Kryogene Mikroperlen der Dechenhöhle (Sauerland, Deutschland)

ZUSAMMENFASSUNG

Jungpleistozäne radialcalcitische Mikroperlen (20–200 µm Durchmesser) der Dechenhöhle (Sauerland) belegen aufgrund ihrer Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung eine kryogene Bildung. Zwei Genesemodelle eines flachen Höhleneissees werden für den Ausfrierprozess im Weichsel (Würm) Glazial vorgestellt: (1) Auf Eis im See (d.h. unter Wasserbedeckung) bilden sich zunächst Mikroperlen und mit zunehmendem Ausfrieren des Sees Calcitplättchen auf Eis mit glatter Unterfläche. (2) Auf dem See bilden Mikroperlen und Calcitplättchen Schwimmkrusten mit glatter Oberfläche und mit Aufwölbungen zum Rand.

Die Calcitbildung erfolgte relativ schnell während kurzzeitiger Warmphasen in der Frostbodenzone des oberflächennahen Bereichs des südlichen Laubengangs der Dechenhöhle. Die häufig filigran ausgebildeten Kryocalcitpartikel wurden infolge spätglazialer Klimaerwärmung mit Höhlenlehm vermengt und geringfügig über Bodenfließbewegungen verlagert, bevor ein holozäner Sinter den Höhlenboden versiegelte. Aus den geomorphologischen Fakten, den Daten zum Sedimentationsablauf im Profil im Laubengang, der Typisierung sowie der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Zusammensetzung der Mikroperlen-führenden Partikel ergibt sich eine kaltzeitliche Genese für die Mikroperlen, die im Übergangsbereich zwischen groben und feinen Kryocalciten einzuordnen sind.

ABSTRACT

Cryogenic micropearls from the Dechenhöhle (Sauerland, Germany)

Upper Pleistocene radialcalcitic micropearls (20–200 µm in diameter) from the Dechenhöhle (Sauerland) are of cryogenic origin given their carbon and oxygen isotopic composition. Two genetic models related to freezing of shallow pools on cave ice during the Weichselian (Würmian) glacial are presented: (1) Micropearls and calcite aggregates/plates with smooth undersides form on the ice surface beneath freezing pools of water. (2) On pool surfaces micropearls and calcite platelets form rafts with smooth surfaces that bulge towards the edge.

The calcite formed rapidly in the nearsurface permafrost zone of the southern Laubengang part of the cave during short warm periods. The commonly filigreed cryocalcite particles were mixed with argilliferous cave sediments during late glacial warming phases and moved slightly by slope processes before a Holocene flowstone sealed the cave floor.

Geomorphological facts, and sedimentological data from a stratigraphic profile in the Laubengang, along with characterisation and the carbon and oxygen isotopic composition of the micropearl containing particles, which appear as a transition between coarse and fine cryocalcites, support an origin of the micropearls under cold climatic conditions.

Detley K. Richter

Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, Universitätsstraße 150, 44801 Bochum, Deutschland

Rasmus Dreyer Stefan Niggemann

Dechenhöhle und Deutsches Höhlenmuseum, Dechenhöhle 5, 58644 Iserlohn, Deutschland dechenhoehle@t-online.de

Denis Scholz

Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, J.-J.-Becher-Weg 21, 55128 Mainz, Deutschland scholzd@uni-mainz.de

Eingelangt: 15.2.2021 Angenommen: 22.4.2021

EINFÜHRUNG

Höhlenperlen werden seit Jahrhunderten aus Karbonathöhlen immer wieder beschrieben. Eine allgemeingültige Definition der mm- bis cm-großen, meist calcitischen, seltener aragonitischen Rundkörper geben Hill & Forti (1997): "A cave pearl is a concentrically

banded concretion that forms in shallow cave pools. Cave pearls can be spherical, cylindric irregular, cubical or even hexagonal in shape."

Bei den Untersuchungen der oberhalb der 0°C-Grenze gebildeten Stalagmiten und Bodensinter wird die Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung (ausgedrückt als δ13C bzw. δ18O Wert) genutzt, um in Verbindung mit absoluten Altersbestimmungen zu Aussagen der Klimavariationen oberhalb der Höhlen zu gelangen (u.a. Fairchild & Baker, 2012). In den letzten Jahren sind um die 0°C-Isotherme gebildete kryogene Höhlenkarbonate (auch Kryocalcite genannt) beschrieben worden, für die sich in der englischsprachigen Fachliteratur der Begriff cryogenic cave carbonates, kurz CCC, eingebürgert hat (z.B. Žák et al., 2008, 2012, 2018). Dabei wird zwischen CCC schneller und langsamer Genese differenziert, die als feinkörnige bzw. grobkörnige Kryocalcite bekannt sind (CCC_{fine} bzw. CCC_{coarse} in der englischsprachigen Literatur; Tab. 1). Die Daten geben allerdings lediglich Mehrheitsangaben wieder, denn aufgrund lokaler Gegebenheiten (u.a. wechselnder Bewetterungseinfluss besonders in eingangsnahen Höhlenteilen) sind Abweichungen möglich. So berichten Richter et al. (2009) Partikelgrößen von Kryocalciten des Typs CCC_{coarse} aus der Glaseishöhle (Steinernes Meer, Deutschland) von lediglich 20 bis 200 μ m (1 μ m = 0,001 mm).

In der vorliegenden Studie werden Ergebnisse und Diskussionen zu einem Kryocalcitvorkommen der Dechenhöhle mitgeteilt, welches pilotartig bereits von Richter & Niggemann (2005) teiluntersucht worden ist. Der Reichtum an radialcalcitischen Mikroperlen (< 200 μm), die teilweise schwimmkrustenartige Anwächse aufweisen, haben in Verbindung mit C/O-Isotopenuntersuchungen an umfangreicherem Probenmaterial eine Revision nötig gemacht. Eine wesentliche Hilfe dabei war das Sammelwerk von Žák et al. (2018), in dem die Ergebnisse der Kryocalcitforschungen der letzten 20 Jahre detailliert zusammengefasst sind.

Für die Diskussion der C/O-Daten aus der Dechenhöhle ist der Kristallisationstrend (von isotopisch leichtem C und schwerem O zu schwerem C und sehr leichtem O) für grobkörnige Kryocalcite nach Žák et al. (2018) von besonderer Bedeutung, da hiermit Calcitbildung in einem offenen Wasserbecken von Calcitbildung in einem von oben nach unten zufrierenden Becken unterschieden werden kann. Letztere führt in einem zunehmend geschlossenen System zur Bildung von Kryocalciten. Erste Ansätze zu zeitlichen Überlegungen sind von Richter et al. (2020b, 2021) an gut überschaubaren Vorkommen durchgeführt worden.

LOKALITÄT

Die im mittel/oberdevonischen Massenkalk ausgebildete Dechenhöhle (Abb. 1) gehört genetisch zum Iserlohner Großhöhlensystem, das sich im Zusammenspiel von Hebung des Rheinischen Schiefergebirges und großzyklischen Klimaschwankungen während des Quartärs über fünf Niveaus entwickelt hat (Niggemann et al., 2018). Das Dechenhöhlen-Niveau ist während des älteren Mittelpleistozäns entstanden und enthält nach ²³⁰Th/U-Datierungen fünf warmzeitliche Sintergenerationen der letzten 500 ka (ka...tausend Jahre).

Das Untersuchungsmaterial stammt aus dem südlichen Bereich des *Laubengangs* (Abb. 2), dessen Hohlraum eine postvariszisch mit Quarz und Dolomit mineralisierte, NNW-streichende Trennfläche nachzeichnet (Niggemann et al., 2018). Die direkt nördlich des Bahneinschnitts Letmathe/Iserlohn gelegene Probenlokalität liegt 170 m über NN (Normalnull) und weist etwa 7 m Überdeckung auf. Das Laubengangprofil (Abb. 2) wurde erstmals von Stritzke et al. (2007) in Verbindung mit pollenanalytischen Bearbeitungen publiziert.

PROFILAUFBAU

Beim Kryocalcitvorkommen "Laubengang" liegt über einem nichtdatierten Sinterniveau ein etwa 1 m mächtiges klastenführendes Höhlenlehmprofil, das von einem ²³⁰Th/U-datierten Sinterniveau (S2 mit einem Alter von 3,4 ka) überlagert und abgeschlossen wird (Abb. 3). Der schlecht sortierte Höhlenlehm enthält in

Tabelle 1: Petrographisch/geochemische Charakteristika fein- und grobkörniger Kryocalcite nach Žák et al. (2012, 2018). Table 1: Petrographic-geochemical characteristics of fine and coarse grained cryogenic calcite after Žák et al. (2012, 2018).

| Parameter | Feinkörniger Kryocalcit (CCC _{fine}) | Grobkörniger Kryocalcit (CCC _{coarse}) | |
|-------------------|--|--|--|
| Partikelgröße | 30 µm bis 1 mm | mm bis cm | |
| δ ¹³ C | −5 bis +15 ‰ | −12 bis +8 ‰ | |
| δ18Ο | −9 bis −1 ‰ | −25 bis −9 ‰ | |
| Gefrierdauer | kurz | lang | |

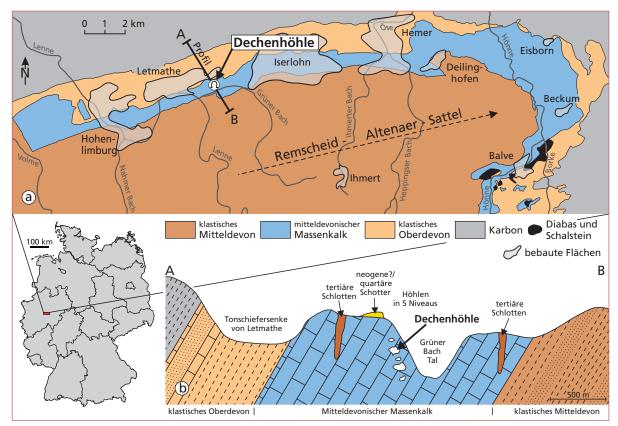
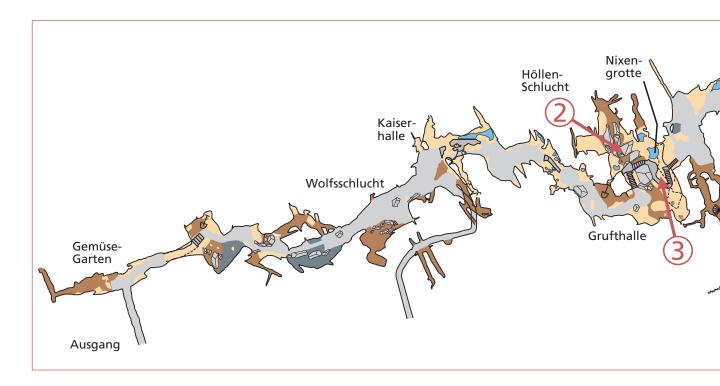


Abb. 1: Geologische Übersichtsskizze zur Lage der Dechenhöhle im mitteldevonischen Massenkalk im NW-Flügel des Remscheid-Altenaer-Großsattels nach Karten des Geologischen Dienstes Nordrhein-Westfalen (a) und NW-SE-Profil durch das Grüner-Bach-Tal im Bereich der Dechenhöhle (b), ergänzt und umgezeichnet nach Brunnacker et al. (1982). Fig. 1: Geological map of the Dechenhöhle area situated in the middle Devonian massive limestone of the Remscheid-Altena

Fig. 1: Geological map of the Dechenhohle area situated in the middle Devonian massive limestone of the Remscheid-Altena large anticline according to maps of the Geological Service Nordrhein-Westfalen (a) and NW-SE section across the Grüner Bach valley in the area of the Dechenhöhle (b), modified after Brunnacker et al. (1982).



einer siltbetonten Grundmasse bis zu Dezimeter große Massenkalk- und Sinterbruchstücke, wobei ein Stalagmit auf etwa 212 ka datiert und der vorletzten Warmzeit ("Dömnitz") zugeordnet werden konnte. Von der Grundmasse zäher Konsistenz wurden fünf Proben für mikropaläontologische Untersuchungen entnommen. Die Proben enthielten nach Stritzke et al. (2007) Elemente der Oberkreide (Dinoflagellaten: *Homotryblium* sp., *Isabelidinium belfastense*) sowie Pollen des Tertiärs und Quartärs. Eine biostratigraphische Abfolge hat

sich nicht ergeben, sodass von einer sedimentären Vermischung des Höhlenlehms ausgegangen werden muss.

Erst beim Schlämmen des Höhlenlehms fielen kleine (< 1 mm) karbonatische Lithoklasten (Calcitsphärolithe und Verwachsungen von Teil-/Vollsphärolithen) auf, die nach O-Isotopenuntersuchungen einer Vorstudie an zwei Proben δ^{18} O-Werte von –13 bis –14 ‰ ergaben und als weichselzeitliche Kryocalcite gedeutet wurden (Richter & Niggemann, 2005).

METHODIK

Die Höhlenlehmproben (mehrere kg) wurden zunächst zur Dispergierung ultraschallbehandelt, wobei die feinste (vorwiegend tonige) Trübe verworfen wurde. Da makroskopisch keine Kryocalcite > 1 mm Durchmesser beobachtet worden waren, wurde beim weiteren Schlämmvorgang ein Sieb mit 1 mm Maschenweite benutzt. Nach der Trocknung wurde das Feingut monatelang aufwendig im Hinblick auf potentielle Kryocalcittypen ausgelesen. Von einem Teil des Kryocalcitmaterials wurden einerseits Dünnschliffe für mikroskopische Untersuchungen hergestellt und andererseits eine Probe nochmals gereinigter Partikel für eine ²³⁰Th/U-Altersbestimmung erstellt. Die Datierung erfolgte an einer Mischprobe aus Einzelperlen und Perlenaggregaten am Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz unter Einsatz eines Multi-

Kollektor-Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS). Eine detaillierte Beschreibung der Probenaufbereitung und der massenspektrometrischen Analyse gaben Yang et al. (2015) und Obert et al. (2016). Die 230Th/U-Alter wurden mit den Halbwertszeiten von Cheng et al. (2000) für ²³⁰Th und ²³⁴U sowie Jaffey et al. (1971) für ²³⁸U berechnet. Weiterhin wurden alle Aktivitätsverhältnisse und Alter routinemäßig für eine potenzielle Kontamination mit detritischem Th korrigiert. Hierzu wurde das mittlere ²³²Th/²³⁸U Massenverhältnis der oberen Erdkruste (3,8: Wedepohl, 1995) sowie ein radioaktives Gleichgewicht von ²³⁰Th, ²³⁴U und ²³⁸U angenommen. Aufgrund der Heterogenität des 232Th/238U Massenverhältnisses der oberen Erdkruste wurde eine Unsicherheit der Korrektur von ±50 % angenommen.

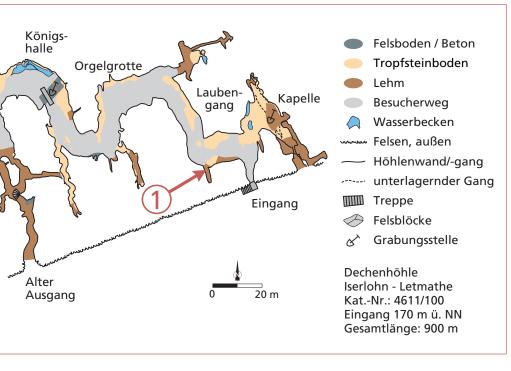


Abb. 2: Grundriss der Dechenhöhle mit Lage der Kryocalcitlokalitäten Laubengang (1), Höllenschlucht (2) und Nixengrotte (3). Fig. 2: Map of the Dechenhöhle showing sites where cryogenic calcite was found: Laubengang (1), Höllenschlucht (2) and Nixengrotte (3).

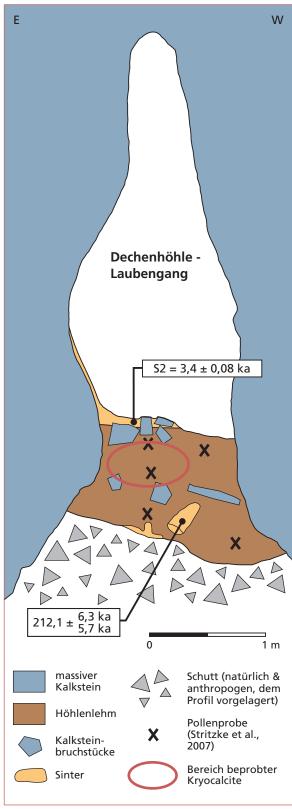


Abb. 3: Schematisches Profil des Mikroperlenvorkommens am Südende des Laubengangs (verändert nach Niggemann et al., 2018).

Fig. 3: Schematic profile of the micropearl occurrence at the southern part of the Laubengang (modified after Niggemann et al., 2018).

Die detaillierte Morphologie der Kryocalcit-Partikel wurde mit einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO/Zeiss 1530 Gemini erfasst. Die Kathodolumineszenz-(KL)-Eigenschaften der Karbonate wurden mit einem Heißkathoden-Kathodolumineszenz-Mikroskop (HC1-LM LUMIC, Neuser et al., 1996) analysiert und dokumentiert (blaue Farbe – intrinsische KL, orangene Farbe – extrinsische KL mit Mn2+ im Gitter, violette Farbe -Mischfarbe von blauer KL mit wenig Mn²⁺-aktivierter KL). Die Analysen zur C/O-Isotopenzusammensetzung wurden mit Hilfe einer Thermo-Finnigan Gasbench gekoppelt an ein Thermo-Finnigan Delta S-Spektrometer durchgeführt. Die δ^{13} C- und δ^{18} O-Werte wurden gegen einen VPDB-Standard geeicht. Die Standardabweichung wurde durch Mehrfachmessung ermittelt und liegt bei maximal 0,05 ‰ für δ^{13} C und 0,1 ‰ für $\delta^{18}O.$

PARTIKELTYPEN

Nachfolgend werden nur die weißen sphärolithisch zusammengesetzten Partikeltypen genauer beschrieben, während die übrigen Partikelarten (Sinter- und Massenkalkbruchstücke, kantiger bis angerundeter Quarzdetritus, idiomorphe Hydrothermalquarze – meist Morione, Phyllosilikate, Fe-Oxihydrate) für die vorliegende Studie verworfen worden sind. Nach Stichprobenuntersuchungen enthielten die Partikel nur Calcit mit < 2 Mol% MgCO₃, was aufgrund des Massenkalks als Wirtsgestein zu erwarten war.

EINZELPERLEN

Der Durchmesser der aufgrund der verbreitet vorliegenden kryptokristallinen Ausbildung und/oder winzigster Einschlüsse weißen Perlen beträgt meist nur 20 bis 200 µm (Abb. 4a). Die größte beobachtete Perle war lediglich 500 µm groß, sodass die Perlen überwiegend in das von Žák et al. (2012, 2018) angegebene Partikelgrößenspektrum für $\mathrm{CCC}_{\mathrm{fine}}$ fallen (Tab. 1). Ein Lagenbau der radialcalcitischen Perlen ist vorrangig nur im äußeren Bereich ausgebildet (Abb. 4b), wie es ebenfalls von den allerdings größeren (bis 2 mm) weichselzeitlichen Calcitperlen des Wappensaals im Herbstlabyrinth-Adventhöhle-System bei Breitscheid/NW-Hessen beschrieben worden ist (Richter et al., 2020a). Die äußere dünne Lage ist häufig nach Dünnschliffuntersuchungen pigmentfrei und könnte einen späteren Zementsaum darstellen, der bei der Umlagerung der Perlen oder der späteren Präparation abgeplatzt sein kann (Abb. 4b).

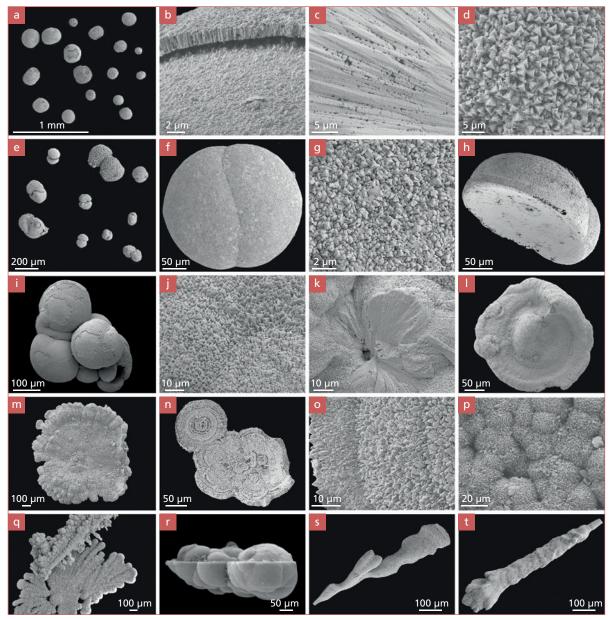


Abb. 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen kryogener Mikrosphärolithe:

- a: Mikroperlen-Übersicht, b: Einzelperlen-Oberfläche mit steilen Rhomboedern,
- c: Perlenbruchfläche mit Mikroporen im radialcalcitischen Fächer, d: Abplatzung der äußersten radialcalcitischen Lage einer Perle,
- e: Mikroperlen mit "Naht", f: Einzelperle mit "Naht", g: Oberfläche einer Einzelperle mit "Naht",
- h: Halbperle mit einer glatten Fläche sowie einer halbsphärolithischen Gegenfläche, i: Perlenaggregat-Übersicht,
- j: Perlenaggregat mit Bruchfläche, k: Perlenaggregatoberfläche, l: Aufsicht eines Perlenplättchens mit Einzelperle in der Mitte, m: Unterfläche eines Perlenplättchens, n: glatte Unterseite eines Perlenaggregats, o: Rand eines Perlenplättchens von unten,
- p: Aufsicht eines Perlenplättchens mit vielen überwachsenen Perlen, q: Partikel aus Perlenaggregat und Calcitplättchen,
- r: Aggregat aus zwei Perlenaggregaten mit jeweils einseitig glatter Fläche,
- s: Calcitnadel mit mäßig geschwungener Längserstreckung, t: Calcitnadel mit einseitiger Verdickung.

Fig. 4: Scanning electron microscope photographs of cryogenic micro spherolithes:

- a: overview of micropearls, b: surface of singular micropearls with steep rhombohedra,
- c: fractured surface of a pearl with micropores in the radialcalcitic fan, d: spalling of the outer radial calcitic layer of a pearl,
- e: micropearls with "seam", f: singular pearl with "seam", g: surface of a singular pearl with "seam", h: half pearl with smooth plane surface and a half-spherolithic counterface, i: overview of pearl aggregates,
- j: pearl aggregate with fractured surface, k: surface of a pearl aggregate,
- I: top view of a pearl platelet with a singular pearl in the center, m: bottom surface of a pearl platelet,
- n: smooth bottom surface of a pearl aggregate, o: edge of a pearl platelet seen from below,
- p: top view of a pearl platelet with many overgrown pearls, q: particle composed of a pearl aggregate and calcite platelet,
- r: aggregate of two pearls aggregates, each with unilateral smooth surface,
- s: calcite needle with moderately curved longitudinal extension, t: calcite needle with unilateral thickening.

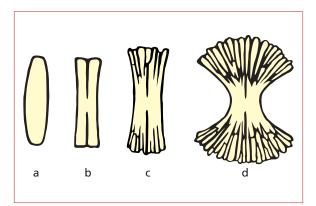


Abb. 5: Schematische Entwicklung zunehmenden Splittings eines Calcitkristalls. Schnitt parallel zur c-Achse (abgeändert nach Onac, 1997).

Fig. 5: Schematic development of increasing splitting of a calcite crystal. Section parallel to the c-axis (modified after Onac. 1997).

In den radialfaserigen Perlen sind häufig Mikroporen ausgebildet (Abb. 4c), die als Reliktstrukturen skelettartig ausgebildeter Calcitfasern gedeutet werden. Die Kristallform der Faserenden entspricht grundsätzlich steilen Rhomboedern (Abb. 4d, g, k). Von den 200 mikroskopisch näher betrachteten Perlen zeichneten sich 20 durch eine Zweiteilung aus, indem zwei Faserfächer an einer geschwungenen "Naht" gegeneinander gewachsen sind (Abb. 4e, f). Auch in Dünnschliffen sind derartige "Perlenzwillinge" zu sehen (Abb. 6). Offensichtlich ist keine Schnittlage durch einen anzunehmenden gemeinsamen Kern bei der Schliffherstellung getroffen worden.

Als Begründung für die zwillingsartige Ausbildung sind winzige steile Rhomboeder als Kerne zu sehen, an deren Enden über Splitting der Kristalle (vgl. Schemaskizzen in Abb. 5; Onac, 1997) Fächer gebildet worden sind. Unter Splitting ist dabei Folgendes zu verstehen: Bei kontinuierlichem Wachstum eines langestreckten

Calcitkristalls mit einheitlicher Auslöschung unter polarisiertem Licht folgt aufgrund von Kristalldefekten zunächst eine undulöse Calcitausbildung und schließlich ein Subkristallgefüge aus nahezu gleichorientierten Calcitfasern (vgl. Richter et al., 2017). Entscheidend für das unterschiedliche triangulare Gefüge an den Enden der Kristalle sind zwei gegeneinander versetzte Pyramiden beim Kernrhomboeder. Bei initial submikroskopischen (biogen induzierten?) steilen Rhomboedern und sehr früh einsetzendem Splitting ergibt sich mit zunehmender Mineralisation eine nahezu kugelige Perle. Bei etwas späterem Einsetzen des Splittings wird die triangulare Berührungsnaht der bei den seitlich (senkrecht zur c-Achse) etwas unterschiedlich orientierten Teilsphärolithe besonders auf der Oberfläche deutlich, wie es im Fall der Laubengang-Mikroperlen gegeben ist.

Perlen mit etwas später einsetzendem Splitting des Kernrhomboeders deuten in Dünnschliffen bereits hantelartige Sphärolithe statt Perlenkugeln an, wie es eine erneute Durchsicht der Perlenschliffe vom Wappensaal des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems (Richter et al. 2020a) gezeigt hat. Ein noch später einsetzendes Splitting ergibt schließlich ausgeprägte Sphärolithhanteln, was bei den bisherigen Kryocalcitforschungen in zentralmitteleuropäischen Höhlen zur Aufstellung eines signifikanten Partikeltyps für grobkörnige Kryocalcite (CCC_{coarse}) geführt hat (u. a. Richter et al., 2017, 2020b).

Mitunter kommen Halbperlen vor (Abb. 4h), die entstehungsmäßig eine Eis/Wasser- oder Wasser/Luft-Grenze widerspiegeln (siehe Diskussion). Letzteres erscheint wahrscheinlicher, da auch Einzelperlen mit starker Einwölbung beobachtet werden können, die mit einer glatten Fläche (keine Bruchfläche) auf das Vorhandensein einer ehemaligen winzigen Luftblase hindeuten, die zur Wasserseite hin mit Calcit bewachsen wurden.

PERLENAGGREGATE

Bis zu 1 mm große Aggregate setzten sich nach rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen aus Verwachsungen von Einzelperlen oder Teilperlen zusammen (Abb. 4i). Diese Verwachsungen können kettenartig, flächenförmig oder traubig sein, wobei in Dünnschliffen keine Kristallverbindung von zwei Perlen beobachtet werden konnte. Offensichtlich liegt auch hier ein sehr frühes Splitting der Initialrhomboeder vor, sodass außer kugeligen lediglich "verbeulte" Perlen in den Aggregaten vorliegen.

Die Faserenden werden generell – wie bei den Einzelperlen – aus steilen Rhomboeder-Kristallflächen zusammengesetzt (Abb. 4k). Im Inneren der Fächer ist mitunter eine Mikroporosität ausgebildet (Abb. 4l), was auf eine primäre skelettartige Ausbildung der Fasern als Ausdruck schneller Kristallisation hinweist. Die gleiche Strukturierung lässt sich auch bei sphärolithischen Typen von grobkörnigen Kryocalciten (CCC $_{\rm coarse}$ sensu Žák et al., 2018) beobachten (Richter et al., 2021). Eine mitunter einseitig ausgebildete glatte Fläche tritt bei Perlenaggregaten häufiger als bei Einzelperlen auf (u.a. Richter & Niggemann, 2005) und deutet auf ein ehemals vorhandenes Eissubstrat oder auf eine Genese von Schwimmkrusten hin (s.u.).

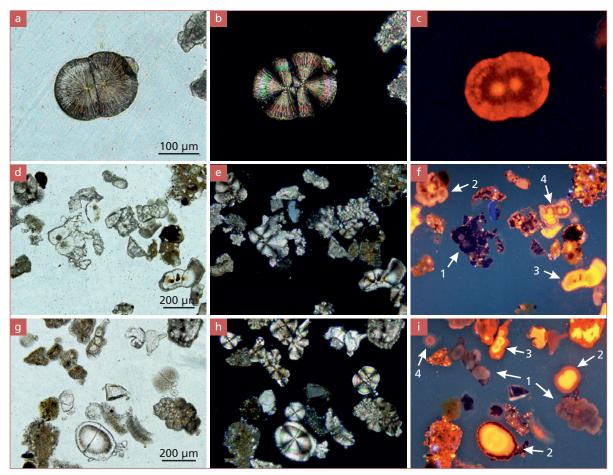


Abb. 6: Dünnschlifffotos von Perlen sowie Perlenaggregaten:

- a, d, g: Durchlichtfotos; b, e, h: Fotos mit polarisiertem Licht; c, f, i: Fotos unter Kathodolumineszenz (KL);
- c: zonierte KL aus orangenen und blauvioletten Farben;
- f: unterschiedliche KL-Farben von Perlen in Aggregaten (1: vorwiegend blaue bis violette KL, 2: verwaschen violette KL, 3: verwaschen gelborange KL, 4: Perlen mit gelboranger KL im Inneren und verwaschen violetter KL in den äußeren Bereichen);
- i: unterschiedliche KL-Farben von Perlen weiterer Aggregate (1: verwaschen violette KL, 2: verwaschen gelborange KL im Inneren und verwaschen violette KL im äußeren Bereich, 3: gelborangene Zonen) und einer Einzelperle (4) mit verwaschen violetter KL im Zonarbau.

Fig. 6: Thin section photos of pearls and pearl aggregates:

- a, d, g: transmitted-light photos; b, e, h: photos with polarised light; c, f, i: cathodoluminescence (CL) photos;
- c: zoned CL of orange and blue-violet colours;
- f: different CL colours of pearls in aggregates (1: predominantly blue to violet CL, 2: faded violet CL, 3: faded yellow-orange CL, 4: pearls with yellow-orange CL inside and faded purple CL in the outer parts);
- i: different CL colours of pearls of other aggregates (1: faded violet CL, 2: faded yellow-orange CL inside and faded violet CL in the outer part, 3: yellow-orange zones) and a single pearl (4) with faded violet CL in a zonal structure.

PERLENPLÄTTCHEN

Die größeren der bis zu $1\,\mathrm{mm}$ messenden Perlenplättchen sind aufgrund ihrer flockenartigen Ausbildung bereits mit der Lupe in der Höhle zu beobachten. Ihr geringer Anteil (< 1 %) am siltbetonten Höhlenlehm erfordert jedoch eine gewisse Sucharbeit. Umso auffälliger sind die Plättchen unter dem Stereomikroskop nach Verwerfung des Feinanteils bei der Sedimentaufbereitung.

Das Grundelement der Plättchen stellen Mikroperlen des oben beschriebenen Typs dar, die jedoch von dünnen Fortsätzen mittig bzw. im randlichen Bereich der Perlen umsäumt werden, was ihnen ein UFO-artiges Aussehen verleiht (Abb. 4m). Dabei enden die diskusartigen Plättchen seitlich mit linienförmiger (Abb. 4m) oder blumenkohlartiger (Abb. 4n) Peripherie. Nicht selten sind im Zentrum der Plättchen Perlen auszumachen, was den fächerförmigen Perlenaggregaten entspricht.

Bei elektronenmikroskopischer Betrachtung werden signifikante Unterschiede zwischen den beiden Seiten der Perlenplättchen deutlich, wobei Ober- und Unterseite genetisch verschieden sein können (s.u.). Während eine Seite von winzigen Calcitkristallen (≤ 2 µm) zementartig ausgebildet ist (Abb. 4p, q), erscheint die andere Seite deutlich glatter (Abb. 4n, o). Letztere Ausbildung deutet auf ein Aufwachsen der Perlenplättchen auf Eis bzw. ein Unterwachsen einer Luft/Wassergrenze als Schwimmkruste hin. Bei einem Aufwachsen auf Höhlenlehm, Sinter oder Massenkalk wäre eine Loslösung der Plättchen vom Substrat in der

vorliegenden filigranen Form mit glatter Basisfläche nicht nachvollziehbar. Auffälligerweise sind die Plättchen mit wenig Perlen zum Rand hin häufig filigran ausgebildet, was möglicherweise das Ergebnis schneller Kristallisation ist. Bei den Partikeln mit glatter Flächenseite kann eine wachstumsbedingte Aufwölbung zum Rand hin beobachtet werden, was bei Perlenplättchen gegenüber Perlenaggregaten sowie Einzelperlen auffälliger ist und für die genetische Interpretation wichtig sein könnte.

SONDERFORMEN

Polymikte Aggregate (< 1 mm) setzen sich aus untereinander verfestigten zuvor beschriebenen Partikeltypen zusammen. Dabei handelt es sich meist um Kombinationen von Perlenaggregaten und Calcitplättchen (Abb. 4r), wobei die letztgenannten Teile abgesunkene Schwimmkrusten widerspiegeln könnten. Mitunter wurde die Kombination zweier unterschiedlich orientierter Perlenaggregate mit einseitig glatter Seite beobachtet (Abb. 4s), die bereits in der Pilotpublikation zu Kryocalciten in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges dokumentiert wurde (Richter & Niggemann, 2005). Nadelförmige meist gerade, selten geschwungene und manchmal verzweigte Calcitpartikel (Abb. 4t)

kommen vereinzelt vor, können aber aufgrund ihrer geringen Größe genetisch nicht genau interpretiert werden. Nadeln mit einseitiger Verdickung (Abb. 4u) erinnern an Umbrellacalcite mit Stielen und Schirmen, wie sie von Richter et al. (2021) aus dem Malachitdom (eine Karbonathöhle bei Brilon) als eine genetische Kombination von Calcitbildungen ohne und solchen mit teilweiser bis vollständiger Eisbedeckung von Wasserbecken beschrieben worden sind.

Andererseits könnte es sich bei den letztgenannten Partikeln auch um gebrochene Teile initial filigran gebildeter Calcitplättchen handeln.

KATHODOLUMINESZENZVERHALTEN

Unter Einsatz der Kathodolumineszenz (KL)-Mikroskopie lassen sich bei den Einzelperlen mehrere Generationen unterscheiden, die aufgrund unterschiedlichen Gehalts an feinstem Pigment (organische? Substanz) bereits durchlichtmikroskopisch vorgezeichnet sind. In den meisten Fällen liegen pigmentarme Perlen vor, die lediglich ein intrinsisches KL-Verhalten (dunkelblau) aufweisen, während pigmentreichere Perlen mit extrinsischem KL-Verhalten in orangenen

oder blau/violetten Farbtönen weitere Generationen andeuten (Abb. 6). Bei den KL-Eigenschaften sind die gelborangenen Zonen deutlich Mn²⁺-aktiviert, während die verwaschen violetten bis blauen Zonen nur auf sehr geringe Mn²⁺-Gehalte hinweisen (vgl. Richter et al., 2003). Eine klare Differenzierung mehrerer Kryocalcitgenerationen muss allerdings Untersuchungen an mehr Probenmaterial vorbehalten bleiben.

C/O-ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG

Die C/O-Isotopenanalysen der untersuchten Einzelperlen, Perlenaggregate und Perlenplättchen aus dem Höhlenlehm des *Laubengangs* haben insgesamt δ^{13} C-Werte zwischen -2,6 und -3,9% sowie δ^{18} O-Werte zwischen -11,1 und -13,5% ergeben. Die Zusammensetzung weicht somit signifikant vom Wirtsgestein, dem mitteldevonischen Massenkalk, sowie von den Daten holozäner und pleistozäner Stalagmiten der Dechenhöhle ab (Abb. 7). Ein Partikelbezug ist innerhalb

der Datenmenge nicht zu erkennen, aber innerhalb der Partikel denkbar, da das variable Gefüge (u.a. Zonarbau) unterschiedliche Kristallisationsstadien widerspiegelt.

Bei einem Vergleich der C/O-Daten der Laubengangpartikel mit Werten weichselzeitlicher Partikel entsprechend untersuchter Höhlen (u.a. Frettermühler-Wasserhöhle östlich Attendorn – Richter et al., 2020; Malachitdom bei Brilon – Richter et al., 2021) in mittel/

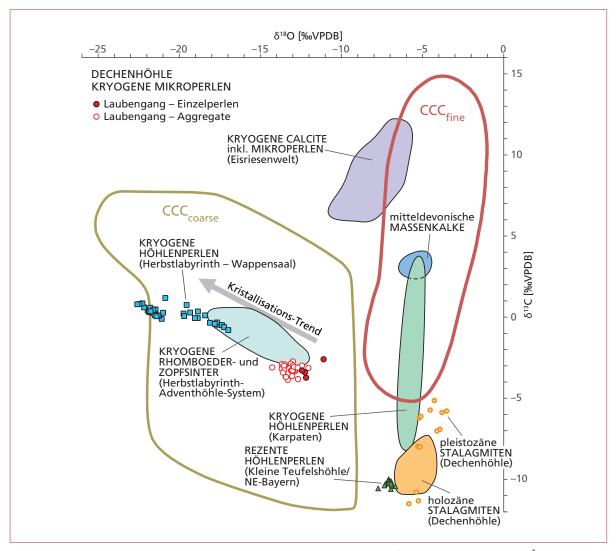


Abb. 7: C/O-Isotopenzusammensetzung der Mikroperlen im Vergleich zu grob- und feinkörnige Kryocalcite nach Žák et al. (2018). Zum besseren Verständnis sind entsprechende Daten der grobkörnigen Kryocalcitperlen des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems (Breitscheid) (Richter et al., 2020a), der kryogenen Rhomboeder- und Zopfsinter des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems (Breitscheid) (Rätselhalle: Richter et al., 2010; Weihnachtsbaumhalle: Richter et al., 2011), der sphärolithischen Kryocalcite der Eisriesenwelt (Spötl, 2008), rezenter warmzeitlicher Calcitperlen der Kleinen Teufelshöhle (Richter et al., 2020c) sowie der kryogenen Mikroperlen (CCCfine) aus Höhlen der Karpaten (Žák et al., 2013) eingetragen. Die farblich markierten C/O-Felder für mitteldevonische Massenkalke sowie holozäne und pleistozäne Stalagmiten der Dechenhöhle sind Richter et al. (2018) entnommen.

Fig. 7: C/O isotopic composition of the micropearls compared to coarse and fine cryogenic calcites after Žák et al. (2018). For a better understanding corresponding data from the following locations are included: coarse cryogenic calcite pearls of the Herbstlabyrinth-Adventhöhle-System (Breitscheid) (Richter et al., 2020a), cryogenic rhomboeder and plait sinter of the Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems (Breitscheid) (Rätselhalle: Richter et al., 2010; Weihnachtsbaumhalle: Richter et al., 2011), spherolithic cryogenic calcite of the Eisriesenwelt (Spötl, 2008), recent interglacial calcite pearls of the Kleine Teufelshöhle (Richter et al., 2020c) and cryogenic micropearls from caves of the Carpathian Mountains (Žák et al., 2013). The coloured C/O-fields of the Middle Devonian massive limestones and Holocene and Pleistocene stalagmites of the Dechenhöhle are from Richter et al. (2018).

oberdevonischen Kalken des Rheinischen Schiefergebirges liegen die Laubengangwerte im Feld von Calciten ohne Eisbedeckung der Wasserbecken. Die am Ende des Ausfrierstadiums grobkristalliner Kryocalcite (CCC $_{coarse}$) gebildeten "echten" Kryocalcite weisen δ^{18} O-Werte bis –20 ‰ auf (Abb. 7). Somit spiegeln auch die C/O-Isotopendaten der weichsel-

zeitlichen grobkristallinen "Kryocalcite" der *Nixen-grotte* sowie der *Höllenschlucht* (230 Th/U-Datierungen siehe Tab. 2) mit 13 C-Werten von $^{-8}$,0 bis $^{-1}$,0 ‰ und 38 O-Werten von $^{-6}$,0 bis $^{-15}$,0 ‰ Mischwerte von Calciten aus Wasserbecken unterschiedlicher Eisbedeckung wider. Innerhalb des C/O-Isotopenschemas von Žák et al. (2018) für CCC_{coarse} und CCC_{fine} liegen

Tabelle 2: ²³⁰Th/U-Datierungen an kryogenen Calciten des Laubengangs (1), einer Spaltenfüllung westlich der Nixengrotte (Höllenschlucht) (2) und einem Vorkommen zwischen zwei Stalagmitengenerationen in der Nixengrotte (3). Table 2: ²³⁰Th/U-dates of cryogenic calcites of the Laubengang (1), of a fissure filling west of the Nixengrotte (Höllenschlucht) (2) and of an occurrence between two stalagmite generations in the Nixengrotte (3).

| Probe | ²³⁸ U [µg/g] | ²³² Th [ng/g] | ²³⁴ U/ ²³⁸ U | ²³⁰ Th/ ²³⁸ Th | Alter [ka] unkorr. | Alter [ka] korr. |
|---------------------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| 1 Laubengang 1, Mikroperlen | 2,318±0,017 | 1056,4±7,9 | 1,172±0,012 | 0,255±0,051 | 38,53±0,33 | 26,70±5,90 |
| 2 Dechenhöhle, DeHö-Kryo, Zopfsinter | 1,379±0,009 | 27,3±0,3 | 1,211±0,002 | 0,294±0,002 | 30,57±0,17 | 30,10±0,28 |
| 3 Dechenhöhle, Hö-Kryo 1b, Zopfsinter | 0,7014±0,0043 | 45,42±0,3 | 1,1978±0,0018 | 0,5969±0,0056 | 75,11±0,75 | 73,60±0,95 |

die Laubengangwerte im Randbereich weniger negativer O-Isotopenwerte von CCC_{coarse}, sind jedoch negativer in der O-Isotopenzusammensetzung als CCC_{fine} (Abb. 7). Eine ähnliche Position hat Spötl (2008) für die hochgebirgsbezogenen Kryocalcite

der Eisriesenwelt im Tennengebirge (Nördliche Kalkalpen) bestimmt (Abb. 7), sodass Pavuza & Spötl (2017) diese Kryocalcite in Verbindung mit ihrer feinkristallinen Ausbildung als CCC_{fine} im Žák-Schema einordnen.

²³⁰TH/U-DATIERUNGEN

Die ²³⁰Th/U-Datierung der Mikroperlenprobe hat ein unkorrigiertes Alter von 38,53 ± 0,33 ka ergeben. Aufgrund des hohen Gehalts an detritischem 232Th (> 1 µg/g, Tab. 2) hat die Korrektur einen großen Einfluss. Das korrigierte Alter beträgt 26,7 ± 5,9 ka und hat eine entsprechend große Unsicherheit (Tab. 2), was einer Kaltphase jungweichselzeitlichen Alters um die Interstadiale 2 und 4 des GISP2 Eiskerns von Grönland entspricht (Dansgaard et al., 1993; Wolff et al., 2010; Abb. 8). Bei den beiden anderen Datierungen fällt die Korrektur deutlich geringer aus (Tab. 2). Die Datierung der Mikroperlenprobe "Laubengang 1" ist im Mittel etwas jünger gegenüber Zopfsintern (Kryocalcittyp aus zopfartig miteinander verwachsenen Sphärolithen) einer Spaltenfüllung in der Höllenschlucht direkt westlich der Nixengrotte (Lokalität siehe Abb. 2), deren korrigiertes Alter mit 30,10 ± 0,28 ka in eine Kaltphase zwischen den Interstadialen 4 und 5 fällt (Richter et al., 2018; vgl. Tab. 2, Abb. 8). Die Unsicherheiten der Datierungen überlappen jedoch, sodass es sich auch um Ausfrierprodukte verschiedener Wasserbecken derselben Kaltphase handeln könnte.

Ein älteres frühweichselzeitliches Ausfrierstadium hat die Datierung von Zopfsintern einer Kryocalcitlage zwischen zwei warmzeitlich Wachstumsabschnitten innerhalb eines Stalagmiten der Nixengrotte (Abb. 2) ergeben. Die Zopfsinter ergaben ein korrigiertes Alter von 73,6 ± 0,95 ka (Tab. 2, Abb. 8), wobei sie eine Stalagmitenlage von 80,54 ± 1,34 ka überlagern und von einem jüngeren Sinter mit einem Alter von $13,66 \pm 0.94$ ka bedeckt wurden (Richter et al., 2018). Insgesamt belegen die Datierungen eine große Verbreitung von Eis in der Dechenhöhle verbunden mit mehreren Ausfrierzeiten von Wasserbecken auf Eis. Da die KL-Untersuchungen an Schnitten von Einzelperlen sehr variable Muster und somit verschiedene Generationen aufgedeckt haben, würde eine diffizilere Kryocalcitauswahl vermutlich zu mehr ²³⁰Th/U-Datierungen und somit zu mehr Ausfrierzeiten der Kryocalcite des Laubengangs führen.

DISKUSSION ZUR ENTSTEHUNG DER MIKROPERLEN

Die radialcalcitischen Mikroperlen des Laubengangprofils der Dechenhöhle sind mit 20 bis 200 (max. 500) µm ungewöhnlich klein gegenüber den aus Karbonathöhlen häufig beschriebenen Höhlenperlen mit mmbis cm-Größe (vgl. Hill & Forti, 1997). Daher verlangen die Mikroperlen gegenüber den im bewegten Wasser – meist bei Tropfstellen – gebildeten Höhlenperlen eine spezielle Erklärung. Der Schlüssel zur Erklärung der Genese der Mikroperlen ist wahrscheinlich in der Bestimmung von Mikroben zu suchen, denn mikrobiell

induzierte Strukturen werden in Speläothemen im Allgemeinen und in Höhlenperlen im Speziellen in den letzten Jahren häufig beschrieben (u. a. Barton & Northrup, 2007; Jones, 2009, 2010; Richter et al., 2020c). Allgemein wird bei der Genese laminierter Rundkörper in Höhlen (u.a. Höhlenperlen) von einer Kombination biogener Beteiligung und anorganischer Karbonatbildung ausgegangen.

Deutungsansätze zur Rekonstruktion des Mikromilieus für die Mikroperlen im *Laubengang* bieten neben

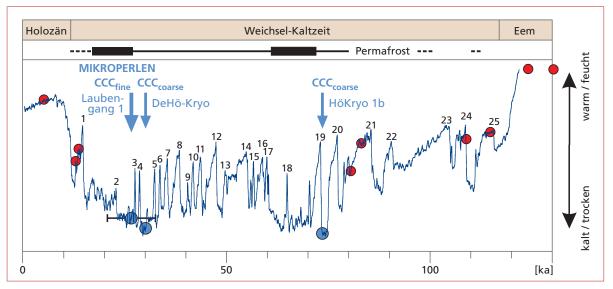


Abb. 8: ²³⁰Th/U-datierte Calcite (rot: warmzeitliche Stalagmiten, blau: Kryocalcite) seit 130 ka im Vergleich zur Klimakurve (δ¹⁸O) des GISP2 Eiskerns von Grönland (nach Dansgaard et al., 1993; Wolff et al., 2010). 1–25: Interstadiale; Permafrostverteilung: durchgehender Balken: kontinuierlicher Permafrost, gestrichelte Linie: diskontinuierlicher Permafrost (Liedtke, 1993; Vandenberghe & Pissart, 1993).

Fig. 8: ²³⁰Th/U dated calcite (red: interglacial stalagmites, blue: cryogenic calcites) in comparison to the climate curve (δ¹⁸O) of the last 130 ka based on the GISP2 ice core from Greenland (after Dansgaard et al., 1993; Wolff et al., 2010). 1–25: interstadials; distribution of permafrost: continuous bars: continuous permafrost, dashed bars: discontinuous permafrost (Liedtke, 1993; Vandenberghe & Pissart, 1993).

der erdoberflächennahen Situation (< 10 m) die an Einzelperlen sowie an Perlenaggregaten ausgebildeten flächig strukturierten Calcitanwächse, die ein ausgeprägtes bilateral unterschiedliches Gefüge anzeigen. Während eine Seite glatt ausgebildet ist, weist die andere Seite ein feinkristallines Calcitgefüge (wie Zementsäume) auf. Die sombreroartige Ausbildung vieler Partikel mit Mikroperlen im Zentrum wird durch eine wachstumsbedingte Aufwölbung zum Rand hin verstärkt. Da die Calcitpartikel im Höhlenlehm umgelagert vorliegen (Abb. 3), ist ihre Entstehung ungewiss; zwei Möglichkeiten bieten sich an:

Die einseitig glatten Flächen der Partikel könnten auf ein Eissubstrat hinweisen, welches im Verlauf einer späteren Klimaerwärmung geschmolzen ist. Dabei würde die flächig angeordnete Calcitbildung das Mikrorelief der Eisoberfläche nachzeichnen. Die inzwischen weitgehend entschlüsselte Entwicklungsgeschichte der Dechenhöhle der letzten 200 ka (Richter et al., 2018) lässt allerdings keine größere und kontinuierliche Eisführung für den Bereich des Laubengangs, im Gegensatz zum Bereich Nixengrotte, im betrachteten Zeitabschnitt vermuten. Die ²³⁰Th/U-Datierung von 26,7 ± 5,9 ka einer Mikroperlenprobe (Gemenge von Einzelperlen, Perlenaggregaten und Perlenplättchen) belegt allerdings die Bildung im Hochglazial. Da das Laubengangprofil nahe an der Geländeoberfläche (< 10 m) liegt, kommen natürlich auch mehrere kürzere Phasen in der Weichselkaltzeit in Frage, aber die C/O-Isotopenzusammensetzung (s.u.) verlangt auf jeden Fall die Beteiligung von Ausfrierprozessen bei Entstehung der Mikroperlen.

Für zweiseitig unterschiedlich ausgebildete Kryocalcitplättchen von 30-200 µm Durchmesser aus dem Eis der Eisriesenwelt des Tennengebirges (Nördliche Kalkalpen) bietet Spötl (2008) ein anderes Modell mit umgekehrtem Oben/Unten-Gefüge an. Der genannte Autor deutet die Plättchen mit glatter Oberfläche und kristallbesetzter Unterfläche als ehemalige Schwimmkrusten ("rafts") von sehr flachen Eisseen, wofür besonders die positive C-Isotopenzusammensetzung mit +6,5 bis +12,2 ‰ spricht. Allerdings sind hierbei die winzigen Hohlformen (5-15 µm) auf den glatten Flächen der Plättchen als Bildung von Gasbläschen der ehemaligen Wasser/Luftgrenze entstehungsmäßig noch nicht eindeutig geklärt. Lediglich Taylor & Chafetz (2004) haben bei rezenten "rafts" texanischer Höhlen Calcitbildung an winzigen Gasbläschen beobachtet. Für das Schwimmkrustenmodell spricht die beim Laubengangmaterial häufig beobachtete randliche Aufwölbung, die bei rezenten Schwimmkrusten vor dem gewichtsbedingten Absinken der Plättchen nachvollzogen werden kann. Eine mehrfache Bildung von Schwimmkrusten wird durch vereinzelt beobachtete beidseitige Kristallphasen der Plättchen belegt. Über die 230Th/U-datierten größeren Sinterbruch-

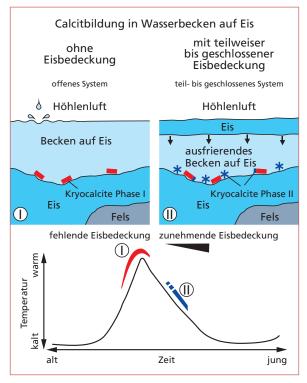


Abb. 9: Schematisches Zeit-Temperatur-Diagramm der Kryocalcitbildung während eines Interstadials in einem Wasserbecken auf Eis ohne Eisbedeckung (Phase I) und mit teilweiser bis vollständiger Eisbedeckung (Phase II). Fig. 9: Schematic time-temperature diagram of cryogenic calcite crystallisation during an interstadial in a pool on ice without ice cover (phase I) and partially to completely covered by ice (phase II) during an interstadial.

stücke im Höhlenlehm sowie dem holozänen überagernden Bodensinter können die beobachteten Kryocalcite unterschiedlicher Bildungsphasen (in Wasserbecken ohne Eisbedeckung oder mit teilweiser bis vollständiger Eisbedeckung, siehe Abb. 9) lediglich jungpleistozänen Bildungsphasen zugeordnet werden (Abb. 8). Bei der ²³⁰Th/U-datierten Kryocalcitprobe handelt sich um eine Mischprobe, sodass die große Unsicherheitsbereich der Werte von ±5,9 ka verständlich ist. Zudem deutet der hohe Th-Gehalt (Tab. 2) einen nicht exakt anzugebenden Detritus-Einfluss an. Der relativ große Unsicherheitsbereich in der Altersbestimmung könnte auch durch eine Vermengung von kurzzeitig nacheinander gebildeten Kryocalciten mitbeeinflusst worden sein. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Kryocalcitforschung im Eis der Eisriesenwelt von Spötl (2008) verständlich: Ein wiederholter Temperaturwechsel um 0°C hat wahrscheinlich mehrmals im stärker bewetterten eingangsnahen Bereich in sehr flachem Wasser Kryocalcite der feinkörnigen Varietät durch rasches Frieren entstehen lassen, sodass keine gleichzeitige Bildung der Kryocalcite vorliegt. Die bei den Laubengangpartikeln bestimmten C/O-Isotopenwerte von –11,1 bis –13,5 ‰ für δ^{18} O und von –2,6 bis –3,9 ‰ für δ^{13} C unterstützen für die Mischprobe die Vorstellung einer mehrfachen Perlenbildung. Somit spielten für die Bildung der jungpleistozänen Poolcalcite quantitativ nicht angebbare kinetische Isotopeneffekte eine Rolle, und die C/O-Werte der Kryocalcite des *Laubengangs* liegen wie die Werte der Eisriesenwelt zwischen den Kernbereichen der großen Felder von CCC_{coarse} und CCC_{fine} sensu Žák et al. (2018) (Abb. 7). Die kinetischen Effekte bei rezenten/subrezenten Kryocalciten der feinkörnigen Varietät sind an Beispielen arktischer Höhlen von Clark & Lauriol (1992) und Lacelle et al. (2009) diskutiert worden.

Die Einzelperlen und die übrigen perlenführenden Partikel des Laubengangprofils sind aufgrund ihrer unregelmäßigen Verteilung im Höhlenlehm umgelagert worden, worauf auch die mikrofloristischen sowie mikrofaunistischen Biogene mit Altern von Oberkreide, Jungtertiär und Quartär hinweisen. Die filigrane Ausbildung der Kryocalcite und Biogene lässt keine stärkere Umlagerung zu. Wahrscheinlich ist es zu geringfügigen Massenverlagerungen mit Komponentenvermischung im Verlauf von jungpleistozänen Klimaschwankungen mit temporär oberflächennah wechselnd dicker Permafrostzone gekommen. Schließlich hat ein holozäner Bodensinter das Kryocalcitvorkommen versiegelt.

Ein weiterer Diskussionsbedarf betrifft die primäre Porosität von Kryocalciten, die im Fall der Mikroperlen gering erscheint (Abb. 4e und h), aber bei offensichtlich nicht bis wenig zementierten Sphäroiden der Eisriesenwelt deutlich größer ist (Spötl, 2008 - Abb. 4 und 5) und genetisch auf Gaseinschlüsse zurückgeführt wird. Bei den kürzlich bearbeiteten Kryocalciten vom Typ CCC_{coarse} der Bunkerhöhle (ca. 2 km östlich der Dechenhöhle) konnten im sphärolithischen Gefüge der Partikel hochporöse Bereiche mit Kristallflächenbegrenzung der Poren mit kompakten Faserbereichen unterschieden werden. KL-Untersuchungen am gleichen Material haben eine Fleckigkeit für die kompakten Bereiche aufgezeigt, was auf eine jüngere Zementation initial schnell gewachsener Fasercalcite zurückgeführt wird (Richter et al., in Vorb.). Eine vergleichbare Mikrofleckigkeit wurde auch bei Revisionsuntersuchungen zu den sphärolithischen grobkörnigen Kryocalciten des Malachitdoms aufgedeckt (Richter et al., 2021). Eine derartige mehrphasige Ausbildung von Kryocalcit scheint für die inzwischen häufig bearbeiteten Vorkommen des zentralen Mitteleuropa normal zu sein, was natürlich die Interpretation von geochemischen Daten verkompliziert, die über Analysen an Gesamtpartikeln gewonnen worden sind.

AUSBLICK

Seit 2004 hat die Bochumer Speläogruppe kryogene Mineralisationen (vorrangig Calcit, aber auch Aragonit, amorpher Opal und wasserhaltige CaCO₃-Minerale) über petrographische und geochemische Methoden aus 17 Karbonathöhlen Mitteleuropas zwischen den nordischen und alpinen Vereisungsgebieten bekannt gemacht (u. a. Richter et al., 2020b). Bei den Vorkommen handelt es sich meist um Mineralaufsammlungen von Oberflächen, aber bereits die auflichtmikroskopische Selektierung des jeweiligen Partikelspektrums ergab Hinweise auf die Vermengung mehrerer Generationen bei einzelnen Vorkommen (u. a. Herbstlabyrinth-Adventhöhle-System: Richter et al., 2013). Eine umfassende Bearbeitung der verschiedenen Generationen mit Angaben zu ihren Altern fehlt bislang. Dabei sollte natürlich auch die KL-Mikroskopie sowie Epifluoreszenz- und hochaufgelöste Spurenelementemessung eingesetzt werden, da hiermit verschiedene Generationen aufgedeckt werden können, wie es die vorliegenden Bearbeitungen gezeigt haben. Die mehrmalige Bildung von Kryocalcit während des letzten Glazials ist nun mit den 230Th/U-datierten Mikroperlen der Dechenhöhle in Verbindung mit datierten Kryocalciten derselben Höhle vorgestellt worden. Weitere Bearbeitungen sollten sich bei kommenden Untersuchungen auf Höhlenprofile mit mehreren übereinanderliegenden Sintergenerationen konzentrieren, was natürlich durch die vielerorts bestehenden Schutzbestimmungen erschwert wird. Die bisherigen Untersuchungen deuten auf eine Bildung von Kryocalcit in vielen Tropfsteinhöhlen Mitteleuropas während Glazialzeiten hin, sodass eine verdichtete Probenaufsammlung und -bearbeitung vermutlich nur wenige neue Erkenntnisse erwarten lässt. Vielmehr sollten nun detailliertere Bearbeitungen an vorhandenem Material erfolgen, um beispielsweise das quantitative Verhältnis von Einzelstadien bei der Genese von Kryocalciten besser zu verstehen. Ansätze zu derartigen Bearbeitungen ergeben sich aus Pilotstudien aus der Frettermühler-Wasserhöhle östlich Attendorn (Richter et al., 2020b) sowie aus dem Malachitdom nördlich Brilon (Richter et al., 2021). Weiterhin sind noch detaillierte Untersuchungen zur internen Strukturierung im Vergleich zur jeweiligen C/O-Zusammensetzung der Kryocalcite (Abb. 9) notwendig. Nach C/O-Isotopenuntersuchungen der Einzeltypen scheinen die faserigen gegenüber den mehr blockigen Calciten die negativere O-Isotopenzusammensetzung aufzuweisen (Frettermühler-Wasserhöhle bis unter -20 ‰ nach Richter et al., 2020b; Wappensaal bis unter -24 % nach Richter et al.,

2020a) und somit das Endstadium des Ausfrierens widerzuspiegeln. Jedoch ist eine Verallgemeinerung nicht möglich, denn die faserig aufgebauten Mikroperlen des Laubengangs entsprechen mit -11,1 bis -13,5 % den mehr blockig aufgebauten sogenannten Kaltwassercalciten (sensu Richter et al., 2020b) der zuvor erwähnten Höhlen. Eine zunehmende faserige gegenüber blockiger Calcitausbildung mit fortschreitendem Ausfrieren von Pools zeigen auch Untersuchungen von Töchterle (2018). Aber auch nach diesen Bearbeitungen sind Allgemeingültigkeiten nicht gegeben, da die Klimaänderungen in osteuropäischen Regionen nicht genauso verliefen wie im tiefergelegenen mitteleuropäischen Gebiet, wozu die von der Bochumer Speläogruppe untersuchten 17 Höhlen mit weichselzeitlichen Kryocalciten gehören. Diese geomorphologische und somit auch klimatische Höhlenbedeutung für kryogene Bildungen ist über petrographisch-geochemische Untersuchungen an weichselzeitlichen Kryocalciten der Glaseishöhle mit einem Alter von 84-90 ka (Pavuza & Spötl, 2017) deutlich geworden, da Kryocalcite mit Rhomboederausbildung sehr unterschiedliche KL-Musterung zeigen (Richter et al., 2009). Neuere umfassende petrographisch/geochemische Untersuchungen zu holozänen und rezenten Kryocalciten haben Munroe et al. (2021) in einer Studie zur Hochgebirgshöhle Winter Wonderland Cave (Utah/USA) vorgestellt.

Insgesamt kommt der Calcitformung aus unterschiedlich steilen Rhomboedern eine besondere Bedeutung zu. Das in dieser Studie angenommene Bildungsmodell von steilen Rhomboedern über Perlenhanteln zu ungleichmäßigen sphärolithischen Perlen unterscheidet sich von dem von Töchterle (2018) nach Untersuchungen von Höhlen im Ural vorgeschlagenen Schema, indem bei der letztgenannten Entwicklungsreihe von gleichmäßig ausgebildeten Perlen als Endglied ausgegangen wird. Diese Diskrepanz ließe sich wahrscheinlich über Gel-Experimente (vgl. Wiethoff, 2013) klären.

In weiter Zukunft liegen noch Untersuchungen zu Calcitbildungen der prä-weichselzeitlichen Kaltphasen des Quartärs. Umfangreiche Voruntersuchungen an Lockermaterial der Dechenhöhle haben bislang noch nicht zu einem Erfolg geführt. Parallel durchgeführte Bearbeitungen an warmzeitlichen Sintergenerationen haben allerdings bereits zum Beleg älterer Warmzeiten in Höhlen Mitteleuropas geführt (u.a. Richter et al., 2020d), sodass für das Auffinden älterer Kryocalcitgenerationen durchaus Chancen bestehen.

DANK

Für technische Unterstützung in den Laboratorien des Instituts für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum danken wir Renè Hoffmann und Sylvia Riechelmann. Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise durch die Märkisches Kulturgut Dechenhöhle gGmbH finanziell gefördert. Konstruktive Anmerkungen verdanken wir Jeffrey Munroe und einem anonymen Gutachter. Christoph Spötl danken wir für wertvolle Hinweise und Verbesserungen.

LITERATUR

- Barton, H. A. & Northrup, D. E. (2007): Geomicrobiology in cave environments: past, current and future perspectives. – J. Cave Karst Studies, 69: 163–178.
- Brunnacker, K., Butzke, H., Dahm, H.D., Dahm-Ahrens, H., Dubber, H.J., Erkwoh, F.D., Mertens, H., Mückenhausen, E., Paas, W., Schalich, J., Skupin, K., Will, K.H., Wirth, W. & Zezschwitz, E. V. (1982): Paläoböden in Nordrhein-Westfalen. Geol. Jb., F14: 165–253.
- 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. Chem. Geol., 169: 17–33.
- Clark, I. D. & Lauriol, B. (1992): Kinetic enrichment of stable isotopes in cryogenic calcites. – Chem. Geol., 102: 217–228
- Dansgaard, W., Johnsen, S. J., Clausen, H. B., Dahl-Jensen, D., Gundestrup, N. S., Hammer, C. U., Hvidberg, C. S., Steffensen, J. P., Sveinbjornsdottir, A. E., Jouzel, J. & Bond, G. (1993): Evidence for general instability of past climate from a 250-kyr ice-core record. Nature, 364: 218–220.
- Fairchild, I.J. & Baker, A. (2012): Speleothem-Science. From Process to Past Environments. – Chichester (Wiley-Blackwell).
- Gibert, L., Scott, G.R., Scholz, D., Budsky, A., Ferrandez, C., Martin, R.A., Ribot, F. & Leria, M. (2016): Chronology for the Cueva Victoria fossil site (SE Spain): Evidence for Early Pleistocene Afro-Iberian dispersals. – J. Human Evol., 90: 183–197.
- Hill, C. & Forti, P. (1997): Cave Minerals of the World. 2. Aufl., Huntsville (National Speleological Society).
- Jaffey A. H., Flynn K. F., Glendenin L. E., Bentley, W. C. & Essling, A. M. (1971) Precision measurement of half-lives and specific activities of 235U and 238U. – Physical Review, C 4(5): 1889–1906.
- Jones, B. (2009): Cave pearls the integrated product of abiogenic and biogenic processes. – J. Sediment. Res., 79: 689–710.
- Jones, B. (2010): Microbes in caves: Agents of calcite corrosion and precipitation. – In: Pedley, H. M. & Rogerson, M. (Hrsg.): Tufas and Speleothems: Unravelling the Microbial and Physical Controls. – Geological Society London, Spec. Publ. 336: 7–30.
- Lacelle, D., Lauriol, B. & Clark, I. D. (2009): Formation of saisonal ice bodies and associated cryogenic carbonates in Caverne de l'Ours, Quebec, Canada: Kinetic isotope effects and pseudo-biogenic crystal structures. – J. Cave Karst Studies, 71(1): 48–62.
- Liedtke, H. (1993): Phasen periglaziär-geomorphologischer Prägung während der Weichselzeit im norddeutschen Tiefland. – Z. Geomorph. N. F., Suppl. 93: 69–94.

- Munroe, J., Kimble, K., Spötl, C., Mark, G. S., McGee, D. & Herron, D. (2021): Cryogenic cave carbonate and implications for thawing permafrost at Winter Wonderland Cave, Utah, USA. Scientific Reports, 11:6430, https://doi.org/10.1038/s41598-021-85658-9.
- Neuser, R. D., Bruhn, F., Götze, J., Habermann, D. & Richter, D. K. (1996): Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. Zentralblatt Geol. Paläont., I, 1995(1/2): 287–306
- Niggemann, S., Richter, D. K., Hammerschmidt, E., Dreyer, R., Grebe, W. & Platte, A. (2018): Dechenhöhle Erdgeschichten. 304 S., Iserlohn.
- Obert, J.C., Scholz, D., Felis, T., Brocas, W.M., Jochum, K.P. & Andreae, M.O. (2016): 230Th/U dating of Last Interglacial brain corals from Bonaire (southern Caribbean) using bulk and theca wall material. Geochim. Cosmochim. Acta, 178: 20–40.
- Onac, B. P. (1997): Crystallography of speleothems. In: Hill, C. & Forti, P. (Hrsg.): Cave Minerals of the World. 2. Aufl., Huntsville (National Speleological Society), 230–236.
- Pavuza, R. & Spötl, C. (2017): Neue Daten zu Vorkommen und Entstehung kryogener Calcite in ostalpinen Höhlen. – Die Höhle, 68: 100–106.
- Richter, D. K. & Niggemann, S. (2005): Kryogene Calcite in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges. – Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforscher, 51(4): 129–132.
- Richter, D. K., Götte, T., Götze, J. & Neuser, R.D. (2003): Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. – Mineral. Petrol., 79: 127–166.
- Richter, D. K., Voigt, S. & Neuser, R. D. (2009): Kryogene Calcite unterschiedlicher Kristallform und Kathodolumineszenz aus der Glaseishöhle am Schneiber (Steinernes Meer/Nationalpark Berchtesgaden, Deutschland). – Die Höhle, 60 (1-4): 3–9.
- Richter, D. K., Knolle, F., Meyer, F. & Scholz, D. (2017): Erste weichselzeitliche Kryocalcit-Vorkommen in Höhlen des Iberg/Winterberg-Riffkomplexes (Harz). – Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforscher, 63(2): 53–57.
- Richter, D. K., Dreyer, R., Niggemann, S. & Scholz, D. (2018): ²³⁰Th/U-datierte warm- und kaltzeitliche Sinter der Dechenhöhle und die großklimatische Entwicklung der letzten 200.000 Jahre. Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforscher, 64(1): 16–24.
- Richter, D. K., Dorsten, I., Neuser, R. D. & Scholz, D. (2020a): Kryogene Calcitperlen der Weichselkaltzeit im Wappensaal des Herbstlabyrinth-Adventhöhle-Systems (Breitscheid/NW-Hessen). – Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforscher, 66(4): 102–109.
- Richter, D. K., Mueller, M., Platte, A. & Scholz, D. (2020b): Erste weichselzeitliche Kryocalcite im Attendorn Elsper

- Riffkomplex (Frettermühler Wasserhöhle, Südwestfalen). Geol. Paläont. Westf., 93: 3–18.
- Richter, D. K., Neuser, R. D. & Breitenbach, S. F. M. (2020c): Spiegelt die Lamination der Höhlenperlen der Kleinen Teufelshöhle bei Pottenstein (Fränkische Schweiz) saisonales Wachstum wider? – Mitt. Verb. dt. Höhlen- u. Karstforscher, 66(1): 110–118.
- Richter, D. K., Riechelmann, D. F. C., Dreyer, R., Niggemann, S., Jochum, K. P. & Scholz, D. (2020d): "Holstein"-zeitliche Speläotheme der Dechenhöhle (Sauerland) Erste Ergebnisse zur Klimarekonstruktion. Geol. Paläont. Westf., 93: 19–29.
- Richter, D. K., Schudelski, A., Neuser, R. D. & Scholz, D. (2021): Weichselzeitliche Umbrellacalcite der Malachitdom-Höhle (NE-Sauerland) vom Kaltwasser- zum Ausfrierstadium in Pools auf Eis. Geol. Paläont. Westf., 94, 1–14.
- Spötl, C. (2008): Kryogene Karbonate im Höhleneis der Eisriesenwelt. – Die Höhle, 59: 26–36.
- Stritzke, R., Niggemann, S. & Richter, D.K. (2007): Neogene und oberkretazische Mikrofossilien in pleistozänen Höhlenlehmen der Dechenhöhle (NW' Sauerland/ NRW). – Geol. Paläont. Westf., 69: 67–77.
- 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. – J. Sediment. Res., 74(3): 328–341.
- Töchterle, P. (2018): Cryogenic cave carbonates from the Ural mountains (Russia). Unveröff. Masterarbeit, Universität Innsbruck.
- Vandenberghe, J. & Pissart, A. (1993): Permafrost changes in Europe during the last glacial. – Permafrost Periglacial Processes, 4: 121–135.

- Wedepohl H. K. (1995): The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta, 59(7): 1217–1232.
- Wiethoff, F. (2013): Der Einfluss von Mg²⁺ auf Keimbildung und Wachstum von Calcitkristallen in wässrigen Lösungen. – Unveröff. Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum.
- Wolff, E. W., Chappellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S. O. & Svensson, A. (2010): Millenial-scale variability during the last glacial: the ice core record. Quat. Sci. Rev., 29: 2828–2838.
- 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. Chem. Geol., 396: 143–151.
- Žák, K., Onac, B. P. & Persoiu, A. (2008): Cryogenic carbonates in cave environments: a review. – Quat. Intern., 187: 84–96.
- Žák, K., Richter, D.K., Filippi, M. Zivor, R., Denninger, 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. – Clim. Past, 8: 1821–1837.
- Žák, K., Orvosova, M., Filippi, M., Vlcek, L., Onac, B. P., Persoiu, A., Rohovec, J. & Svetlik, I. (2013): Cryogenic cave pearls in the periglacial zone of ice caves. – J. Sediment. Res., 83: 207–220.
- Žák, K., Onac, B. P., Kadebskaya, O.I., Filippi, M., Dublyansky, Y. & Luetscher, M. (2018): Cryogenic mineral formation in caves. – In: Persoiu, A. & Lauritzen, M. (Hrsg.): Ice Caves. Amsterdam (Elsevier): 123–162.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Die Höhle

Jahr/Year: 2021

Band/Volume: 72

Autor(en)/Author(s): Richter Detlef K., Dreyer Rasmus, Scholz Denis

Artikel/Article: Kryogene Mikroperlen der Dechenhöhle (Sauerland, Deutschland) 160-

<u>175</u>