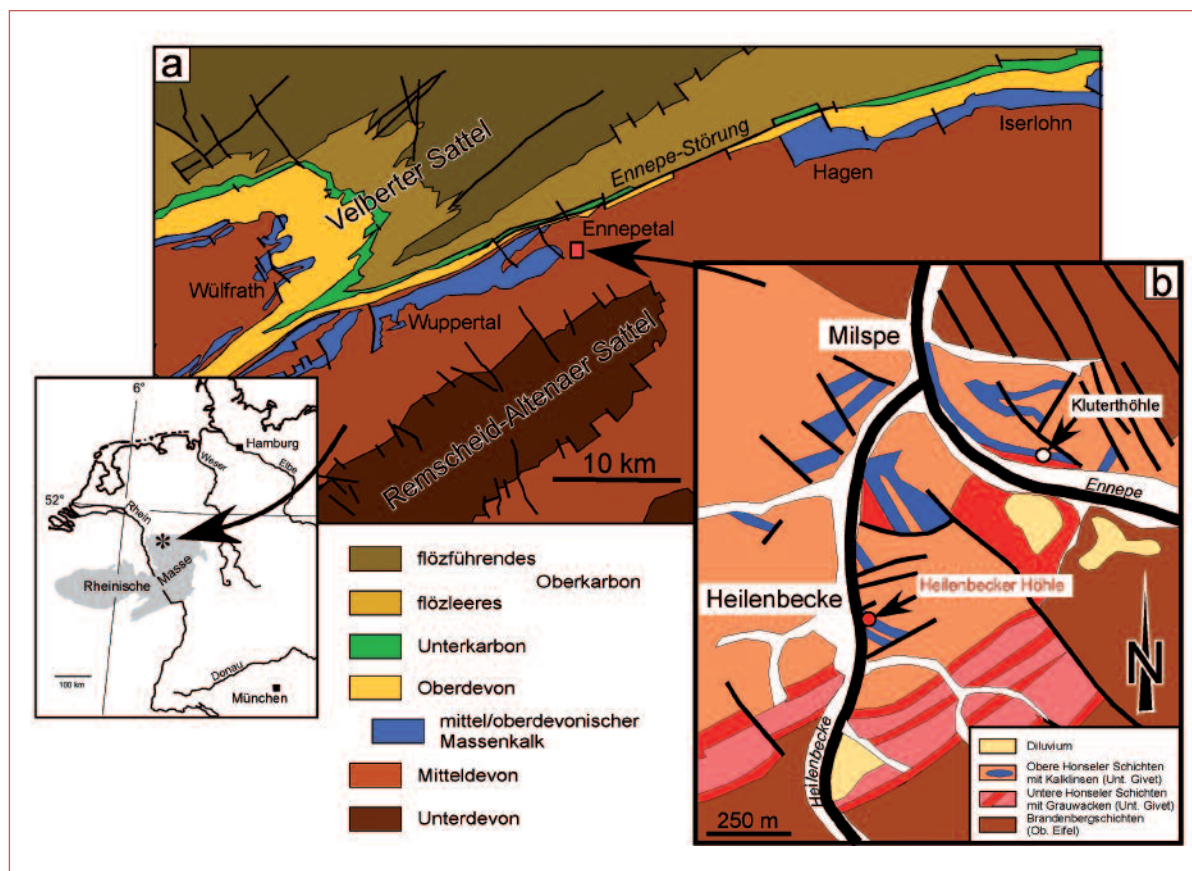


Abb. 1: Übersichtskarten zur Lage der Heilenbecker Höhle:

a: Nach Karten 1:100.000 des Geologischen Landesamts Nordrhein-Westfalen (C4706 und C4710)

b: Nach Karten 1:25.000 von Fuchs & Krusch 1911 und Fuchs 1928).

## FUNDSITUATION

Der Fundort der untersuchten speläogenen Partikel (<1 cm Durchmesser) befindet sich im Versturzsbereich der Runden Halle (Abb. 2), die etwa 200 m südöstlich vom Höhleneingang im Schnittpunkt mehrerer Gangrichtungen - d.h. auch mehrerer tektonischer Trennflächensysteme - liegt. Zwischen vom Höhlendach abgebrochenen Blöcken ist lokal ein loser bis anzementierter Kalkarenit bis -rudit (Abb. 3 und 4) aus Sinterpartikeln ausgebildet. Die Felsüberdeckung beträgt am Fundort ca. 25 m.

Eine am 24.6.2007 aus einem Wasserbecken des Versturzsbereichs entnommene Probe enthielt 52,5 ppm Ca und 17 ppm Mg als wesentliche Kationen. Der Mg-Anteil der Tropfwässer dürfte relativ zum Ca im über-

wiegenden Teil der Höhle höher sein, da aragonitische Sintertröhrchen und Excentriques außerhalb des Fundorts weit verbreitet sind und ein erhöhtes Mg/Ca-Verhältnis kalkgesättigter Wässer bekanntlich eine Aragonitfällung begünstigt (u.a. Lippmann 1973).

Von besonderem Interesse sind die beobachteten Hinweise auf so genannte Eishaftung. Deutlich oberhalb des Höhlenbodens an Wänden angesinterte Sinter- und Wirtsgesteinsbrocken markieren ein Ansintern von Schutt auf ehemals vorhandenem Eis (vgl. Pielsticker 2000). So haben wir anhaftende Bruchstücke an den Wänden des Weißen Canyons und des Kluftweges beobachtet – beide Lokalitäten in der Nähe der Runden Halle (Abb. 2).

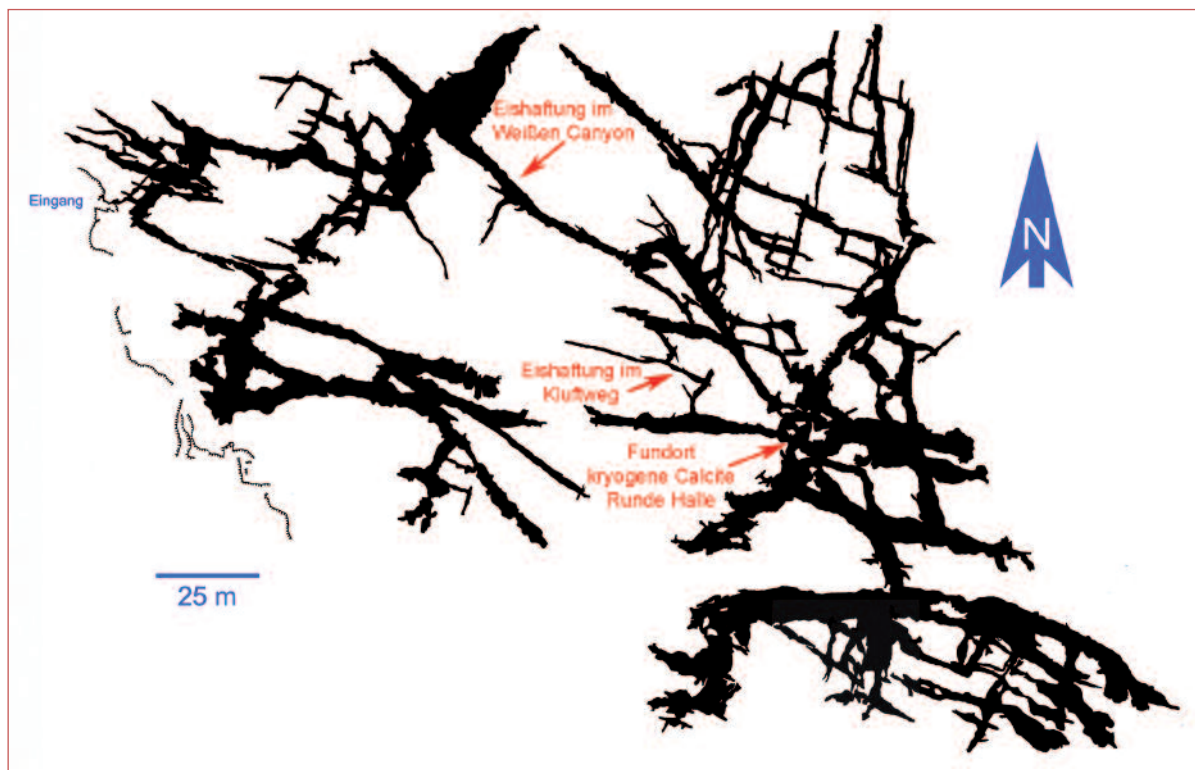


Abb. 2: Höhlenplan der Heilenbecker Höhle (Nr. 4710/130 Höhlenkataster NRW, Entdeckung und Plan S. Voigt 1983, Vermessung S. Voigt, H. Gallinnis, W. Holken, J. Ollmert, S. Hirschmann, E. Schwarz, M. Eggemann, A. Nau) mit Lage der „Runden Halle“ (Lokalität der kryogenen Calcite) sowie „Weißen Canyon“ und „Kluftweg“ (Lokalitäten mit Eishaftung).

## METHODIK

Vor den petrographisch/geochemischen Untersuchungen wurde das mittelkörnige Probenmaterial im Ultraschallbad von äußerlichen Verunreinigungen befreit. Die Oberflächen sowie Bruchflächen der Kleinsinter – zur besseren Leitfähigkeit mit Gold beschichtet – wurden mit einem hoch auflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (HR-FEM) vom Typ

LEO/Zeiss 1530 Gemini betrachtet und dokumentiert. Das Lumineszenzverhalten der ausschließlich calcitischen Sinter wurde an beidseitig polierten, mit Gold gesputterten Dünnschliffen unter Einsatz eines Heißkathoden-Lumineszenzmikroskops vom Typ Lumic HC1-LM getestet, wobei ein angeschlossenes hoch auflösendes Spektroskop zur genaueren Charak-





Abb. 3: Versturzblöcke in der „Runden Halle“ mit zwischen- und auflagernden kryogenen Partikeln. Foto: S. Voigt



Abb. 4: Anreicherungen kryogener Speläopartikel im Versturzbereich der „Runden Halle“  
a = Zopfsinter, b = Aggregate von Skelettkristallsinter.

Foto: S. Voigt

terisierung der Calcitphasen Zusatzinformationen liefern sollte (Neuser et al. 1996).

Die Analyse der stabilen Isotopenverhältnisse (C/O) wurde mit Hilfe einer Thermo Finnigan Gasbench gekoppelt an ein Thermo Finnigan Delta S Massenspektrometer durchgeführt. Die „online“ gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -

und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind gegen den VPDB-Standard geeicht. Die C/O-Isotopenwerte sind in „ $\delta$ “-Notierung, d.h. im Verhältnis zum Standard VPDB angegeben. Die Standardabweichung wurde durch Mehrfachmessungen ermittelt und liegt bei maximal 0,05 ‰ für  $\delta^{13}\text{C}$  und 0,1 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$ .

## PETROGRAPHISCHE UND GEOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER SPELÄOGENEN PARTIKEL

Der „Karbonatsand“ (Kalkarenit/rudit) zwischen den Versturzblöcken der Runden Halle setzt sich vorrangig aus speläogenen Partikeln zusammen, wobei nach der Strukturierung vier Haupttypen unterschieden werden können: 1. Zopfsinter, 2. Rhomboederkristallsinter,

3. Sphärolithe, 4. Skelettkristallsinter. Die Typen werden zunächst petrographisch charakterisiert, bevor auf ihr Kathodolumineszenzverhalten sowie ihre besondere C/O-Isotopenzusammensetzung eingegangen wird.

## PETROGRAPHIE

Als auffälligster Partikeltyp sind makroskopisch weiße Zopfsinter verbreitet, die erstmalig von Erlemeyer et al. (1992) aus „polymorphen Calcitrassen“ des Malachitdoms (NE Sauerland) beschrieben und definiert worden sind: „Zopfsinter bestehen aus versetzt gegeneinander angeordneten, halbkugeligen Kristallaggregaten mit blättrig erscheinender Struktur, die zu zopfartigen Ketten zusammengefügt sind“. Die <5 mm (meist <2 mm) großen Zopfsinter der Heilenbecker Höhle stellen zusammengesetzte Sphärolithe (Kompositsphärolithe) dar, die unregelmäßig zopfförmig oder blumenkohlähnlich aneinandergereiht auftreten (Abb. 5a). Intern sind die Sphärolithe aus Calcitfasern von 5–20 µm Ø und bis über 200 µm Länge aufgebaut (Abb. 5b). Die äußeren Enden der Fasern weisen häufig eine dreieckige Form auf (Abb. 5c), was die Dreizähligkeit des Calcits widerspiegelt. Andererseits weisen die Fasern mitunter einen blättrigen Habitus mit flachen äußeren Enden auf (Abb. 5d). Die nahezu in gleicher kristallographischer Orientierung aneinander grenzenden Fasern weisen eine hohe Mikroporosität auf (Abb. 5e), wobei stärkere Vergrößerungen neben geraden auch nach innen gewölbte Begrenzungen der Mikroporen aufdecken (Abb. 5f).

Ein rhomboedrischer Habitus zeichnet den zweiten Partikeltyp aus. Diese makroskopisch bzw. unter einem Stereomikroskop getrübt bis weiß erscheinenden *Rhomboederkristallsinter* kommen ab einigen 10er µm großen Einzelkristallen (Abb. 6a) oder als bis zu mm-große kettenartig verwachsene Aggregate vor (vgl. Abb. 6b). Durchlichtmikroskopisch erweisen sich die Rhomboeder als stark (durch Fluideinschlüsse?) pigmentierte Einkristalle, wobei die Kantenbereiche einschlussärmer ausgebildet sind. Die beobachtete Undulosität steht im Einklang mit den rasterelektronenmikroskopisch verifizierten geschwungenen Rhomboederflächen (vgl. Abb. 6a und b). Zwischen den kettenartig verwachsenen Rhomboederkristallsintern und den Zopfsintern lassen sich alle Übergänge beobachten (vgl. Abb. 6c).

Halbkugelige bis kugelige Partikel (1–3 mm Durchmesser) mit radialcalcitischem Aufbau werden in Anlehnung an die Typisierung von Erlemeyer et al. (1992) *Sphärolithe* (= pearls sensu Žák et al. 2008) genannt, wobei häufig Kompositsphärolithe auftreten. Sie kommen in der Heilenbecker Höhle allerdings selten vor. Die makroskopisch ebenfalls weißen Sphärolithe gibt es als Halbkugelformen mit glatter Aufwachsfläche so-

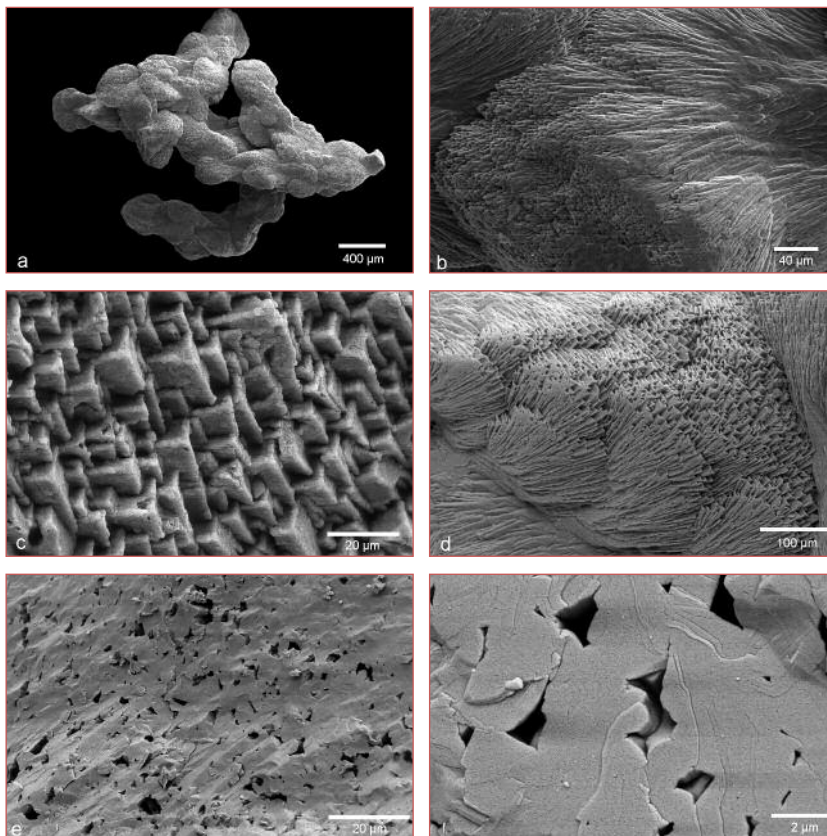


Abb. 5: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Zopfsintern.  
a = Gesamtansicht  
b = faserige Ausbildung  
c = Faserenden  
d = blättriger Habitus der Fasern  
e = Calcitfaser mit hoher Mikroporosität  
f = Detail mit Mikroporen



wie als Kugelformen mit auffällig schnabelartigen Wülsten, wie sie als kryogene Speläopartikel bereits von Žák et al. (2004) aus Höhlen des östlichen Mitteleuropas und von Richter & Niggemann (2005) aus Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges dokumentiert worden sind. Der letztgenannte Partikeltyp ist von Richter & Riechelmann (2007) als Vollform von Cupulae bezeichnet worden, da ihnen lediglich die für Cupula-Sphärolithe charakteristische Eindellung (Schmidt 1992) fehlt. Allen Sphärolithen gemeinsam ist eine Rhomboederbegrenzung am äußeren Ende der Fasern (Abb. 6d), wobei häufig eine Mikroporosität zu beobachten ist.

Blättchenartige, makroskopisch glasig erscheinende, häufig unregelmäßig begrenzte Calcitkristalle (Abb. 6e) charakterisieren den mengenmäßig vorherrschenden Skelettkristallsinter. Meist sind diese Formen zu Aggregaten verwachsen, die mehrere Millimeter Durchmesser erreichen können. Als Sonderform kommen

Rosetten vor (Abb. 6f). Erlemeyer et al. (1992) beschreiben ähnliche Formen als Coralloide, die gemeinsam mit Zopfsintern in „einer lockeren, polymorph zusammengesetzten Calcitmasse“ auf dem Höhlenboden des Malachitdoms (NE Rheinisches Schiefergebirge) vorkommen. Skelettcalcite werden von Žák et al. (2004) als kryogene Speläopartikel aus dem polnischen Höhlensystem „Chelosiowa Jama – Jaskinia Jaworznicka“ sowie aus der tschechischen BUML-Höhle beschrieben.

Neben den zuvor beschriebenen Haupttypen können noch weitere Formen beobachtet werden (z.B. keulen- bis pilzförmige Partikel), die aber immer Übergangsformen zu den Hauptformen darstellen, weshalb sie hier nicht gesondert beschrieben werden. Weiterhin fällt es auf, dass die makroskopisch weissen Partikel nie Übergangsformen zu glasigen Partikeln aufweisen und dass umgekehrte Übergänge selten vorkommen.

## KATHODOLUMINESZENZ

Das Kathodolumineszenzverhalten der calcitischen Partikel reicht von blauen über violette bis zu orangen Farbnuancen, was einer Zunahme des Aktivator-

elements  $Mn^{2+}$  im Kristallgitter entspricht (vgl. Quantifizierung von Habermann et al. 1998) und bei calcitischen Speläothemen verbreitet ist (Richter et al.

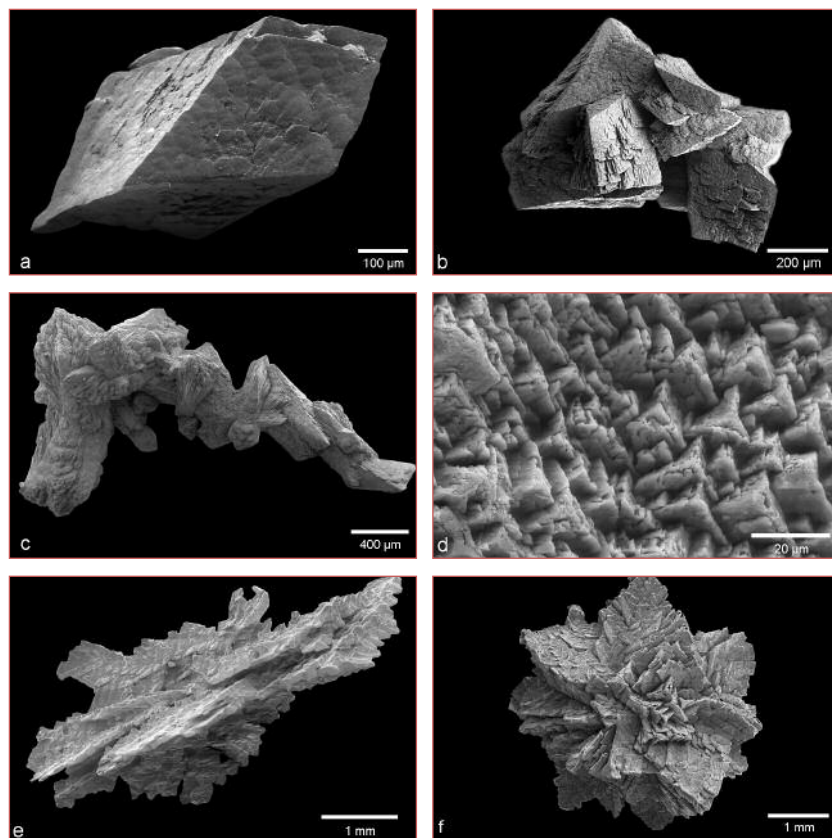


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Rhomboederkristallsintern (a - c) und Skelettkristallsintern (d - f).  
a = Einzelnrhomboeder mit gewölbten Flächen  
b = Aggregat mit Rhomboedern  
c = Übergangsform zwischen Zopf- und Rhomboederkristallsinter  
d = Faserenden mit hoher Mikroporosität  
e = Aggregat von Skelettkristallen  
f = Rosettenartig verwachsene Skelettkristalle.

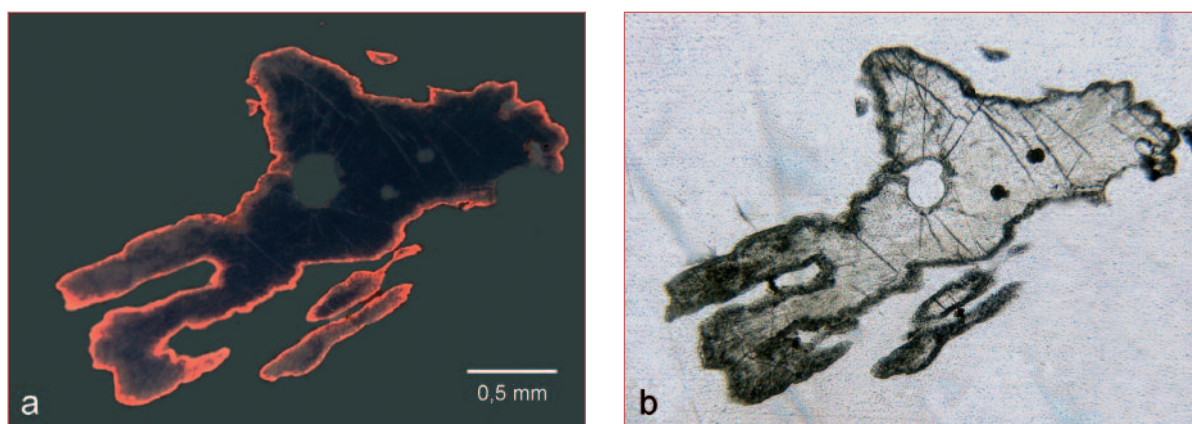


Abb. 7: Skelettkristallsinter – a = KL-Foto mit intrinsischer Lumineszenz im Inneren und Mn-aktivierter Randzone, b = Durchlichtfoto.

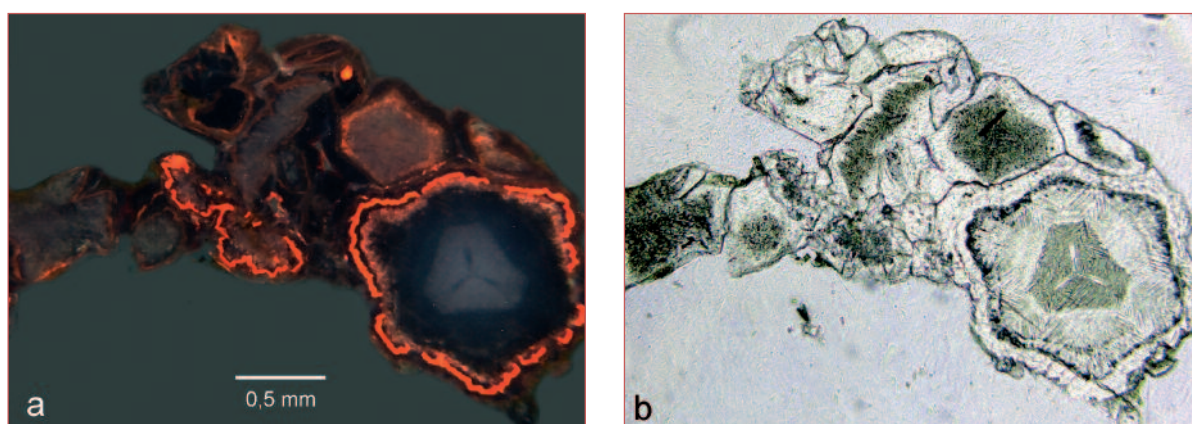


Abb. 8: Rhomboederkristallsinter - a = KL-Foto mit im Detail unterschiedlichem Lumineszenzmuster (orange = Mn-aktiviert, verwaschene Farben = SEE-aktiviert), intrinsische KL zwischen den speläogenen Partikeln = Calcitcement, b = Durchlichtfoto, beachte wechselnden Habitus im rechten Kristall.

2002), wenn auch die blaue Lumineszenzfarbe (= intrinsische KL reiner Calcite mit Breitbanden bei 400 nm sowie zwischen 580 und 660 nm nach Habermann et al. 1999) dominiert. Eine durchgehend intrinsische KL-Eigenschaft ist einzig bei etlichen Skelettkristallsintern gegeben.

Typischerweise überwiegt bei den Partikeln lediglich im Inneren die intrinsische KL, während sich an der Peripherie eine orange (d.h.  $Mn^{2+}$ -reichere) Zone (manchmal zwei Zonen) anschließt (Abb. 7 a+b). Während das Innere der Skelettkristallsinter generell intrinsisch luminesziert, sind für die Zopfsinter und die

Rhomboederkristallsinter verwaschene KL-Farben charakteristisch (Abb. 8 a+b). Der Calcitcement anverfestigter Partikel weist grundsätzlich eine intrinsische Lumineszenz auf.

Spektralanalytische Untersuchungen unterstreichen die visuellen KL-Beobachtungen, indem blaue KL-Zonen ein intrinsisches Spektrum ergeben, während violette bzw. orange KL-Zonen unterschiedlich hohe  $Mn^{2+}$ -Banden zeigen (Abb. 9 a+b). Zonen mit verwaschten KL-Farben im Inneren von Zopfsintern und Rhomboederkristallsintern weisen besonders die Seltenerdelemente (SEE)  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , und  $Tb^{3+}$  auf (Abb. 9 c+d).

## C/O-ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG

Die massenspektrometrische Untersuchung der speläogenen Partikel hat  $\delta^{13}C$ -Werte zwischen  $-3,3$  und  $-6,9$  ‰ VPDB und  $\delta^{18}O$ -Werte zwischen  $-6,7$  und  $-15,8$  ‰ VPDB ergeben (Abb. 10). Dabei zeigt sich ein Trend zu schwererer C-Isotopie mit leichterer O-Isotopie im Datenkollektiv. Während die Rhomboederkristallsinter und Sphärolithe mit relativ leichter O-Isotopie und schwerer C-Isotopie im Endbereich der leichten O-Isotopiewerte des Datenkollektivs liegen, weisen die Skelettkristallsinter etwas leichtere C/O-

topie im Datenkollektiv. Während die Rhomboederkristallsinter und Sphärolithe mit relativ leichter O-Isotopie und schwerer C-Isotopie im Endbereich der leichten O-Isotopiewerte des Datenkollektivs liegen, weisen die Skelettkristallsinter etwas leichtere C/O-

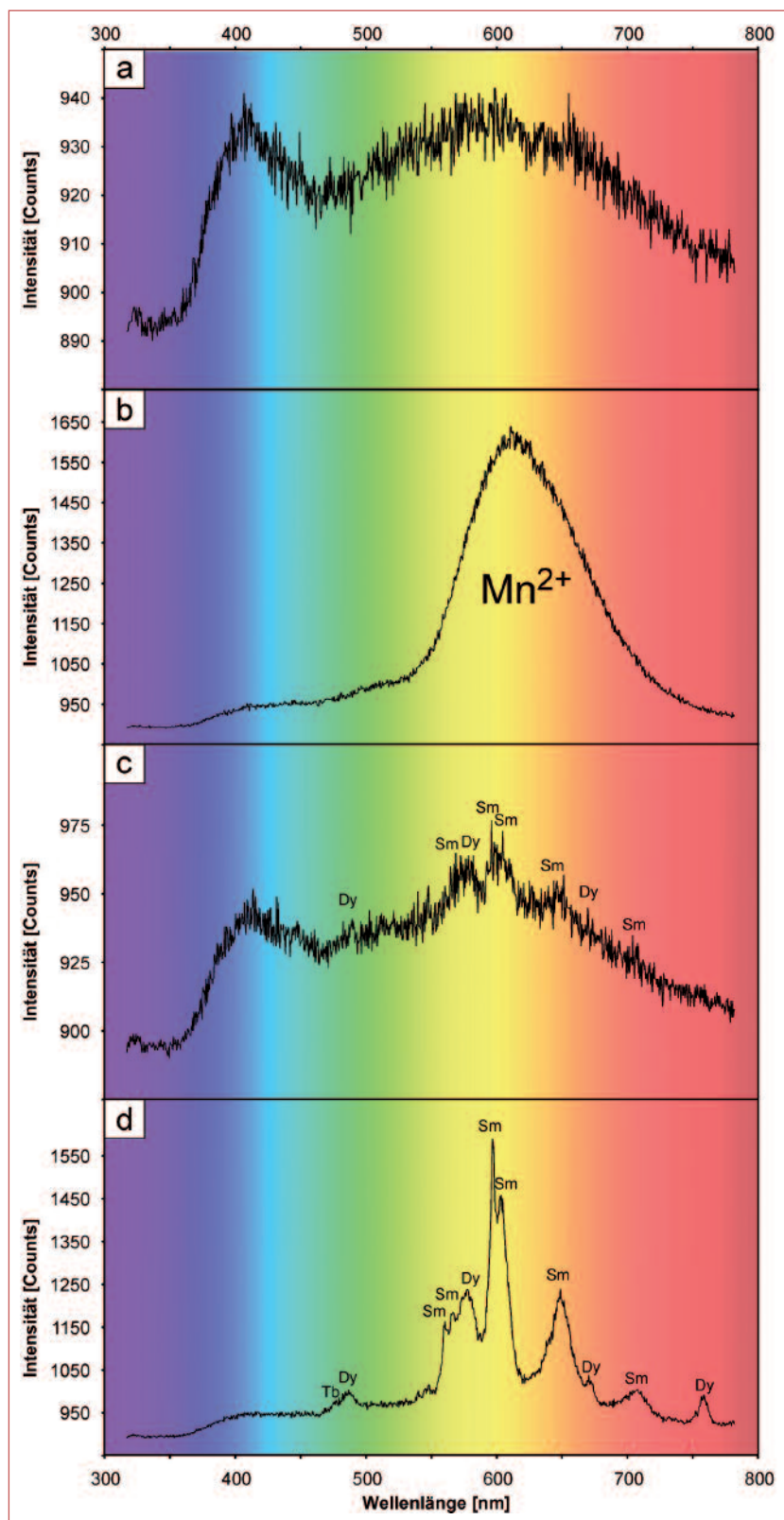


Abb. 9: Charakteristische Spektrogramme der KL-Farben der kryogenen Calcite.  
 a = Intrinsische KL des Zentrums eines Skelettkristallsinters  
 b = Orange KL der Randzone eines Skelettkristalls (vgl. Abb. 7)  
 c = Verwaschen dunkelviolette KL im Zentrum eines Rhomboederkristallsinters (vgl. Abb. 8)  
 d = Verwaschene violette KL im Zentrum eines Zopfsinters. Charakteristische Linien von Seltenen Erdelementen sind markiert.

Isotopenzusammensetzungen auf, wobei allerdings der Einzeldatentrend dem zuvor erwähnten Gesamtdatentrend entspricht (Abb. 10).

Die speläogenen Partikel sind gegenüber „normalen“ Speläothemen (Stalagmiten, Stalaktiten) derselben Höhle bezüglich der O-Isotopie leichter und der



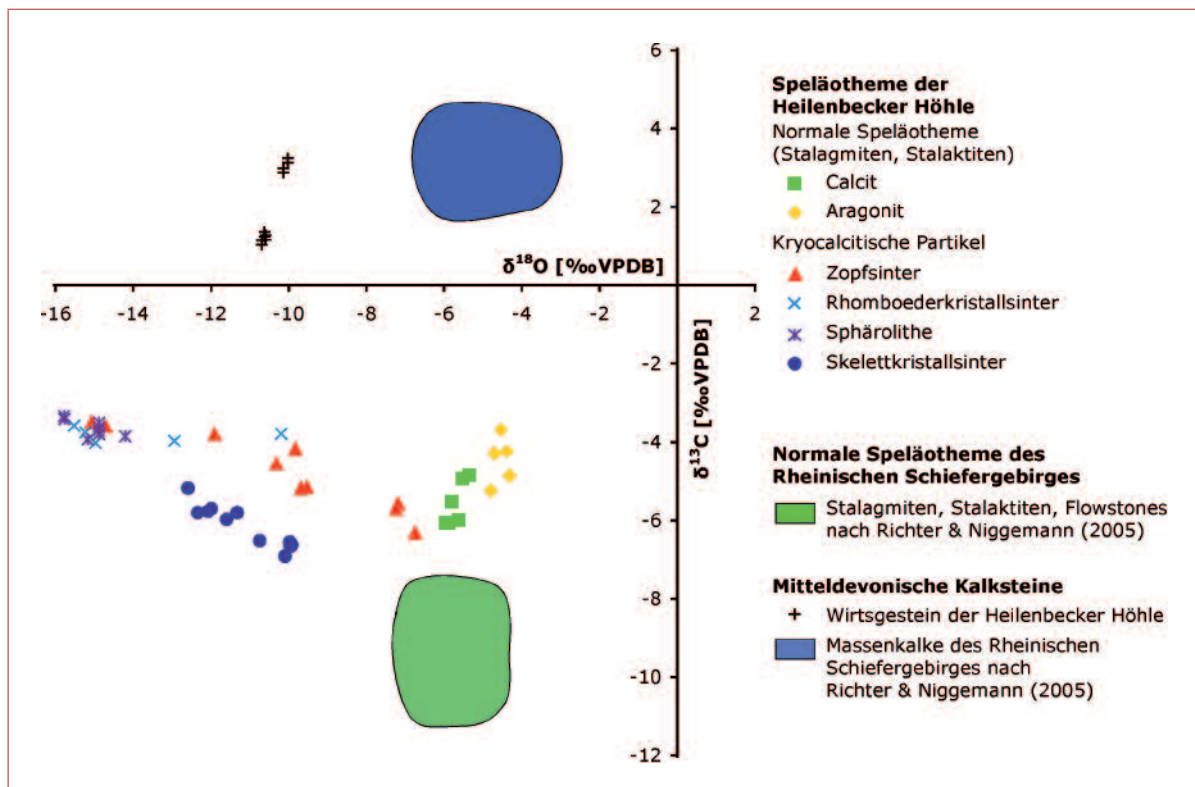


Abb. 10: Isotopische Zusammensetzung der kryogenen Calcite im Vergleich zu normalen Speläothemen und zum Wirtsgestein der Heilenbecker Höhle. Farbige Felder: C/O-Isotopiebereiche für normale Calcitspeläotheme (grün) und mitteldevonische Kalke (blau) des Rheinischen Schiefergebirges nach Literaturdaten.

C-Isotopie schwerer zusammengesetzt (Abb. 10). Eine von allen Speläothemen abweichende C/O-Isotopie führen die devonischen Kalke der Höhlenumgebung mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen +3,2 und +1,2 ‰ VPDB und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -10,0 und

-10,7 ‰ VPDB (Abb. 10). Diese Abweichung zeigt sich besonders bei der schwereren C-Isotopenzusammensetzung der Devonkalke, während die O-Isotopie der Devonkalke und der Speläopartikel ähnlich ist.

## DISKUSSION

Die unterschiedliche Ausbildung der speläogenen Partikel (Zopfsinter, Rhomboederkristallsinter, Sphärolithe – u.a. Vollformen von Cupulae, Skelettkristallsinter) auf dem Boden der Heilenbecker Höhle zwischen und auf Versturzböcken deutet auf eine Zusammenschwemmung genetisch verschiedener Speläotheme hin. Ein derartiges Phänomen haben Erlemeyer et al. (1992) aus dem Malachitdom bei Brilon (Sauerland) und Richter (2001) aus der Osterberghöhle bei Bestwig (Sauerland) beschrieben – letztgenannter Autor aufgrund des sehr unterschiedlichen Kathodolumineszenzverhaltens der Partikel. Erst später haben sich diese Partikel aufgrund spezifischer C/O-Isotopenzusammensetzung ( $\delta^{13}\text{C}$  +0,5 bis -8,0 ‰ VPDB,  $\delta^{18}\text{O}$  -9,0 bis -18,0 ‰ VPDB) als kryogene Calcite erwiesen (Richter & Niggemann 2005).

Die Isotopenzusammensetzung der speläogenen Partikel der Heilenbecker Höhle fällt mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von -3,3 bis -6,9 ‰ VPDB und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von -6,7 bis -15,8 ‰ VPDB weitestgehend in den für kryogene Calcite bekannten Bereich (Abb. 10). Diese für calcitische Speläotheme Mitteleuropas anormale C/O-Isotopenzusammensetzung wird im Sinne von Žák et al. (2004) auf eine Calcitbildung im Zuge langsam gefrierenden Wassers in kleinen Becken zurückgeführt – „cryogenic cave calcite“ (CCC) – siehe auch Übersichtsartikel von Lacelle (2007) und Žák et al. (2008). Bei diesem Prozess werden die  $^{18}\text{O}$ -Isotope des Höhlenwassers bevorzugt in das Eis eingebaut, da diese schwereren Isotope aufgrund ihrer starken chemischen Bindung die stärker kondensierte Phase vorziehen (u.a. Clark & Fritz 1997). Somit bilden sich aus der



Abb. 11: Höhlenwand im „Weißen Canyon“ (Lage s. Abb. 2) mit in instabiler Lage festgesintertem Klasten – siehe Pfeil – (so genannte „Eishaftung“ sensu Pielsticker 2000) und holozänem Stalagmiten.

Restlösung kryogene Calcite mit leichter O-Isotopenzusammensetzung, was auch durch den Trend zu niedrigeren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Cupula-Sphärolithen des Malachitdoms von innen nach außen zum Ausdruck kommt (Richter & Riechelmann 2007). Die im Vergleich zu normalen Speläothemen des Rheinischen Schiefergebirges relativ hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der kryogenen Calcite sind auf  $\text{CO}_2$ -Entgasung aus dem Wasser im Zuge der Eisbildung zurückzuführen, was zu relativ schwererer C-Isotopenzusammensetzung der kryogenen Calcite führt (Žák et al. 2004). Eine für die jeweilige Höhle nicht genau abzuschätzende Paläobewitterung und andere Faktoren (u.a. Geschwindigkeit und Größenordnung von Temperaturänderungen) lassen die Isotopenfraktionierungen sicherlich noch wesentlich komplexer erscheinen.

Die Bildung der kryogenen Calcite in der Heilenbecker Höhle wird im Sinne von Žák et al. (2004), Richter & Niggemann (2005) und Richter & Riechelmann (2007) gesehen. Im Übergang von Kalt- zu Warmzeiten im quartärzeitlich periglazialen Raum Mitteleuropas kommt es im Übergangsbereich der  $0^\circ\text{C}$ -Isotherme der durchschnittlichen Jahrestemperatur oberhalb einer Höhle zu Störungen des bis dahin im Minusgradbe-

reich liegenden Höhlenklimas. Während der Warmperioden – z.B. längere und wärmemäßig intensivere Sommermonate – kann Tropfwasser in die im Permafrostbereich liegende Höhle gelangen und zu einem Eiskörper auf dem Höhlenboden führen, was in der Heilenbecker Höhle durch die Funde von Eishaftungsbeispielen (in instabiler Position an Höhlenwänden festgesinterte Klasten – vgl. Pielsticker 2000) im Kluftweg und im Weißen Canyon (Abb. 2 u. 11) wahrscheinlich ist. Aus wassergefüllten kleinen Becken auf dem Eis bzw. überfroren im Eis können sich dann im Verlauf langsamen Gefrierens kryogene Calcite aus Restlösungen bilden. Dabei sind unterschiedlich große Becken und variabel zusammengesetzte Restlösungen denkbar, was zu verschiedenen ausgebildeten kryogenen Calciten geführt hat. Im Fall der Heilenbecker Höhle stellen Zopfsinter, Rhomboederkristallsinter und Sphärolithe aufgrund morphologischer Übergangsformen und annähernd gleicher C/O-Isotopenzusammensetzung eine Gruppe sehr ähnlicher Genesen der speläogenen Partikel dar, während die Skelettkristallsinter markant abweichen, sodass unterschiedliche genetische Milieus zumindest für beide Gruppen von kryogenen Calciten angenommen werden müssen. Nach Anhebung der  $0^\circ\text{C}$ -Isotherme der Jahresdurchschnittstemperatur zu einer Warmzeit hin kam es zunächst zu Versturzeroberhalb des Eises und schließlich schmolz der Eiskuchen in der Höhle, sodass die verschieden gebildeten speläogenen Partikel vermengt auf dem Boden und auch auf den Versturzböcken zur Ablagerung kamen.

Auch das KL-Verhalten lässt sich im Sinne der zuvor skizzierten Genese/Diagenese der kryogenen Calcite diskutieren, zumal  $\text{Mn}^{2+}$  in Karbonaten ein Anzeichen für reduzierende Bedingungen ist und Seltene Erdelemente in Speläothemen auf stärkere Verwitterung überlagernder Schichten hinweisen (Richter et al. 2004). Der erhöhte Anteil der Seltenen Erdelemente im Inneren der kryogenen Calcite könnte die Kombination aus Verwitterungseffekten von SEE-führenden Mineralen überlagernder Schichten (Apatit, Feldspäte, Tonminerale) und Eindunstung von Poren- und Tropfwässern aufgrund Gefrierens widerspiegeln. Die  $\text{Mn}^{2+}$ -Anreicherungen im Außensaum der kryogenen Calcite sind möglicherweise im Zusammenhang mit reduzierenden Bedingungen in den zuvor erwähnten kleinen Wasserbecken unter zunehmender „Abdeckung“ gefrierenden Wassers zu verstehen. Die nicht bzw. blau lumineszierenden Calcitzemente zwischen den kryogenen Partikeln belegen eine Mineralisation ohne Einbau der Aktivatoren  $\text{Mn}^{2+}$  sowie SEE, was für meteorische Karbonatbildungen in Kalk/Dolomithöhlen typisch ist (Richter et al. 2004).

Der ausgezeichnete Erhaltungszustand der speläogenen Partikel sowie die weitgehend fehlende Verfestigung des Karbonatsandes deuten ein junges Alter der kryogenen Calcite in der Heilenbecker Höhle an, weshalb wir analog zu den U/Th-datierten Cupulae des

Malachitdoms (Richter & Riechelmann 2007) ein Alter von ca. 14.000 bis 16.000 Jahre annehmen – Datierungen sind geplant. Ältere weichselzeitliche U/Th-Datierungen (ca. 20.000-60.000 Jahre) haben Žák et al. (2004) aus Höhlen des östlichen Mitteleuropa beschrieben.

## DANKSAGUNG

Für technische Unterstützung bezüglich der Dünnschliffherstellung danken wir M. Born und A. Schulz. Aufbereitung und Messungen für die C/O-Isotopie ver-

danken wir B. Gehnen. Die Arbeit wurde dankenswerterweise von M. Luetscher und R. Seemann sowie dem Editor C. Spötl konstruktiv begutachtet.

## LITERATUR

- Clark, I. & Fritz, P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology. – 328 S., Lewis Publisher, New York.
- Erlemeyer, M., Hasenmeyer, 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 (Geol. Landesamt Nordrhein-Westfalen).
- Fuchs, A. (1928): Geologische Karte und Erläuterungen zum GMB (1:25000) 4710 Radevormwald. – Geol. Landesanst. Berlin, 48 S.
- Fuchs, A. & Krusch, P. (1911): Geologische Karte und Erläuterungen zum GMB (1:25000) 4610 Hagen. – Geol. Landesanst. Berlin, Lief. 163, 93 S.
- Habermann, D., Götze, J., Neuser, R.D. & Richter, D.K. (1999): The phenomenon of intrinsic cathodoluminescence: case studies of quartz, calcite and apatite. – Zbl. Geol. Paläont. Teil I, 1997: 1275-1284.
- Habermann, D., Neuser, R.D. & Richter, D.K. (1998): Low limit of Mn<sup>2+</sup>-activated cathodoluminescence of calcite: state of the art. – Sed. Geol. 166: 13-24.
- Krebs, W. (1974): Devonian carbonate complexes of Central Europe. In: Laporte, L.F. (Ed.): Reefs in Time and Space. – SEPM Spec.Publ. 18: 155-208.
- Lacelle, D. (2007): Environmental setting (micro)morphologies and stable C-O-isotope composition of cold climate carbonate precipitates – a review and evaluation of their potential as paleoclimatic proxies. – Quat. Sci. Rev. 26; 1670-1689.
- Lippmann, F. (1973): Sedimentary Carbonate Minerals. – 228 S., Springer, Berlin-Heidelberg.
- Neuser, R.D., Bruhn, F., Götze, J., Habermann, D. & Richter, D.K. (1996): Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. – Zbl. Geol. Paläont. Teil I, 1995: 287-306.
- Pielsticker, K.H. (2000): Höhlen und Permafrost – Thermophysikalische Prozesse von Höhlenvereisungen während des Quartärs. – Bochumer geol. u. geotechn. Arb. 55: 187-196.
- Richter, D.K. (2001): Speläotheme unter dem Kathodenstrahl. In: Höhlengeheimnisse, Offizieller Katalog der 38. Mineralientage München, 110-111.
- Richter, D.K., Götze, T., Niggemann, S. & Wurth, G. (2002): Cathodoluminescence of carbonate speleothems: state of the art. In: Carrasco, F., Durán, J.J. & Andreo, B. (eds.): Karst and Environment. 381-387, Nerja, Malaga
- Richter, D.K., Götze, T., Niggemann, S. & Wurth, G. (2004): REE3+ and Mn2+ activated cathodoluminescence in late glacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? – The Holocene 14: 759-767.
- Richter, D.K. & Niggemann, S. (2005) Kryogene Calcite in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges. – Mitt. Verb. deut. Höhlen- u. Karstf., 51: 129-132.
- Richter, D.K. & Riechelmann, D.E.C. (2007): Cupulas of the Malachitdom cave (Sauerland/NRW) – cryogenic spherulites with unusual calcitic structure and C/O-isotopic composition. – Geo.Alp. 4: 79.
- Schmidt, F.X. (1992): Mineralogische Besonderheiten aus dem Höhlensystem Kreiselhalle-Malachitdom. In: Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Der Malachitdom – Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland, 91-104, Krefeld (Geol. Landesamt Nordrhein-Westfalen).
- Voigt, S. (1992): Das Klutert-Höhlensystem. Beschreibung und Entstehung der Höhlen im Klutertberg. – In: Koch, L. (Hrsg.): Das Klutert-Buch, 37-69, Linnepe-Verlag, Hagen.
- Žák, K., Onac, B.P. & Perşoiu, A. (2008): Cryogenic carbonates in cave environments: A review. – Quat. Intern., doi:10.1016/j.quaint.2007.02.022.
- Žák, K., Urban, J., Cilek, V. & Hercman, H. (2004): Cryogenic cave calcite from several Central European caves: age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. – Chem. Geol. 206: 119-136.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Die Höhle](#)

Jahr/Year: 2008

Band/Volume: [059](#)

Autor(en)/Author(s): Richter Detlef K., Neuser Rolf D., Voigt Stefan

Artikel/Article: [Kryogene Calcitpartikel aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal \(NE Bergisches Land/Nordrhein-Westfale\) 37-47](#)