

Erste weichselzeitliche Kryocalcite im Attendorn-Elsper Riffkomplex (Frettermühler Wasserhöhle, Südwestfalen)

Detlev K. Richter, Mathias Mueller, Alexander Platte & Denis Scholz

Detlev K. Richter
Institut für Geologie, Mineralogie
und Geophysik
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150,
44801 Bochum

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

Alexander Platte
Diepke 4
58642 Iserlohn

Denis Scholz
Institut für Geowissenschaften
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
J.-J.-Becher-Weg 21
55128 Mainz

Korrespondierender Autor:
mathias.mueller-11y@rub.de

Manuskript
Eingegangen: 24.04.2019
Akzeptiert: 10.09.2019
Online verfügbar: 10.12.2019

© LWL-Museum für Naturkunde

Kurzfassung

Erstmals werden weichselzeitliche Kryocalcite ($^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter: 22,4-23,5 tausend Jahre (ka)) aus einer Höhle des mittel-/oberdevonischen Riffkomplexes von Attendorn-Elspe (Südwestfalen) dokumentiert. Es handelt sich vorrangig um sphärolithische, bis zu 4 cm große Aggregate, die rhomboedrische Calcite überwachsen haben. Die Sphärolithgeneration (Zopfsinter) entspricht mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen -18,0 und -20,1 ‰ V-PDB kryogenen Kristallisaten, während die rhomboedrischen Calcite mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen -11,5 und -19,6 ‰ V-PDB Bildungsbedingungen zwischen Kaltwasser- und Kryocalciten widerspiegeln.

Die Genese der kaltzeitlichen Speläotheme wird im Zusammenhang mit der Entwicklungsgeschichte von Pools auf Höhleneis um das Interstadial 2 der Weichselkaltzeit oberhalb einer Relikteiszone eines bis über 100 m tief reichenden Permafrosts diskutiert. Die kryogenen Aggregate sowie die Kaltwassercalcite sind nach dem Abschmelzen des weichselzeitlichen Höhleneises mit anderen – kleineren – Kryocalcittypen (Rhomboeder und sphärolithische Hanteln) am Höhlenboden und auf Wirtsgesteinsblöcken vermengt abgelagert worden.

Die Kryocalcite sind jünger als eine zerbrochene eemzeitliche Sintergeneration ($^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter eines Stalagmiten: 124,6 ka). Eine spätglazial/holozäne Sintergeneration ($^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter einer Stalagmitenbasis: 14,0 ka) hat die Kryocalcitolagerungen teilweise vollständig überdeckt.

Schlüsselwörter: Weichselkaltzeit, Kryocalcite, Speläothemtypen, Attendorn-Elsper-Riffkomplex

Abstract

Cryogenic calcites from the Weichselian ($^{230}\text{Th}/\text{U}$ -age: 22.4-23.5 thousand years (ka)) are for the first time documented from a cave in the Middle-/Upper Devonian Attendorn-Elspe reef complex (South Westphalia). They predominantly consist of up to 4 cm large spherulitic aggregates, which overgrew rhomboedric calcites. The spherulitic generation ($\delta^{18}\text{O}$ values between -18.0 and -20.1 ‰ V-PDB) matches the composition of cryogenic crystallites, while the rhomboedric calcites ($\delta^{18}\text{O}$ values between -11.5 and -19.6 ‰ V-PDB) mirror precipitation conditions between coldwater- and cryocalcites. Genesis of coldwater to cryogenic speleothems is discussed in context with the evolution of cave pools on top of cave ice (permafrost zone down to 100 m depth and more) during interstadial 2 of the Weichselian time scale. Subsequent to the Weichselian, the cave ice melted and a mixture of cryogeneuous- (including several small rhomboedric and barbell-shaped types) and coldwater calcites were deposited at the cave bottom and on top of large host rock blocks.

The cryocalcites are younger than speleothems of Eemian age dated by a stalagmite with 124.6 ka. A late-glacial to Holocene speleothem-generation ($^{230}\text{Th}/\text{U}$ -age of a stalagmite base: 14.0 ka) partly covers the cryogenic calcite deposits.

Keywords: Weichselian glaciation, cryogenic calcites, speleothem types, Attendorn-Elspe reef complex

1. Einführung

Grobkörnige (bis > 1 cm Durchmesser) Kryocalcite sind in den letzten 15 Jahren aus 16 Höhlen des weichselzeitlichen Periglazialgebiets zwischen skandinavischem und alpinem Vereisungsgebiet belegt worden (Abb. 1). Die bisherige Kenntnis bezieht sich auf Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges (Richter & Niggemann 2005; Richter et al. 2011), des Weserberglandes (Richter et al. 2013), des Harzes (Richter et al. 2017a) und der Frankenalb (Richter et al. 2017b). Die Genese dieser calcitischen Kristalle sowie Kristallaggregate (Rhomboider, Rhomboiderketten, Skelettkristalle, Sphärolithe und Komposit-Sphärolithe = Zopfsinter) wird in Höhlen der Mittelgebirgslandschaften auf langsam ausfrierende Pools auf Höhleneis im Umfeld von Interstadialen während der Weichselkaltzeit zurückgeführt (Zak et al. 2012, 2018). Bei diesem Prozess wird das schwerere ^{18}O -Isotop bevorzugt ins Eis eingebaut, sodass sich die Calcitkristallite durch sehr negative O-Isotopensignaturen (bis < -20 ‰ V-PDB) auszeichnen. Da warmzeitliche Kleinsinter mit deutlich positiveren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ähnlich strukturiert sein können

(u.a. Rafts, Coralloide), ist ein sicherer Beleg für die Kryogenese der Calcite nicht über ihre Form, sondern nur über deren O-Isotopenzusammensetzung möglich (vgl. Richter et al. 2018a).

Die speläogenen Kryocalcite haben für die Rekonstruktion der Klimaentwicklung der Weichselkaltzeit Mitteleuropas eine herausragende Bedeutung, da einerseits Ausfrierzeiten belegt werden und andererseits Mindesttiefen von Permafrostböden angegeben werden können (Zak et al. 2012). So sind inzwischen Mindestpermafroststärken von über 50 m für die Südalb (Richter et al. 2017b) und über 70 m für den Westharz (Richter et al. 2017a) rekonstruiert worden. Um ein vollständiges Bild zur weichselzeitlichen Permafrostentwicklung Mitteleuropas zu erhalten, sind allerdings noch viele weitere Funde und Datierungen speläogener Kryocalcite notwendig.

Die in dieser Studie vorgestellten Kryocalcite der Frettermühler Wasserhöhle sind als weiterer Puzzlestein zur Variabilität der Permafrosttiefe und somit zur weichselzeitlichen Klimarekonstruktion Mitteleuropas im

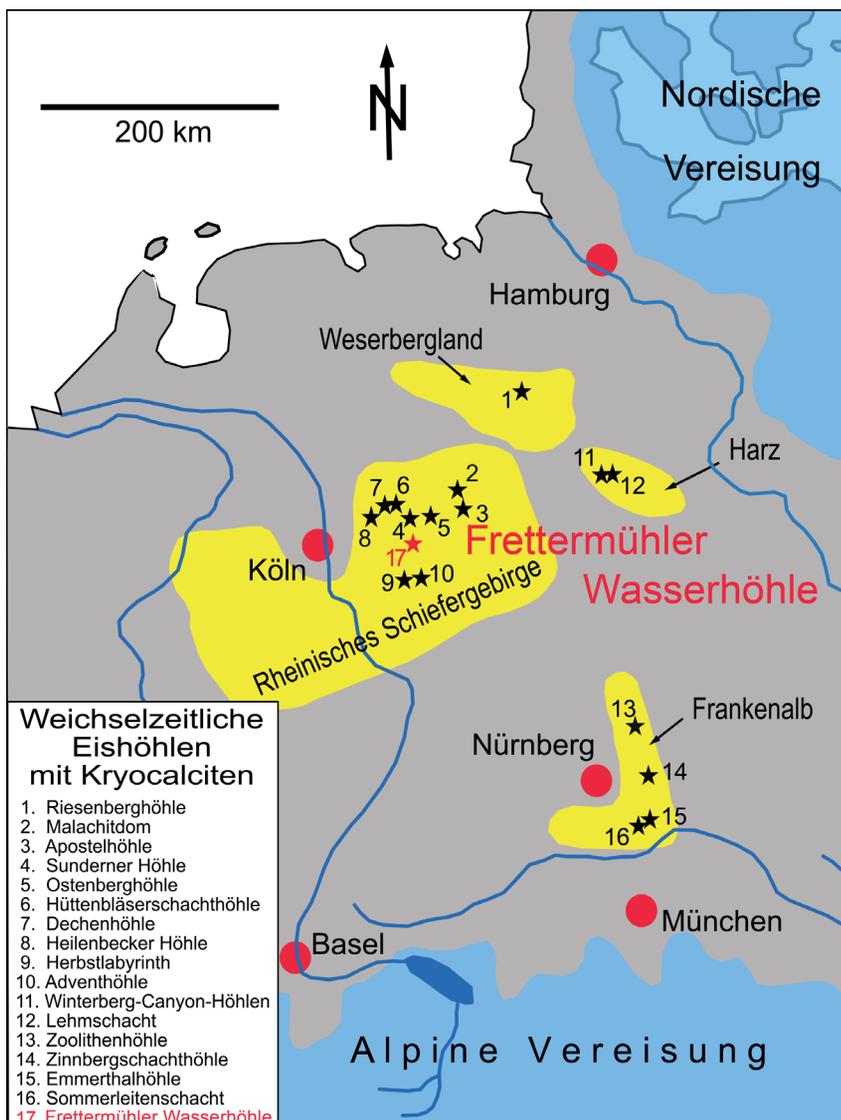
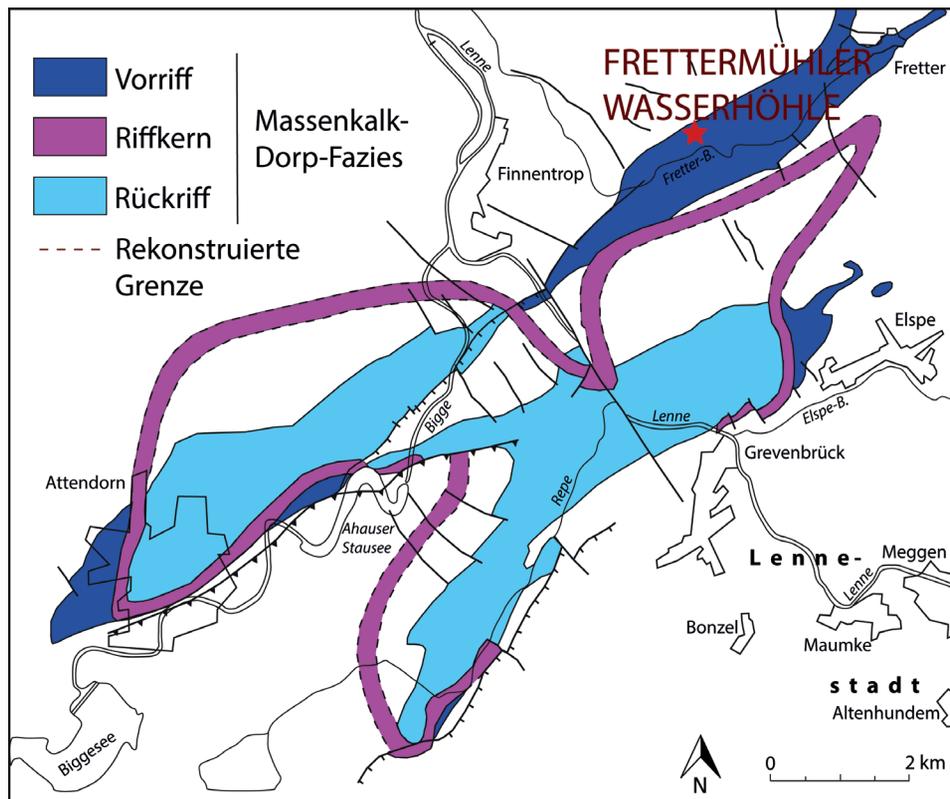


Abb. 1: Lage der Frettermühler Wasserhöhle im Rahmen der bislang bekannten Höhlen im zentralen Mitteleuropa mit grobkörnigen Kryocalciten zwischen nordischer und alpiner Vereisung der Weichselkaltzeit (ergänzt nach Richter et al. 2017, 2018a).

Abb. 2: Geologisches Umfeld der Frettermühler Wasserhöhle im Rahmen der Dorpfaziesverteilung des Attendorner-Elssper Riffkomplexes nach Gwosdz (1972) und Krebs (1978).



Allgemeinen und des Rheinischen Schiefergebirges im Speziellen zu sehen. Aufgrund der erst kürzlich erfolgten Entdeckung der Höhlenräume mit den Kryocalciten konnte hier der Originalzustand der Fundstelle in besonders begünstigter Weise begutachtet werden.

2. Geologisch-geographischer Überblick

Die im Zentralbereich des rechtsrheinischen Schiefergebirges gelegene Frettermühler Wasserhöhle (Abb. 1) ist nördlich des Fretterbachs – Nebenfluss der Lenne bei Finnentrop – im mittel- bis oberdevonischen Massenkalk des Attendorner-Elssper Riffkomplexes ausgebildet. Nach Gwosdz (1972) und Krebs (1978) handelt es sich beim Wirtsgestein um Vorriffgesteine des Attendorner-Elssper Atolls (Abb. 2). Dabei handelt es sich vorrangig um Riffschuttkalke mit unterschiedlichen Anteilen an Bioklasten von Stromatoporen, Korallen, Brachiopoden und Echinodermen, während lagige Stromatoporen in Lebendstellung nur partiell auftreten. Die Kalke haben nach Krebs (1978) eine hohe Primärporosität, aber nach eigenen Beobachtungen gibt es im Umfeld der Höhle einen hohen Anteil an Kalkschlamm. Der hier dickbankige Massenkalk fällt in südöstliche Richtung zum Kern der Attendorner Mulde ein.

Die über 50 bislang bekannten Höhlen der Attendorner-Elssper Doppelmulde sind nach Ahrweiler (1995) vorrangig flachphreatisch unter Nutzung des Trennflächensystems (besonders N/NW – S/SE Richtungen) entstanden. Dabei hat die jungtertiär/quartäre Hebung des Rheinischen Schiefergebirges in Verbindung mit

großklimatischen Klimawechseln von Kalt- und Warmzeiten zu niveaubundenen Häufungen geführt. So konnten im Raum Iserlohn die Höhlenniveaus des Grünerbachtals mit den Flussterassen der Lenne korreliert werden (Niggemann et al. 2018). Allerdings weist Ahrweiler (1995) auch auf tiefphreatisch gebildete Hohlräume hin, die bei Bohrarbeiten zum Bau der Biggetalsperre angetroffen wurden. Zudem könnten postvariskische Hydrothermalaktivitäten eine Rolle zu initialer Hohlraumbildung gespielt haben, denn die Dolomitisierung der Massenkalke folgt nach Krebs (1978) den Schieferungs- und Klüftflächen und ist nach eigenen Beobachtungen im südlich gelegenen Raum von Grevenbrück (Elssper Mulde) mit der Bildung von Hydrothermalquarzen (Zonarbau mit sich typischerweise schnell verändernden Kathodolumineszenzeigenschaften) verbunden. So sind auch die Bereiche der Frettermühler Wasserhöhle mit dekazentimetergroßen Calcitkristallen auf eine hydrothermale Versiegelung von Hohlräumen zurückzuführen. Derartige Hydrothermalmineralisationen sind im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge weit verbreitet, wobei Hohlraumbildungen (>1 km Länge, 100-200 m Breite und 20 m Höhe bei Wülfrath) den Mineralisationen (besonders Hydrothermalquarz, Satteldolomit und Calcitapat) aufgrund von migrierenden aggressiven Lösungen unter Schiefergasbeteiligung zu Beginn tektonisch aktiver Zeiten (z.B. Jura/Kreide-Übergang) vorausgingen (Drozdowski et al. 2017). Insgesamt muss von einer mehrphasigen Hohlraumbildung im Bereich der Frettermühler Wasserhöhle ausgegangen

werden, wobei die flachphreatische Höhlenbildung sensu Ahrweiler (1995) lediglich die jüngste Höhlenbildungsphase darstellt. Die im Attendorn-Elsper Massenkalkgebiet weit verbreiteten Exokarsterscheinungen sind aufgrund der Großklimawechsel im Quartär wiederholt reaktiviert worden, wobei sich die Einzelphasen zeitlich bislang nicht erfassen lassen und somit diesbezüglich keine Korrelationsmöglichkeit mit verschiedenen Höhlenbildungsniveaus gegeben ist.

3. Frettermühler Wasserhöhle

Der vom Fretterbach aus beginnende Teil der Frettermühler Wasserhöhle wurde nach Ahrweiler (1995) von K. Scheller und D. Stoffels entdeckt, zu Beginn der 80er Jahre erstmals betaucht (Hammerschmidt, 1985) und von Weber (1987) unter der Nummer 4814/014 ins westfälische Höhlenkataster aufgenommen. Erst Anfang 2017 durch-

geführte geophysikalische Untersuchungen ermöglichten die Auffindung und Freilegung eines trockenen Zugangs auf einem Privatgrundstück (Besitzer: Daniel Gies). Von diesem inzwischen gefassten Höhlenzugang aus erfolgten 2017/2018 die Vermessungen zum Höhlenplan (Abb. 3). Die bislang vermessene Gesamtlänge der Frettermühler Wasserhöhle beträgt ca. 500 m. Der altbekannte Eingang (1) liegt im Fretterbachtal auf 270 m NN direkt über Bachniveau, während sich der neue Eingang (2) auf 300 m NN auf der Westseite des Bermecke Tales befindet. Die Höhle erstreckt sich großräumig in NS-Richtung, hat aber kleinräumig im nördlichen Teil einen labyrinthischen Charakter (maximale Erstreckung der Großen Versturzhalle ca. 45 x 20 x 15 m). Die Massenkalk-Überdeckung beträgt maximal 30 m, worauf maximal 3 m Mischsedimente aus Verwitterungsrückständen sowie Lösslehm mit Parabraunerde/Braunerde-Bodenbedeckung (Wirth 1978) lagern.

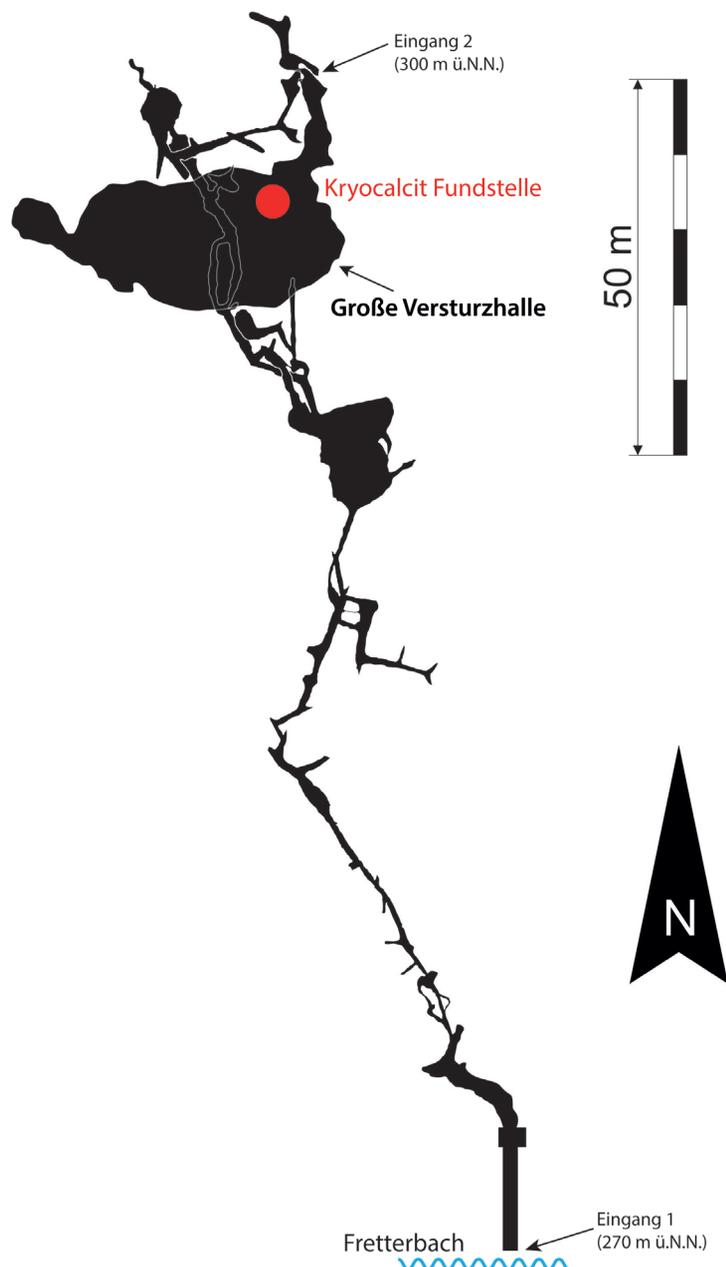


Abb. 3: Vereinfachter Höhlenplan nach Alexander Platte (SGL) und Stephan Schild (AKKH) mit roter Markierung für die Verbreitung der Kryocalcite in der Großen Versturzhalle. Gesamtlänge ca. 500 m, Höhendifferenz ca. 32 m.

4. Fundsituation

Vom neuen Eingang (2) erreicht man nach einem etwa 20 m langen Schrägabstieg die reichhaltig mit Sinterschmuck versehene Große Versturzhalle. Das untere Drittel der Halle wird von Versturzböcken bis mehrere Kubikmeter Größe dominiert, die überwiegend von jungen Bodensintern überzogen worden sind. Im unteren, zentralen Teil der Halle fallen im Umfeld von 10 m² auf einigen Blöcken aggregatreiche Lagen auf (Abb. 4A), die bei genauer Betrachtung viele 1-5 mm Durchmesser ausmachende, weiß/beigefarbene „Kuppen“ haben. (Abb. 4B). Zwischen den Aggregaten lagert feineres, mit der Lupe nicht exakt bestimmbares Sediment. Die Aggregatlagen sind bei den Hauptfundstellen nicht bis wenig übersintert (Abb. 4C), aber direkt benachbart sind sie vollständig von Bodensintern überzogen, die zerbrochen und wiederum übersintert vorliegen können (Abb. 4D). Die gleichen Partikeltypen finden sich weniger häufig mit Höhlenlehm vermengt auf dem Höhlenboden, zwischen und unter den Versturzböcken. Zur besseren Alterseingrenzung der Aggregatlagen wurden nicht nur die Speläopartikel datiert, sondern auch zwei kleinere Stalagmiten (Abb. 5). Der Stalagmit von Abb. 5A korres-

pondiert mit dem Bodensinter über den Aggregatlagen, während der Stalagmit von Abb. 5B zu einem verstellten Versturzblock gehört und von kleinen Stalagmiten überlagert wird.

5. Methodik

Nach Wässerung der Proben mit vorsichtigem Dekantieren der Trübe erfolgte eine Feinreinigung zur Entfernung des anhaftenden Höhlenlehms im Ultraschallbad. Anschließend wurde eine handverlesene Partikeltypisierung unter einem binokularen Auflichtmikroskop durchgeführt.

Die mesoskopischen Aufnahmen der Kleinsinter erfolgten mit einer Canon Eos 50D mit Makroobjektiv 60 mm EF-S in Kombination mit einem Balgengerät Novoflex Balcan AF. Zur Dokumentation der äußeren Feinstkonturen der Kleinsinterformen wurden goldbesputtete Präparate mit einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (HR-FEM) vom Typ LEO/Zeiss 1530 Gemini digital erfasst.

Die Kathodolumineszenzeigenschaften der Karbonate wurden mit einem Heisskathoden-Kathodolumineszenz-Mikroskop des Typs HC1-LM LUMIC (Neuser 1995)

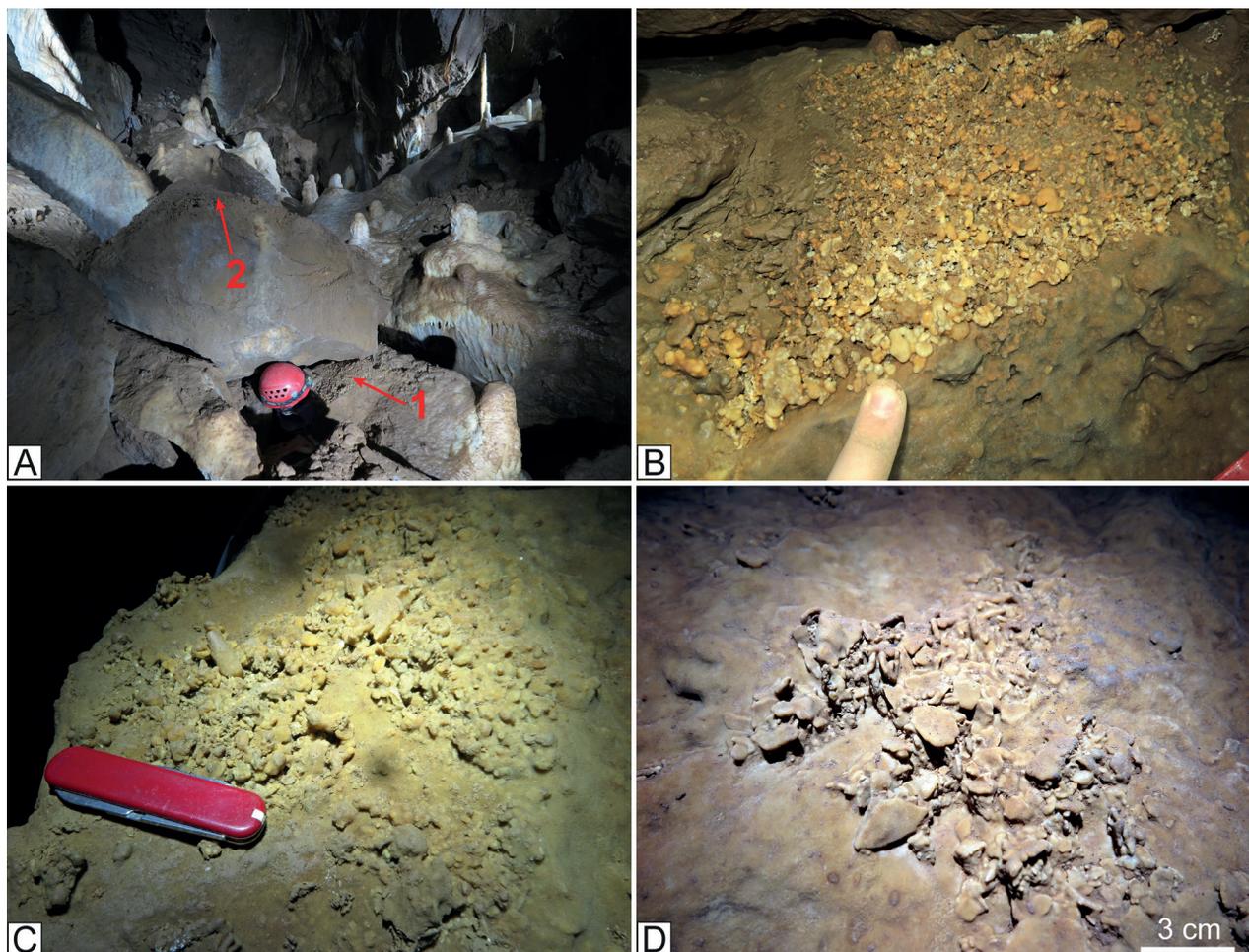


Abb. 4: A Hauptcryocalcit-Fundstellen auf Versturzböcken. 1 = unterer Block, 2 = oberer Block. B-D Detailaufnahmen: B. Partikel auf unterem Block mit Bereich der Partikeltypisierung sowie ²³⁰Th/U-datierten Kryocalciten. C. Partikel auf oberem Block. D. Verfestigte, aufgebrochene und wiederum inkrustierte Kryocalcitlege auf oberem Block.



Abb. 5: $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -datierte Stalagmiten vor der Probenentnahme. Die Stalagmiten sind jeweils mit einem roten Pfeil markiert. **A** Stalagmit auf Kryocalcit-niveau, **B** Stalagmit eines Sinterversturzblocks, auf dem wiederum kleine holozäne Stalagmiten gewachsen sind.

ermittelt, wobei ein Spektrograph mit hochempfindlichem CCD-Detektor (PIXIS, Princeton Instruments) zur Erfassung der Wellenlängen der Kathodolumineszenz (KL) –Farben eingesetzt wurde (u.a. Richter et al. 2003). Die Visualisierung des Organikanteils erfolgte mit einem Leica DM4500P Mikroskop, das mit einer „mercury short-arc“-Reflektorlampe und einer kompakten Leica EL6000 Lichtquelle ausgestattet wurde (Hoffmann et al. 2016).

Für die röntgenographischen Untersuchungen zur genauen Zusammensetzung der Karbonatphasen stand ein Panalytical-MPD-Diffraktometer zur Verfügung, wobei den achatgemörserten Proben Quarzpulver als interner Standard beigemischt wurde. Die C/O-Isotopenzusammensetzung wurde mit einem Massenspektrometer (Finnigan MAT) analysiert (V-PDB) (Standards: CO-1 und CO-8). Weitere Detailangaben sind den Arbeiten Richter et al. (2011, 2013 und 2015) zu entnehmen. Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Altersdatierungen wurden mit einem Multi-Kollektor Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS) am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) in Mainz durchgeführt. Probenaufbereitung und Analytik erfolgten nach Yang et al. (2015), Obert et al. (2016) sowie Gibert et al. (2016).

6. Ergebnisse

6.1 Partikelspektrum

Das Partikelspektrum der Hauptfundstelle (Abb. 4A (1) und 4B) setzt sich mesoskopisch (Lupenbetrachtung) aus glasigen bis weiß-beigen Komponenten zusammen. Über 90 % der Partikel lassen sich rhomboedrischen und sphärolithischen Formengruppen zuordnen, wie sie nach bisherigen Untersuchungen an entsprechenden Partikeln zentralmitteleuropäischer Höhlen aus ausfrierenden Pools auf Eis aufgrund ihrer anormal leichten (negativen) O-Isotopenzusammensetzung bekannt sind (Richter et al. 2014, 2015).

Im Gelände konnten lediglich die groben Partikel angesprochen und unterschieden werden, während bei einer mikroskopischen Analyse zusätzliche Formtypen identifiziert werden konnten. Daher wurde für alle Sedimentproben eine Siebtrennung (1 mm-Maschenweite) vorgenommen, sodass zwischen Grob- und Feinfraktion unterschieden werden konnte.

Grobfraktion: Das bereits im Gelände auszumachende Partikelspektrum der in dieser Studie besonders berücksichtigten Grobfraktion setzt sich zu gleichen Teilen aus (A) durchscheinenden bis milchigen Kristallen/Kristallaggregaten mit häufig nicht vollständig ausgebildeten Rhomboedern und (B) weißen, scheinbar kryptokristallinen Aggregaten mit rundlichen bis blumenkohlähnlichen Oberflächen zusammen (Abb. 6). Die hochporösen Rhomboedercalcite (Abb. 7A) haben häufig eine unvollständige Kristallflächenausbildung mit unregelmäßig scharfen Kanten, wodurch sich das Erscheinungsbild von Skelettcalciten ergibt. Die weißen Aggregate sind faserig, mit steilen Rhomboedern als Endbegrenzung der Fasern, aufgebaut (Abb. 7B, C). Diese Partikel sind häufig zu mehreren Sphärolithen verwachsen, womit sie den bereits wiederholt beschriebenen Zopfsintern gleichen (vgl. Richter et al. 2013, 2015). Oft überwachsen diese Sphärolithe krustenartig die zuvor beschriebenen durchscheinenden Rhomboedercalcite (Pfeile in Abb. 7B), sodass ein für die Ereignisabfolge wichtiger Altersbezug gegeben ist.

Feinfraktion: Als Hauptkomponententyp in der Feinfraktion treten durchscheinende, mitunter schwach milchige, meist unregelmäßig begrenzte Kristalle auf, die wohl als Zerfallsprodukte von größeren skelettösen Rhomboedercalciten (A) der Grobfraktion) anzusehen sind. Daneben treten zwei weiße eindeutig interpretierbare Partikeltypen auf (Abb. 7D): (a) Rhomboeder mit leicht gewölbten und stufenförmig ausgebildeten Flächen als Einzelkristalle sowie Ketten (Abb. 7E), (b) meist langgestreckte,

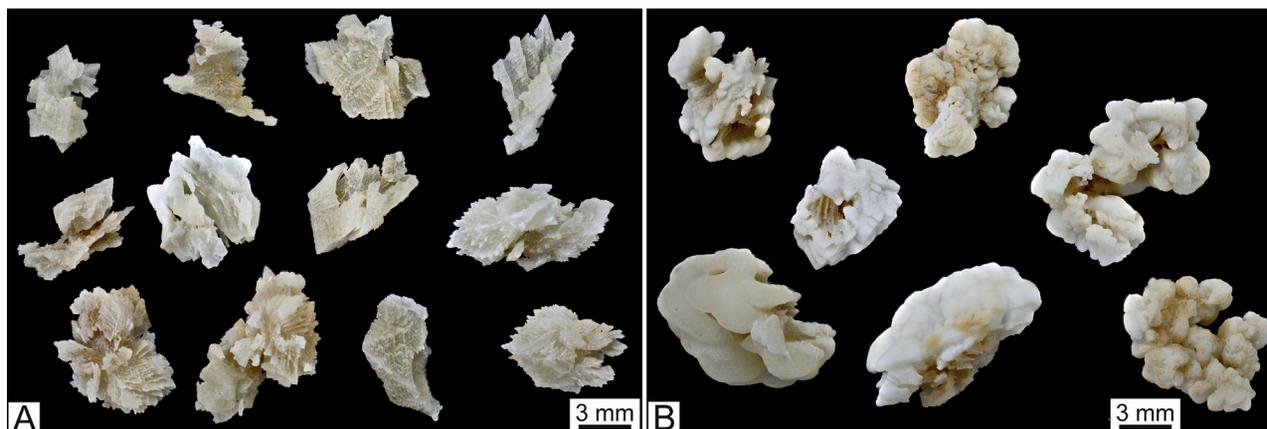


Abb. 6: Makroaufnahmen von rhomboedrischen, skelettartigen Kaltwassercalciten (A) und Mischpartikeln (B) mit kryogenen Sphärolithüberzügen (weiß) auf skelettartigen Calciten (vgl. A).

selten gedrungene Hanteln (Abb. 7F). Diese rhomboedrischen und sphärolithischen Ausbildungen sind bereits mehrmals in Kryocalcitspektren beschrieben worden (u.a. Richter et al. 2013, 2015).

6.2 Dünnschliffuntersuchungen

Die Mineralisationsabfolge in den Kryocalcitsedimenten der Hauptfundstelle (Abb. 4A/B) wurde durchlichtmikroskopisch, sowie mit Hilfe von Kathodolumineszenz (KL)- und Fluoreszenzmikroskopen, an Dünnschliffen von anverfestigtem Kryocalcitsediment erarbeitet. Wie bei den bisherigen Kryocalcibearbeitungen (u.a. Richter et al. 2013, 2018) wurden KL-Untersuchungen in den Vordergrund gestellt, da über die vielfältigen KL-Eigenschaften der Calcite aufgrund von Gitterdefekten, sowie von Aktivatoren (Mn^{2+} und Seltenerdelemente) (Richter et al. 2003), die meisten Differenzierungen zu erwarten waren. Insgesamt konnten vier Calcittypen unterschieden werden (vgl. Abb. 8).

Durchlichtmikroskopie: Durchlichtmikroskopisch erweisen sich die im Partikelspektrum morphologisch beschriebenen Skelettcalcite (Calcit 1) als pigmentarm bei deutlicher Undulosität (Abb. 8A-Sk). Die darauf ausgeschiedenen pigmentreicheren Sphärolithe (Calcit 2, Abb. 8A-Sph) setzen sich aus Calcitfasern zusammen, die bei stärkerer Mikroskopvergrößerung auch undulös zusammengesetzt sind (in Wachstumsrichtung divergierende optische Achsen). An die Sphärolithe schließt sich ein <1 mm dicker, ebenfalls faserig ausgebildeter Calcitsaum (Calcit 3) an, bei dem ein sehr feiner Wechsel von pigmentreicheren und pigmentarmen Zonen zu beobachten ist (Abb. 8E). Nur in einigen Mikrokavernen (<2 mm Ø) der anverfestigten Sedimente kann nach feinklastischen Sedimenteinspülungen ein blockiger Calcit (B) beobachtet werden (Abb. 8I-L).

KL-Mikroskopie: Das KL-Verhalten der Skelettcalcite (Calcit 1) und der Sphärolithe (Calcit 2) erscheint

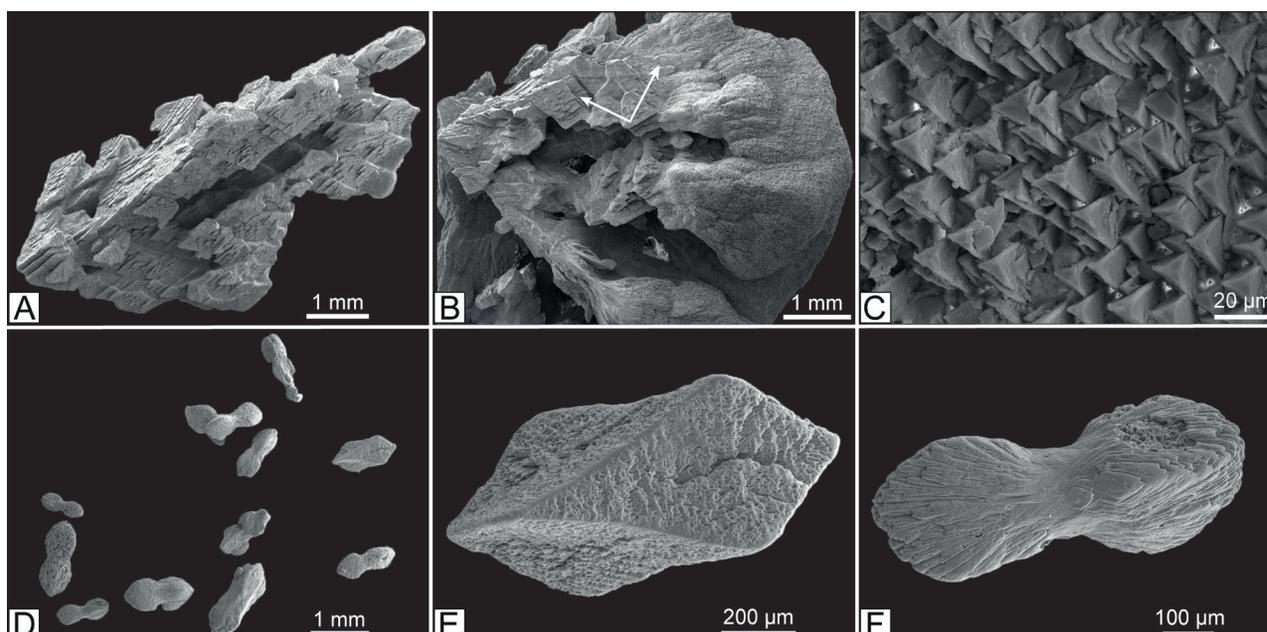


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen. **A-C** = Grobfraction, **D-F** = Feinfraktion. A. poröser Skelettcalcit, B. faseriger Aufbau (s. Pfeile) eines Zopfsinters, C. Faserenden eines Zopfsinters, D. Übersicht zur Feinfraktion, E. Rhomboeder, F. Hantel.

insgesamt intrinsisch (blau) zu sein, aber bei genauer Betrachtung können hell- und dunkelblaue Bereiche unterschieden werden. (Abb. 8C und G). Dieses fleckige KL-Muster zeichnet in den Sphärolithen die Faserrichtung der Calcite nach, sodass zwei Calcitphasen anzunehmen sind. In den Calcitfasern ist die dunkelblaue KL im Inneren und die hellblaue KL in den Randbereichen der Kristalle ausgebildet, was sich mit der Pigmentverteilung deckt. In den pigmentreicheren Calciten gibt es nach Richter et al. (2002, 2003) eine größere Gitterstörung, sodass die KL-Farben heller sind. Da hier hell- und dunkelblaue KL auf engstem Raum wechseln, erscheint die intrinsische Breitbande bei 410-430 nm

gegenüber klarem Calcit breiter (vgl. die Spektren A und E in Abb. 10). Die dünnen, auf den Sphärolithen beobachteten, feinstlaminierten Krusten der Calcitgeneration 3 setzen sich KL-mäßig aus einem Wechsel von intrinsischen sowie Mn^{2+} -aktivierten Laminae zusammen (Abb. 8G und 9). Nach Geländebeobachtungen können diese Krusten in holozäne Stalagmiten übergehen. Dabei gibt es eine weitere interne Gliederung der Calcitgeneration 3, indem der erste Bereich verwaschene KL-Farben aufweist, während die mittleren und äußeren Bereiche nur wechselnde intrinsische (blaue) und Mn^{2+} -aktivierte (orangene) Laminae enthalten. In den verwaschenden Lagen kann eine Anreicherung der Seltenerdelemente

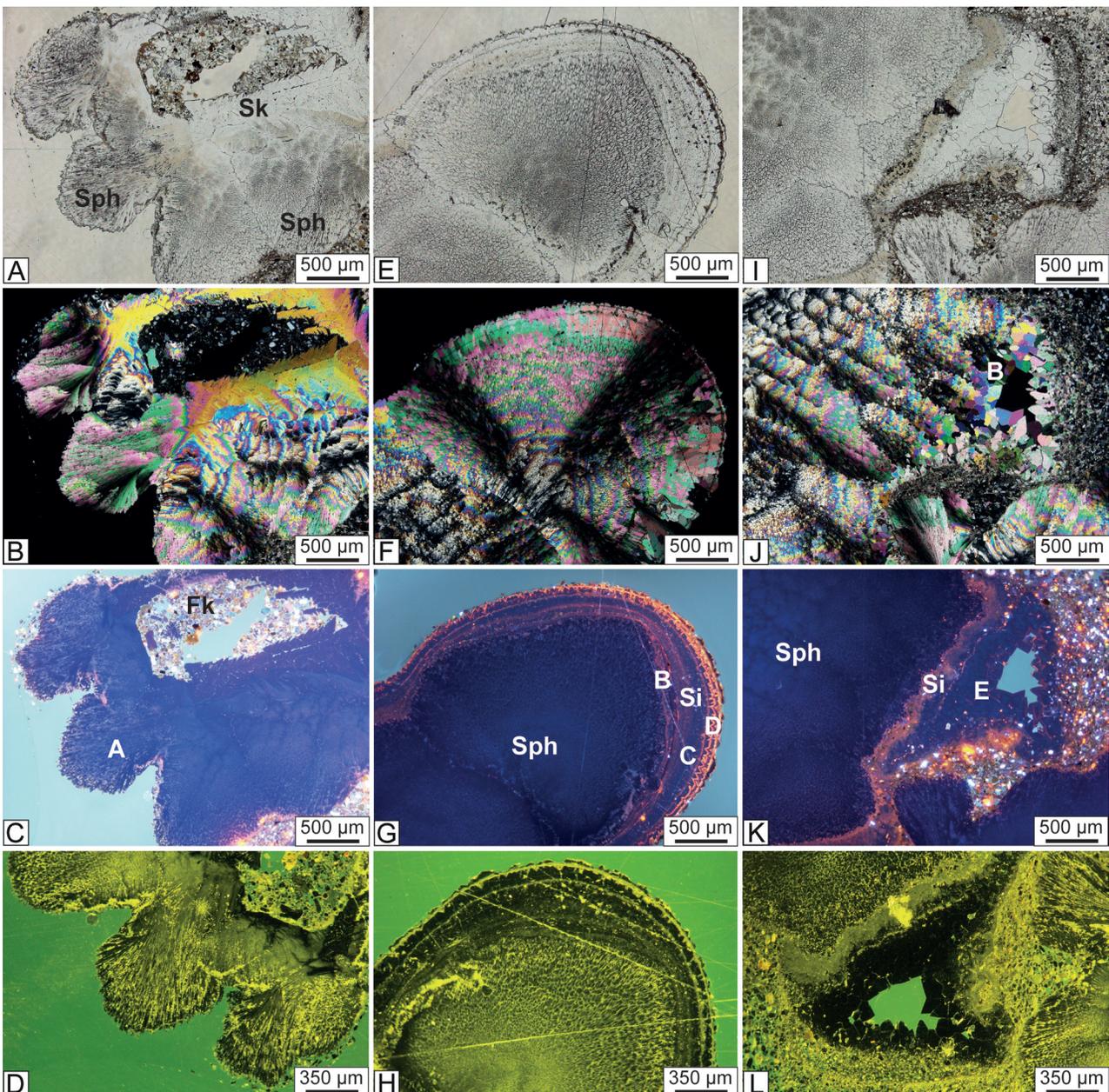


Abb. 8: Dünnschliffaufnahmen der Kristallsande (A,E,I = normales Durchlicht, B,F,J = polarisiertes Licht, C,G,K = Kathodolumineszenz, D,H,L = Fluoreszenz): **A-D** = Sphärolithcalcit (Sph) auf Skeletcalcit (SK) mit Spektrienlokation A in C; **E-H** = fibröser Sinter (Si, blau/orange laminiert mit Spektrienlokationen B bis D) homoaxial auf Sphärolithcalcit (Sph, blaue KL in G); **I-L** = Blockcalcit (B) in Restpore mit Spektrienlokation K, L (dunkelblaue KL), Sph = Sphärolithcalcit, Si = fibröser Sinter auf Sphärolithcalcit, Fk = feinklastische Einspülung. Das Fluoreszenzbild „L“ ist um 90° im Uhrzeigersinn gedreht worden, um eine optimale Formatabdeckung zu bewahren.

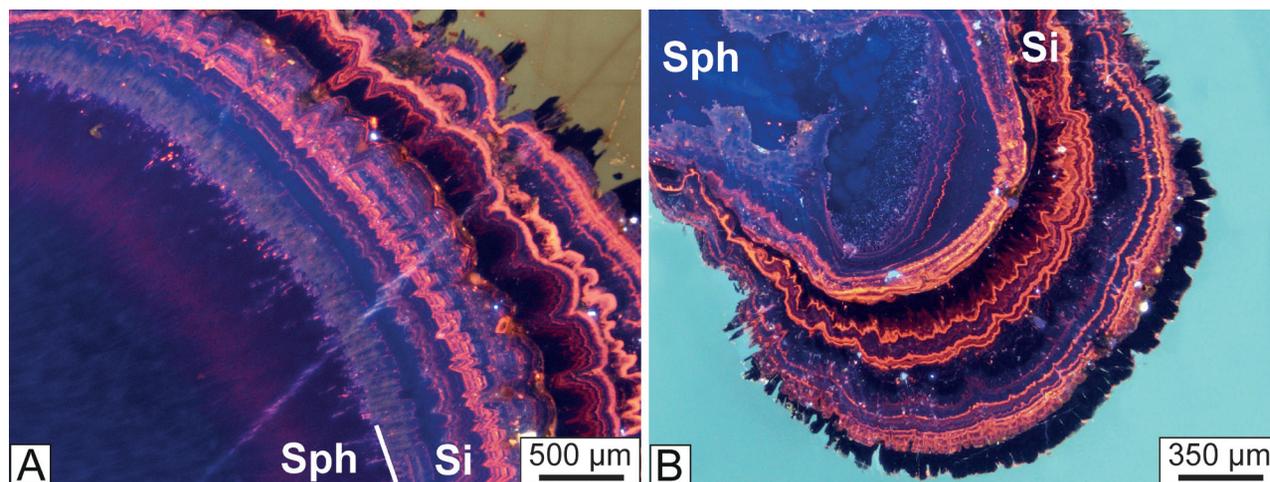


Abb. 9: KL-Aufnahmen eines kontinuierlichen (A) und eines diskontinuierlichen (B) Übergangs von kryogenen Sphärolithen (Sph) in eine holozäne Sinterphase (Si).

Sm und Dy beobachtet werden (Spektrum B in Abb. 10) und die übrigen Bereiche enthalten nur intrinsische und Mn^{2+} -aktivierte Calcite (Spektrum C und D in Abb. 10).

Die durchlichtmikroskopisch als Restporen (s.o.) ausgemachten Mikrokavernen der anverfestigten Kryocalcitedimente sind lokal von einem Blockcalcit (Calcit 4) versiegelt, der überwiegend intrinsisch luminesziert, aber einzelne feinste orangefarbene (Mn^{2+} -aktivierte) KL-Laminae enthält (Abb. 8K-Spektrum E). Diese Ausbildung entspricht meteorisch-phreatischen Zementen, wie sie für viele Karbonatgesteine des Phanerozoikums nach einer umfassenden Zusammenstellung von Bruckschen & Richter (1994) typisch sind.

Fluoreszenzmikroskopie: Fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen werden seit über 20 Jahren bei der Bearbeitung von Speläothemen durchgeführt, um Zusatzinformationen (u.a. bei der Jahresschichtung) zur Klimaentwicklung oberhalb der Höhlen zu gewinnen (Fairchild & Baker 2012). Im Fall der anverfestigten Kryocalcitedimente der Frettermühler Wasserhöhle zeigen alle vier Calcitgenerationen einen Einfluss von Organik. Besonders ausgeprägt ist die lagenmäßige Organikverteilung in den Calcitgenerationen 2 und 3 (Abb. 8D-H-L), wobei die im Durchlicht pigmentreicheren Bereiche fluoreszenzmäßig einen höheren Organikanteil wiedergeben. Dieses Phänomen ist bereits bei den Fasern der Calcitgeneration zu sehen, fehlt aber in der letzten Calcitgeneration 4.

6.3 Geochemische Zusammensetzung

Die geochemischen Untersuchungen wurden aufgrund größerer erforderlicher Probenmengen auf die Partikel der Grobfraction fokussiert. Eine entsprechende Bearbeitung der Partikel der Feinfraction ließ sich nur stichprobenartig durchführen (10-20 Partikel pro Probe). Zum besseren Gesamtverständnis wurden die wichtigsten kaltzeitlichen Speläotheme sowie der Massenkalk

mineralogisch mittels Röntgendiffraktometrie pilotartig untersucht. Ein nahezu stöchiometrisch zusammengesetztes Calcitgitter charakterisiert die Rhomboeder ($d_{(104)} = 3,033\text{-}3,036 \text{ \AA}$, 5 Proben) sowie Sphärolithe ($d_{(104)} = 3,032\text{-}3,036 \text{ \AA}$, 5 Proben). Diese Zusammensetzung ähnelt dem Wirtsgestein Massenkalk ($d_{(104)} = 3,032\text{-}3,033 \text{ \AA}$, fünf Proben), in welchem dolomitische Partien ($d_{(104)} = 2,888\text{-}2,897 \text{ \AA}$, zwei Proben) nur untergeordnet auftreten und somit zu keiner wesentlichen Erhöhung des Mg/Ca-Verhältnisses der Tropfwässer geführt haben.

Die C/O-Isotopenuntersuchungen an den warm- und kaltzeitlichen Calciten haben sensu Richter et al. (2013, 2015) zu verschiedenen Datenkollektiven geführt (Abb. 11). Warmzeitliche „normale“ Speläotheme (Boden-/Decken-/Wandsinter) weisen $\delta^{13}C$ -Werte zwischen $-6,96$ und $-9,58 \text{ ‰ V-PDB}$ und $\delta^{18}O$ -Werte zwischen $-5,21$ und $-8,80 \text{ ‰ V-PDB}$ auf, wie es für warmzeitlich entstandene quartärzeitliche Speläotheme des mittel-/oberdevonischen Iserlohner Massenkalks gut bekannt ist (Fohlmeister et al. 2012; Riechelmann et al. 2013; Richter et al. 2018). Kaltzeitliche Speläotheme (kryogene und nicht-kryogene Calcite) weisen $\delta^{13}C$ -Werte zwischen $-0,26$ und $-4,86 \text{ ‰ V-PDB}$ und $\delta^{18}O$ -Werte zwischen $-11,54$ und $-20,08 \text{ ‰ V-PDB}$ auf. Im Datenkollektiv ergibt sich ein Trend zu schwererer C- mit leichterer O-Isotopenzusammensetzung, wie es u.a. nach Zak et al. (2012) und Richter et al. (2013) für Calcite langsam ausfrierender Becken typisch ist.

Bei Betrachtung der C/O-Daten der verschiedenen Partikeltypen der Grobfraction (Abb. 11) verdeutlichen die Zopfsinter ($\delta^{13}C = -0,26$ bis $-1,68 \text{ ‰ V-PDB}$, $\delta^{18}O = -18,04$ bis $-20,08 \text{ ‰ V-PDB}$) eine für Ausfrierprozesse typische leichte O-Isotopenzusammensetzung (Zak et al. 2012, 2018). Die grobkörnigen, klaren bis milchigen Rhomboedercalcite weisen aber mit $\delta^{13}C$ -Werten von $-1,38$ bis $-4,86 \text{ ‰ V-PDB}$ und $\delta^{18}O$ -Werten von $-11,54$ und $-18,15 \text{ ‰ V-PDB}$ positivere $\delta^{18}O$ -Werte und

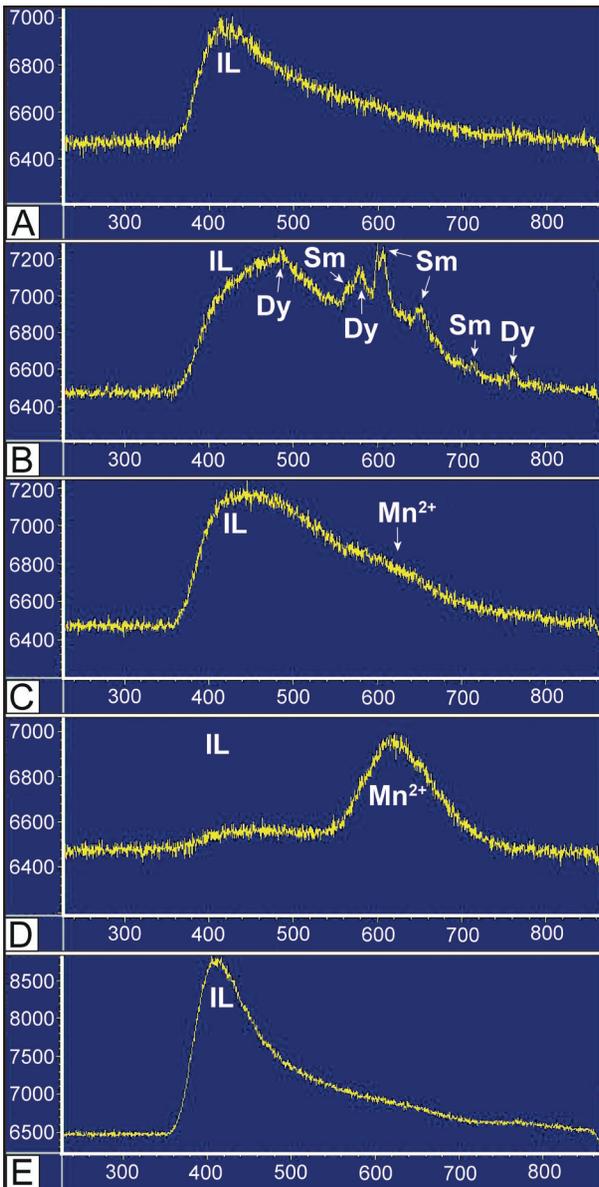


Abb. 10: Spektren zu den KL-Eigenschaften in Calciten der Kristallsande – vgl. Spektrenpunkte in Abb. 8. X-Achse: Wellenlänge [nm], y-Achse: Intensität. Spektrum **A** Sphärolith (8C), Spektrum **B-D** holozäne Sintergenerationen (8G), Spektrum **E** Blockcalcit (B) (8K). IL = Intrinsische Lumineszenz; Mn²⁺, Dy, Sm = Extrinsische elementaktivierte Lumineszenz.

negativere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gegenüber den sphärolithisch aufgebauten Zopfsintern auf. Nach Beobachtungen von Richter et al. (2013, 2015, 2017) aus dem Herbstlabyrinth-Advent-Höhlensystem (N-Hessen), der Riesenberghöhle (Weserbergland) und der Lehmschachthöhle (Harz), entspricht eine derartige Zusammensetzung dem weiten Übergangsbereich zwischen Kaltwassercalciten (positivere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte) und Kryocalciten (negativere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte). Vermutlich ist der Milieuwechsel kristallintern ausgebildet und deckt sich mit dem nicht exakt zu fixierenden Übergang von klarem zu milchigem (einschlussreichem) Calcitwachstum. Zu dieser Interpretation passt die Beobachtung, dass drei ausschließlich klare Rhomboedercalcite mit relativ schweren Sauerstoff-

daten im Endbereich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen (Abb. 11) und somit die reinen Kaltwasserbedingungen widerspiegeln.

Vor wenigen Jahren hat die Heidelberger Geochemiegruppe um Tobias Kluge versucht, die geochemischen Bedingungen von grobkörnigen Kryocalciten exakter zu charakterisieren, um zu präzisen Temperaturentscheidungen zu kommen. Es konnte jedoch lediglich die kryogene Entstehung der Calcite mit sehr niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen über „clumped isotope“- und „noble gas“-Analysen verifiziert werden. „Clumped isotope“-basierte Temperaturen von Kryocalciten des Rheinischen Schiefergebirges und des Weserberglandes haben Temperaturen von 4-18 °C für die Calcitbildung ergeben, was deutlich über angenommenen Temperaturen für die Kryogenese liegt, wodurch jedoch eine unvollständige Isotopenequilibration während der Kristallisation grobkörniger Kryocalcite angezeigt wird (Kluge et al. 2014a). Edelgaskonzentrationen in Flüssigkeitseinschlüssen in Kryocalciten haben eine Anreicherung von schweren Edelgasen in der flüssigen Phase ergeben, was durch eine unterschiedliche Verteilung der Edelgase zwischen Eis und verbleibender Flüssigkeit bei der Kryogenese zu erklären ist (Kluge et al. 2014b).

Die Partikel der Feinfraktion (milchige Rhomboeder und Hanteln) konnten aufgrund des hohen Zeitaufwands bei der Probenselektion nur punktuell untersucht werden. Bei jeweils einer analysierten Kollektivprobe von rhomboedrischen Einzelkristallen und sphärolithisch aufgebauten Hanteln haben sich C/O-Werte ergeben, die den Zopfsintern der Grobfraktion entsprechen (Abb. 11). Offensichtlich spiegeln diese Kleinspeläotheme nur das Ausfrierstadium des Pools wider.

6.4 ²³⁰Th/U-Datierungen

Die ²³⁰Th/U-Datierungen an den Kryocalcittypen Skelettcalcit (23,5 ka) und Zopfsinter (22,4 ka) markieren den Bereich der relativ schwachen Warmphase des Interstadials 2 im Hochglazial der Weichselkaltzeit (Abb. 12, Tab. 1). Beim Vergleich der Daten mit bearbeiteten Kryocalciten aus der Rätselhalle des Herbstlabyrinth-Advent-Höhlensystems/N-Hessen (Richter et al. 2010), aus Höhlen des Iberg/Winterberg-Riffkomplexes/Harz (Richter et al. 2017a), sowie aus der Zinnbergschachthöhle/Frankenalb (Richter et al. 2018b), entsprechen die Skelettcalcite dem Übergang vom Kaltwasser- zum Kryogenstadium von Pools auf Eis. Die jeweils etwas jüngeren Zopfsinter stellen schließlich das ausfrierende Stadium der Pools zur anschließenden Kaltphase dar.

²³⁰Th/U-Datierungen an gegenüber den Kryocalciten älteren sowie jüngeren Stalagmiten belegen warmzeitliche Phasen. Während eine Basisprobe von FMWH Stalagmit 2 mit 124,6 ka die Eemwarmzeit anzeigt, gibt

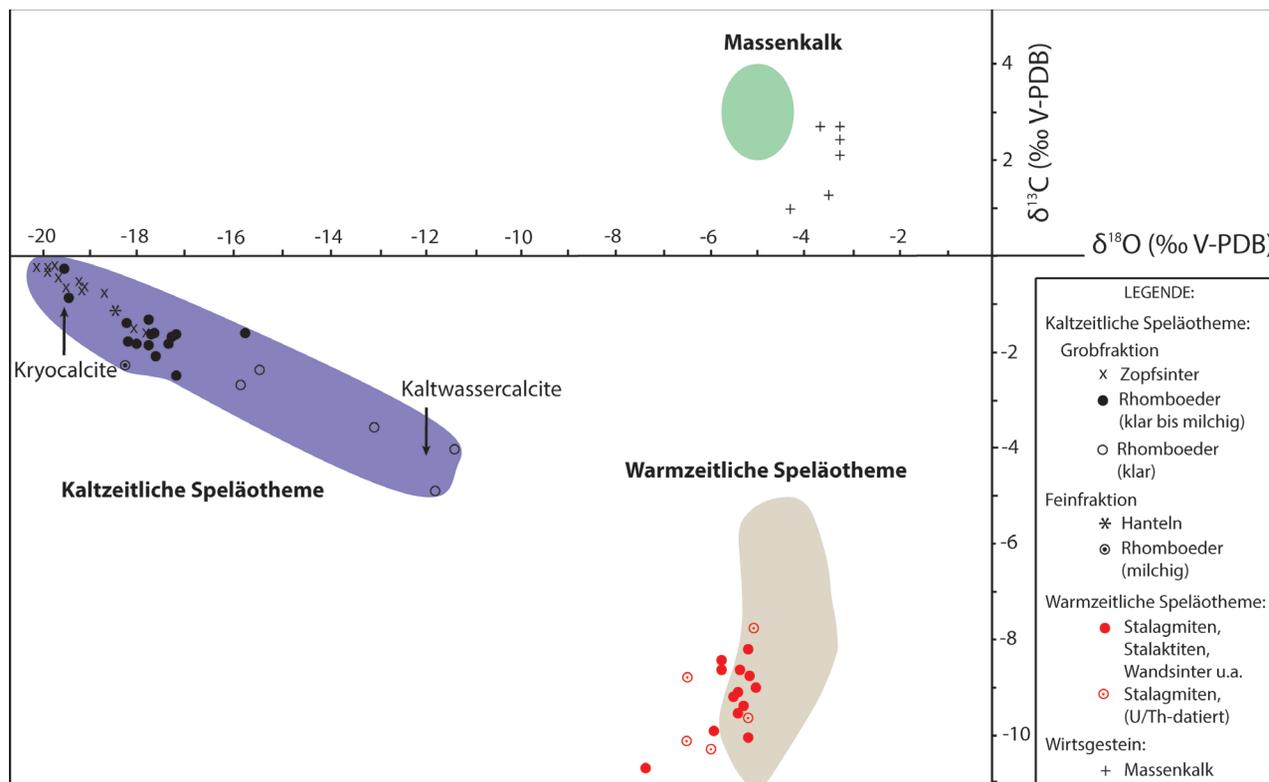


Abb. 11: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der kalt- und warmzeitlichen Speläotheme sowie des Wirtsgesteins (Massenkalk). Farbliche Flächen – hellgrün (mitteldevonischer Massenkalk) und beige (holozäne und pleistozäne Stalagmiten) – markieren Datenbereiche der Dechenhöhle nach Richter et al. (2018a).

das Alter der Basisprobe von FMWH Stalagmit 1 mit 14,0 ka die spätglaziale Bölling-Warmphase (= Interstadial 1) wieder (vgl. Abb. 12). Da beim jüngeren Stalagmiten lediglich eine Basislage datiert wurde, dürfte der Hauptteil des Stalagmiten holozänen Alters sein.

7. Zusammenfassende Diskussion

7.1 Ereignisabfolge

In der Weichselkaltzeit war das Periglazialgebiet zwischen nordischem und alpinem Vereisungsgebiet nach Liedtke (1993) und Vandenberghe & Pissart (1993) zumeist von diskontinuierlichem bis kontinuierlichem Permafrostboden bedeckt, wobei sich in den extremen Kaltphasen zwischen 72 und 61 ka sowie 27 bis 17 ka nach Literaturkompilationen von Zak et al. (2012, 2018) Permafrostdicken bis über 100 m bilden konnten. Somit lagen alle Tropfsteinhöhlen des betrachteten Bereichs von Mitteleuropa innerhalb der Permafrostzone, d.h. Tropf-

steinbildungen waren zumeist nicht möglich. Lediglich im oberflächennahen Bereich von Höhlen war wohl in Auftauperioden unter temporär etwas wärmeren Bedingungen eine Bildung „normaler“ Speläotheme möglich (Richter et al. 2018a – Beispiele aus der Dechenhöhle). Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter von 22,4-23,5 ka der kaltzeitlichen Speläopartikel der Frettermühler Wasserhöhle belegen nun Auftau- und Gefrierzeiten in der Höhle im Bereich der Zeitspanne für weichselzeitlichen Permafrost (Abb. 12), so wie es bereits für etliche Höhlen Mitteleuropas belegt werden konnte (u.a. Zak et al. 2012, 2018; Richter et al. 2017, 2018). Die Daten der Frettermühler Wasserhöhle markieren eine von der Oberfläche ausgehende stärkere Auftauphase während des Interstadials 2 der Weichsel-Eiszeit nach der O-Isotopenkurve des NGRIP-Eiskerns (North Greenland Ice Core Project Members 2004, Wolff et al. 2010) (Abb. 12).

Tab. 1: $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Altersdatierungen warm- und kaltzeitlicher Speläotheme der Frettermühler Wasserhöhle/Große Versturzhalle (neu) und sphärolithischer Kryocalcite der Dechenhöhle (Richter et al. 2018a).

Probe	^{238}U [µg/g]	±	^{232}Th [ng/g]	±	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$	±	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	±	Alter [ka]	±
FMWH Zopsinter	1,634	0,020	2,911	0,044	1,234	0,013	0,2303	0,0028	22,40	0,41
FMWH Skelettsinter	2,174	0,018	3,512	0,033	1,2340	0,0083	0,2408	0,0019	23,54	0,27
FMWH Stalagmit 1	0,05816	0,00059	0,997	0,026	1,1266	0,0094	0,1356	0,0044	13,97	0,49
FMWH Stalagmit 2	0,1522	0,0016	7,933	0,081	1,126	0,012	0,780	0,012	124,6	4,4
Dechenhöhle Kryocalcit	1,379	0,009	27,3	0,3	1,2109	0,0018	0,2939	0,0024	30,10	0,28

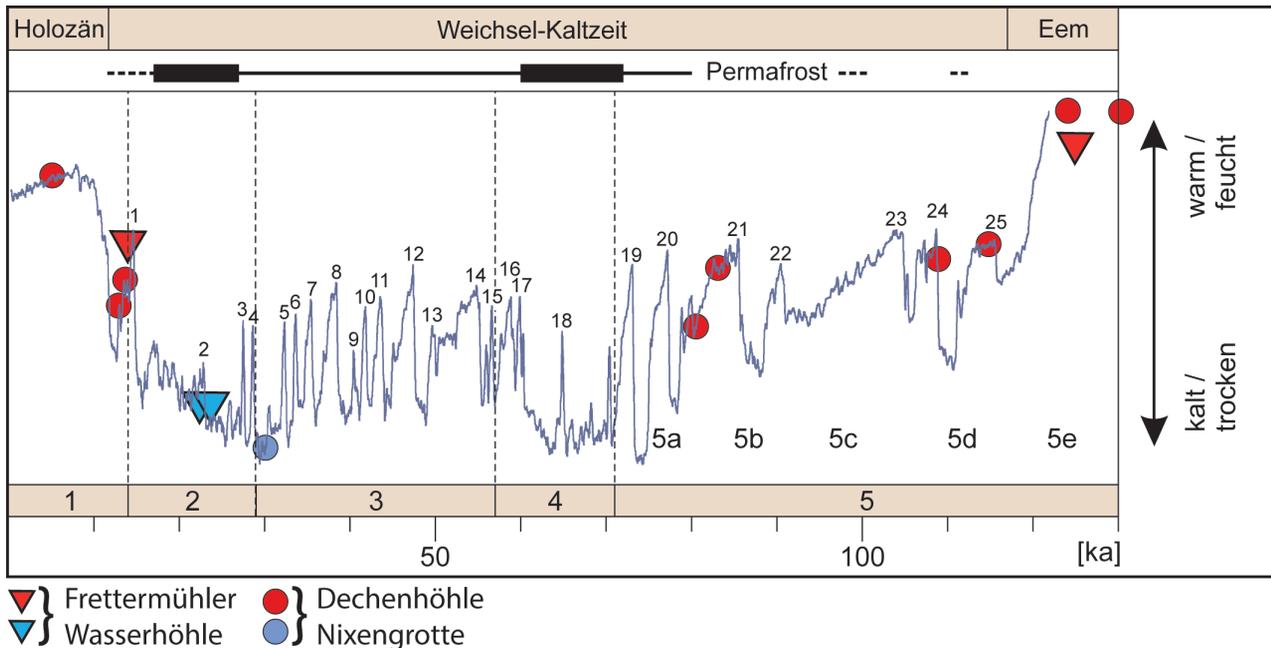


Abb. 12: 230Th/U-datierte spät/postglaziale Calcite, weichselzeitliche Kryocalcite und Calcite der MIS 5-Zeit (MIS = Marines Isotopenstadium) in der Klimakurve ($\delta^{18}\text{O}$) des NGRIP-Eiskerns von Grönland nach North Greenland Ice Core Project Members (2004) und Wolff et al. (2010). Permafrostverbreitung: Balken = kontinuierlicher Permafrost, gestrichelt = diskontinuierlicher Permafrost (Liedtke 1993, Vandenberghe & Pissart 1993). Rot = warmzeitliche Speläotheme (meist Stalagmiten, untergeordnet Stalaktiten und Bodensinter), blau = Kryocalcite. Frettermühlern Wasserhöhle (neue Daten), Dechenhöhle nach Richter et al. (2018a).

Nach Erreichen der Auftaufront der Höhlendecke erreichte Tropfwasser die Höhle und am Höhlenboden konnte sich je nach Menge des Tropfwassers eine unterschiedlich dicke Eisschicht bilden, sofern nicht eine ältere Eisfüllung bereits vorlag. Im Bereich des Maximums des Interstadials 2 bildeten sich Pools auf dem Eis, in denen nun Kaltwassercalcite mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen warmzeitlichen Calciten und Kryocalciten in Form der rhomboedrischen Calcite der Grobfraction entstehen konnten. Entsprechende Kaltwassercalcite sind vermengt mit Kryocalciten bislang aus der Rätzelhalle des Herbstlabyrinth-Adventhöhlen-Systems bei Breitscheid (Richter et al. 2010a), der Riesenberghöhle des Süntels (Richter et al. 2013), der Hüttenbläser Schachthöhle in Iserlohn (Richter et al. 2015) und der Lehmschachthöhle des W-Harzes (Richter et al. 2017) bekannt.

Beim Übergang vom Interstadial 2 zum nachfolgenden Stadial breitet sich erneut ein Permafrost von oben nach unten (wahrscheinlich diskontinuierlich) aus und die Pools gefrieren unter sehr langsamen Bedingungen. Dabei wird ¹⁸O bevorzugt ins Eis eingebaut (Souchez & Jouzel 1984), sodass die sich zeitgleich bildenden grobkörnigen Kryocalcite negativere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen (bis zu -20 ‰ im Fall der Frettermühlern Wasserhöhle). Diese Entwicklung steht mit der mesoskopischen Beobachtung im Einklang, dass die Kryocalcite (Zopfsinter) häufig die Kaltwassercalcite (Rhomboeder) überwachsen. Daneben konnten sich natürlich auch kleinere Kryocalcite (einschlussreiche Rhomboder und Hanteln der Feinfraktion) an submikroskopischen Keimen bilden.

Spätestens mit der Erwärmung zur heutigen Warmzeit tauten Permafrostboden und Höhleneis auf, sodass die kryogenen und nicht-kryogenen Speläopartikel miteinander vermengt am Höhlenboden sowie auf Versturzböcken abgelagert wurden. Bei diesem Vorgang konnten bezüglich Calcit untersättigte Lösungen aus dem aufgetauten Überlager lokal die Poolcalcite anlösen. Nach erneuter Übersättigung bezüglich Calcit werden in der ersten Calcitlage Seltenerdelemente als umgelagerte Elemente aus dem Bodenbereich in die Calcitstrukturen eingebaut.

Mehrfache Wechsel von Vereisungen (Stadiale) und Auftauphasen (Interstadiale) konnten für Höhlen des zentralen Mitteleuropas für die Riesenberghöhle im Süntel (Richter et al. 2013) bereits nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind die verschiedenen Alter für Kryocalcite der Weichselkaltzeit (u.a. Zak et al. 2012, 2018) nur durch wiederholte Auftau- und Gefrierprozesse erklärbar. Im Fall der Frettermühlern Wasserhöhle ist die Beobachtung von zerbrochenen und wiederum überkrusteten Kryocalcitlagen als erster Hinweis für mehrere Auftau/Gefrierprozesse in der Höhle zu sehen.

7.2 Schlussbemerkungen

Nach einer Zusammenstellung von Zak et al. (2018) entspricht das Vorkommen grobkörniger Kryocalcite der Frettermühlern Wasserhöhle dem Verbreitungstyp I, der in den Höhlen der zentraleuropäischen Flachland- bis Mittelgebirgslandschaften mit ihren kaltzeitlichen Periglazialbedingungen als Normalfall gilt. Natürlich

sind beispielsweise in Hochgebirgen (Alpen, Pyrenäen u.a.), aufgrund teilweise extremer Luftbewegungen in den Höhlen bei insgesamt niedrigeren Temperaturen und mitunter noch heute vorhandener Permafrostbedingungen in einzelnen Gebirgsstöcken, auch andere Bedingungen sowie Genesezeiten für die Bildung grobkörniger Kryocalcite gegeben. Eine bislang ungeklärte Schwierigkeit für „Kryocalcite“ ergibt sich bei quantitativen Betrachtungen. Aufgrund der Verbreitung in der Großen Versturzhalle der Frettermühler Wasserhöhle von etwa 10 m² und einer Annahme von durchschnittlich 10 cm Wasserstandshöhe für den Pool auf Eis ergibt sich für das Ausfrieren des Wassers mit etwa 40 ppm Ca eine resultierende Calcitmenge von etwa 10 g. Dies ist aber bei einer geschätzten Lagendicke der „Kryocalcite“ von 1 cm (Zak et al. 2018, geben allgemein 1-50 mm an) viel zu wenig. Diese Diskrepanz ist zumindest teilweise auf die alleinige Annahme einer Kryogenese zurückzuführen. Ein hoher Calcitanteil ist aber auf eine Kaltwassergenese ohne Eisbildung und bei Tropfwasserzufuhr vom Höhlendach zurückzuführen. Darüber hinaus sind viele Calcitkristalle inhomogen zusammengesetzt, wobei der beginnende Anteil Kaltwasserbedingungen und der finale Anteil kryogene Bedingungen widerspiegeln. Der tatsächliche kryogene Anteil lässt sich ohne Zusatzuntersuchungen zurzeit nicht angeben. Der Erstautor versucht zurzeit bei pilzförmigen Aggregaten des Malachitdoms (Briloner Massenkalk) Pilzhut und Pilzschaft getrennt bezüglich ihrer C/O-Isotopenzusammensetzung zu untersuchen, um zwischen Kaltwassercalciten und Kryocalciten zu unterscheiden.

Die an Material der Zoolithenhöhle (Frankenalb, Dolomit als Wirtsgestein) beobachtete Mineralisationsabfolge von Tief-Mg-Calcit über Hoch-Mg-Calcit zu Aragonit (Richter et al. 2018b) mag hierzu als ein weiterer Ansatz bei einem einmaligen Ausfriervorgang zu sehen sein. Für allgemeingültige Betrachtungen müssten die Calcite der vielen von Zak et al. (2018) angegebenen „Kryocalcit“-Vorkommen bezüglich ihrer geochemischen Internverteilung genauer untersucht werden. Bei künftigen Diskussionen müsste dann auch der Zeitfaktor berücksichtigt werden: a. Dauer des Kaltwasserstadiums, b. Dauer der beginnenden Eisbildung, c. Dauer des ausschließlichen Ausfrierens vom Pool. Auch klimatisch bedingte Temperaturschwankungen, sowie inhomogene Zusammensetzungen der Höhlenüberlagerung, sollten nicht außer Acht gelassen werden.

Ein weiteres Problemfeld stellt die große Mikroporosität der Skelett- sowie Sphärolithcalcite dar. Dabei könnte die rasterelektronisch beobachtete Mikroporosität an den Oberflächen der Calcitkristalle auch sekundär entstanden sein, aber das über KL-Mikroskopie erkannte fleckenartige Gefüge aus unterschied-

lich zusammengesetzten Calciten deckt eine primäre Mikroporosität auf. Eine derartige Musterung wurde erstmalig bei kryogenen Calcitrhoedern des Herbstlabyrinth-Adventhöhlen-Systems bei Breitscheid-Erdbach (N-Hessen) beobachtet (Richter et al. 2011), aber eine logisch erscheinende Erklärung steht bis heute aus. Entweder handelt es sich um eine beim Wachstum der Calcite entstandene Mikroporosität, oder wasserhaltige Minerale wie Ikaite oder Hydrocalcit wurden durch Calcit ersetzt. Insgesamt ist eine Klärung zur Genese der filigranen Calcitbildung nur über Beobachtungen möglich, die sich auf rezente Kryocalcitbildungen beziehen.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus dem noch keineswegs geklärten genauen Klimaverlauf für die Weichselkaltzeit Mitteleuropas (vgl. umfangreiche Diskussionen in Vandenberghe et al. 2014). So fällt die Kaltwasser- und Kryocalcitgenese der Frettermühler Wasserhöhle mit 22,4-23,5 ka in die jüngere markante Permafrostzeit (Last Permafrost Maximum LPM = 25-17 ka BP) nach den genannten Autoren, womit ein stärkeres Permafrosttauen um das Interstadial 2 angezeigt ist (Abb. 12). Wenn auch für Tiefe und Zeitdauer dieser Auftauzeit keine genauen Daten angegeben werden können, so wird zumindest eine diskontinuierliche Permafrostzeit angezeigt. In diesem Zusammenhang sind auch jüngere Detailstudien aus der Dechenhöhle/Sauerland von Interesse, da hier für die Weichselkaltzeit mehrere ²³⁰Th/U-datierte warmzeitliche Speläothemenphasen mit zwischengeschalteten Phasen von Frostsprengung nachgewiesen werden konnten (Richter et al. 2018a). Insgesamt unterstreichen die bislang – allerdings nur punktuell – durchgeführten Untersuchungen an ²³⁰Th/U-datierten Speläothemen das enorme Potential der Höhlenforschung für die Entschlüsselung des genauen Klimaverlaufs der Quartärzeit nicht nur Mitteleuropas.

8. Zusammenfassung

Petrographische und geochemische Untersuchungen an Kristallsanden auf und neben Versturzböcken eines etwa 10 m² ausmachenden Bereichs der Großen Versturzhalle der Frettermühler Wasserhöhle östlich Attendorn hat zur Entschlüsselung eines weichselzeitlichen Vereisungsprozesses beigetragen:

1. Im Spektrum der Kristallsande dominieren filigran strukturierte, skelettartige Rhomboederkristalle und sphärolithische Calcitaggregate, die häufig die erstgenannten Skelettcalcite überwachen.
2. Die Kathodolumineszenzmikroskopie deckt ein sehr feines KL-Muster in den Kristallen beider Partikeltypen auf, was auf eine mehrphasige Genese hinweist, wobei kristallintern pigment-

- tierte Bereiche mit hellblauer KL von nicht pigmentierten Bereichen mit dunkelblauer KL umgeben sind. Die aufliegenden holozänen Sinter sind überwiegend laminiert mit einem Wechsel von intrinsischen (blauen) und Mn^{2+} -aktivierten (orangenen) Lagen, aber die erste Lage weist SEE-aktivierte fahlviolett lumineszierende Calcite auf. Zwischen der Kryocalcitgeneration und den holozänen Sintern ist mitunter eine Korrosionsphase ausgebildet.
3. Die $\delta^{18}O$ -Werte der Skelett- sowie der Sphärolithcalcite sind mit Werten bis -20.1‰ V-PDB deutlich negativer gegenüber der Zusammensetzung normaler Speläotheme (Stalagmiten, Stalaktiten, Wandsinter - $\delta^{18}O$ -Werte bis -7.4‰).
 4. Bei den $\delta^{18}O$ -Werten der Partikel ist ein Trend zu erkennen, indem die Skelettcalcite mit zunehmendem Wachstum negativere Werte aufweisen und die Sphärolithe die negativsten Werte widerspiegeln.
 5. Die $^{230}Th/U$ -Datierungen belegen für Skelett- und Sphärolith-Calcite mit 22,4-23,5 ka wechsellzeitliche Alter, während ein umgestürzter, von holozänen Sintern überzogener Stalagmit mit 124,6 ka ein eemzeitliches Alter und ein über den Kristallsanden gewachsener Stalagmit mit 14,0 ka ein spätglaziales Alter für den Basisbereich ergaben. Der Hauptteil des letztgenannten Stalagmiten dürfte holozänen Alters sein.
 6. Die Fakten der Punkte 1-5 lassen sich in Zusammenhang mit den Geländebefunden nur mit einer wechsellzeitlichen Genese für die Skelett- und Sphärolithcalcite sensu Zak et al. (2012, 2018) und Richter et al. (2013, 2018) sinnvoll interpretieren:
 - a. Bildung eines Permafrostbodens bis >100 m Tiefe in der ersten extremen Kaltphase zwischen 72 und 61 ka.
 - b. Eisbildung in der Höhle und Poolbildung auf Eis während darauffolgender Warmphasen (Interstadialen).
 - b. Kristallisation von Kaltwassercalciten in den Pools.
 - c. Genese von echten Kryocalciten beim Ausfrieren der Pools infolge erneuter Ausdehnung des Permafrostbodens.
 - d. Auftauen des Höhleneises und Absinken der Kaltwasser- und Kryocalcite auf den Höhlenboden unterhalb der ehemaligen Pools. Bei dieser Phase können die Poolcalcite lokal korrodiert worden sein.
 - e. Übersinterung der Kristallsande in der heutigen Warmzeit (Spätglazial bis Holozän). Die erste Calcitphase führt aufgrund von Restlösungen aus dem aufgetauten überlagernden Boden Seltenerdelemente (Sm und Dy).
 6. Für Kaltwasser- und Kryocalcite sind neben der sehr negativen $\delta^{18}O$ -Werte Organikanreicherungen aufgrund ihrer Bildung aus Restlösungen sowie eine primär hohe Mikroporosität typisch, wobei die genaue Genese noch keineswegs geklärt ist.
 7. Im Fall der Frettermühler Wasserhöhle ist nur eine Kryocalcitgenese belegt, aber in anderen Höhlen zwischen nordischer und alpiner Vereisung sind bereits mehrere zeitlich verschiedene Kryocalcitgenesen im selben Höhlenbereich nachgewiesen worden (u.a. Richter et al. 2013)

9. Danksagung

Für technische Unterstützungen danken wir M. Born (Dünnschliffherstellung), Dr. D. Buhl (Makrofotografie), B. Gehnen (C/O-Isotopenanalytik), Dr. R. Hoffmann (Fluoreszenzmikroskopie) und Dr. R.D. Neuser (Kathodolumineszenzmikroskopie) vom Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum. D. Scholz dankt dem MPIC, Mainz, für die jahrelange erfolgreiche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der $^{230}Th/U$ -Datierung.

Literatur

- Ahrweiler, R. (1995): Die Höhlen der Attendorn-Elssper Doppelmulde. – *Karst und Höhle* 1991/1992: 11-203.
- Bruckschen, P. & Richter, D.K. (1994): Zementstratigraphische Grundmuster in marinen Karbonatablagerungen des Phanerozoikums – ein Abbild der normalen Beckenentwicklung. – *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie Teil I*, 1993: 959-972.
- Drozdowski, G., Richter, D.K. & Wrede, V. (2017): Hydrothermalkarst im nördlichen Rheinischen Schiefergebirge. – *Karst und Höhle*, 2015-2017, 88 S.
- Fairchild, I.J. & Baker, A. (2012): *Speleothem Science – From Process to Past Environments*. – Blackwell Quaternary Geoscience Series, Wiley-Blackwell, Oxford, 432 S.
- Fohlmeister, J., Schröder-Ritzrau, A., Scholz, D., Spötl, C., Riechelmann, D.F.C., Mudelsee, M., Wackerbarth, A.K., Gerdes, A., Riechelmann, S., Immenhauser, A., Richter, D.K. and Mangini, A. (2012): Bunker Cave stalagmites: An archive for central European Holocene climate variability. *Climate of the Past* 8, 1751-1764.
- Gibert, L., Scott, G.R., Scholz, D., Budsky, A., Ferrandez, C., Martin, R.A., Ribot, F. and Leria, M. (2016): Chronology for the Cueva Victoria fossil site (SE Spain): Evidence for Early Pleistocene Afro-Iberian dispersals. – *Journal of Human Evolution* 90, 183-197.
- Gwosdz, W. (1972): Stratigraphie, Fazies und Paläogeographie des Oberdevons und Unterkarbons im Bereich des Attendorn-Elssper Riffkomplexes (Sauer-

- land, Rheinisches Schiefergebirge). – Geologisches Jahrbuch 2: 71 S.
- Hammerschmidt, E. (1985): Tauchversuch in der Frettermühler Wasserhöhle. – Speläogruppe Letmathe, Mitteilungen und Berichte 2 (6): 124-125.
- Hoffmann, R., Richter, D.K., Neuser, R.D., Jöns, N., Linzmeier, B.J., Lemanis, R.E., Füsseis, F., Xiao, X. & Immenhauser, A. (2016): Evidence for a composite organic-inorganic fabric of belemnite rostra: Implications for palaeoceanography and palaeoecology. – *Sedimentary Geology* 341: 203-215.
- Kluge, T., Affek, H.P., Dublyansky, Y., Spötl, C., Immenhauser, A. & Richter, D.K. (2014a): Clumped isotope thermometry of cryogenic cave carbonates. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126, 541-554.
- Kluge, T., Marx, T., Aeschbach-Hertig, W., Spötl, C. & Richter, D.K. (2014b): Noble gas concentrations in fluid inclusions as tracer for the origin of coarse-crystalline cryogenic cave carbonates. – *Chemical Geology* 368: 54-62.
- Krebs, W. (1978): Massenkalk. – In: Clausen, C.D.: Erläuterungen zu Blatt 4814 Lennestadt (Geol. Landesamt NRW, Krefeld): 141-154.
- Liedtke, H. (1993): Phasen periglaziär- geomorphologischer Prägung während der Weichselzeit im norddeutschen Tiefland. – *Zeitschrift für Geomorphologie* 93: 69-94.
- Neuser, R.D. (1995): A New High-Intensity Cathodoluminescence Microscope and its Application to Weakly Luminescing Minerals. – *Bochumer geologische und Geotechnische Arbeiten* 44: 116-118.
- Niggemann, S., Richter, D.K., Hammerschmidt, E., Dreyer, R., Grebe, W. & Platte, A. (2018): Dechenhöhle – Erdgeschichten. – 304 S.
- North Greenland Ice Core Project Members (2004): High-resolution record of northern hemisphere climate extending into the last interglacial period. – *Nature* 431: 147-151.
- Obert, J.C., Scholz, D., Felis, T., Brocas, W.M., Jochum, K.P. and Andreea, M.O. (2016): $^{230}\text{Th}/\text{U}$ dating of Last Interglacial brain corals from Bonaire (southern Caribbean) using bulk and theca wall material. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 178: 20-40.
- Richter, D.K., Götte, T., Niggemann, S. & Wurth, G. (2002): Cathodoluminescence of carbonate speleothems: state of the art. – In: Carrasco, E., Duran, I.J. & Andreo, B. (eds.): *Karst and Environment*. 381-387, Nerja, Malaga.
- Richter, D.K., Götte, T., Götze, J. & Neuser, R.D. (2003): Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. – *Mineralogy and Petrology* 79: 127-166.
- Richter, D.K. & Niggemann, S. (2005): Kryogene Calcite in Höhlen des Rheinischen Schiefergebirges. – *Mitteilungen des Verbandes Deutscher Höhlen- und Karstforscher* 51: 129-132.
- Richter, D.K., Meissner, P., Immenhauser, A., Schulte, M. & Dorsten, I. (2010): 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., Mischel, 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, Riesenbergl cave (Süntel/NW-Germany). – *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 164 (2): 353-367.
- Richter, D.K., Harder, M., Niedermayr, A. & Scholz, D. (2014): Zopfsinter in der Zoolithenhöhle: Erstfund kryogener Calcite in der Fränkischen Alb. – *Mitteilungen des Verbandes Deutscher Höhlen- und Karstforscher* 60 (2): 36-41.
- Richter, D.K., Goll, K., Grebe, W., Niedermayr, A., Platte, A. & Scholz, D. (2015): Weichselzeitliche Kryocalcite als Hinweise für Eisseen in der Hüttenbläser Schachthöhle Iserlohn/NRW. – *E & G Quaternary Science Journal* 64 (2): 67-81.
- Richter, D.K., Knolle F., Meyer, S. & Scholz, D. (2017a): Erste weichselzeitliche Kryocalcit-Vorkommen in Höhlen des Iberg/Winterberg-Riffkomplexes (Harz). – *Mitteilungen des Verbandes Deutscher Höhlen- und Karstforscher* 63: 52-57.
- Richter, D.K., Gebelein, D., Harder, M., Huber, S., Kluge, T. & Neuser, R.D. (2017b): $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -datierte Kryocalcitpartikel aus Höhlen der südlichen Frankenalb. – *Laichinger Höhlenfreund* 52: 3-12.
- Richter, D.K., Dreyer, R., Niggemann, S. & Scholz, D. (2018a): $^{203}\text{Th}/\text{U}$ -datierte warm- und kaltzeitliche Sinter der Dechenhöhle und die großklimatische Entwicklung der letzten 200.000 Jahre. – *Mitteilungen des Verbandes Deutscher Höhlen- und Karstforscher* 64: 16-24.
- Richter, D.K., Scholz, D., Jöns, N., Neuser, R.D. & Breitenbach, S.F.M. (2018b): Coarse grained cryogenic aragonite as end-member of mineral formation in dolomite caves. – *Sedimentary Geology* 376: 136-146.
- Riechelmann, D.F.C., Deininger, M., Scholz, D., Riechelmann, S., Schröder-Ritzrau, A., Spötl, C., Richter, D.K., Mangini, A. and Immenhauser, A. (2013): Disequilibrium carbon and oxygen isotope fractionation in recent cave calcite: Comparison of cave precipitates and model data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 103, 232-244.
- Souchez, R. & Jouzel, J. (1984): On the isotopic composition in δD $\delta^{18}\text{O}$ of water and ice during freezing. – *Journal of Glaciology* 30: 369-372.
- Vandenberghe, J. & Pissart, A. (1993): Permafrost changes in Europe during the last glacial. – *Permafrost and Periglacial Processes* 4: 121-135.
- Vandenberghe, J., French, H.M., Gorbuivov, A., Marchenko S., Velichko, A.A., Jin, H., Cui, Z., Zhang, T. & Wan, X. (2014): The Last Permafrost Maximum (LPM) map of the Northern Hemisphere: permafrost extent and mean annual air temperatures, 25-17 ka BP. – *Boreas* 43: 652-666.
- Weber, H.W. (1987): Höhlenkataster Westfalen 1987. – *Der Antberg, Mitteilungen zur Karst- und Höhlenkunde in NRW*, 31/32, 73 S.
- Wirth, W. (1978): Böden. – In: Clausen, C.D.: Erläuterungen zu Blatt 4814 Lennestadt (Geol. Landesamt NRW, Krefeld): 429-454.
- Wolff, E.W., Chappellaz, 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.
- Yang, Q., Scholz, D., Jochum, K.P., Hoffmann, D.L., Stoll, B., Weis, U., Schwager, B. and Andreea, 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.
- Zak, K., Richter, D.K., Filippi, M., Zivor, 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.
- Zak, K. Onac, B.P., Kadebskaya, O.I., Filippi, M., Dublyansky, Y. & Luetscher, M. (2018): Cryogenic Mineral Formation in Caves. – In: Persoin, A. & Lauritzen, M. (eds.): *Ice Caves*: 123-162.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Geologie und Paläontologie in Westfalen](#)

Jahr/Year: 2020

Band/Volume: [93](#)

Autor(en)/Author(s): Richter Detlef K., Müller Mathias, Platte Alexander, Scholz Denis

Artikel/Article: [Erste weichselzeitliche Kryocalcite im Attendorn-Elsper Riffkomplex \(Frettermühler Wasserhöhle, Südwestfalen\) 3-18](#)