Geologie und Paläontologie in Westfalen (online first): 1-14

Weichselzeitliche Umbrellacalcite aus der Höhle „Malachitdom“ (NE-Sauerland): vom Kaltwasser- zum Ausfrierstadium in Pools auf Eis

Detlev K. Richter, Andreas Schudelski, Rolf D. Neuser & Denis Scholz

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

Andreas Schudelski
Zum Windhagen 42
59929 Brilon

Rolf D. Neuser
Institut für Geologie , Mineralogie und Geophysik
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstr. 150
44801 Bochum

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

Korrespondierender Autor:
rolf.neuser@rub.de

Manuskript
Eingegangen: 10.06.2020
Akzeptiert: 30.11.2020
Online verfügbar: 20.01.2021

© LWL-Museum für Naturkunde

Kurzfassung

Revisionsuntersuchungen am formenreichen calcitischen Kleinsintermaterial des Malachitdoms von Bleiwäsche (Briloner Massenkalk/NE-Sauerland) haben einen lokal gehäuft auftretenden schirmartig zusammengesetzten Aggregattyp (meist <1 cm) aufgezeigt. Vollformen sind aus monokristallinen bis faserigen Stielen und sphärolithisch strukturierten Schirmen aufgebaut, wobei die Stiele häufig fächerartig mit hoher Porosität zwischen den Stielen angeordnet sind. Diese filigranen Umbrellacalcite sind natürlich nicht transportresistent, so dass häufig nur Teile zu finden sind.

Vergleichende Untersuchungen an Umbrellacalciten, bzw. Teilen davon, verschiedener mitteleuropäischer Höhlen (besonders: Herbstlabyrinth-System bei Breitscheid und Lehmschachthöhle am Iberg/Harz) haben bezüglich der O-Isotopenzusammensetzung eine signifikante Veränderung zu stark negativen O-Werten (bis <20‰) im Verlauf der Mineralisation ergeben. Diese O-Isotopensignatur der Umbrellacalcite wird mit einem sich ändernden Milieu von einem Kaltwassercalcit- zu einem Kryocalcit-Stadium im Bereich von Pools auf Eis diskutiert. Im Fall des Malachitdoms erreichen die Umbrellacalcite, wie daneben vorkommende rhomboedrische und sphärolithische Kryocalcittypen, keine negativeren O-Isotopenwerte als -15 ‰, was möglicherweise ein Hinweis für eine Entstehung in nicht vollständig ausgefrorenen Pools ist.

Spezifische Teile der Umbrellacalcite haben mit ^{230}Th/U-Altern von 14,5-16,2 ka (Halligen/Malachitdom), 29 ka (Rätselhalle/Herbstlabyrinth) und 36 ka (Lehmschachthöhle/ Iberg) verschiedene Genesezeiten um Interstadiale in der Weichseleiszeit ergeben.

Schlüsselwörter: Speläothem, Weichselkaltzeit, C- und O-Isotopie, Paläoklima, NE-Sauerland

Abstract

Crystal sands of the Malachitdom cave near Bleiwäsche (Brilon Massenkalk/NE-Sauerland) are composed of different types of cryogenic particles (mostly <1 cm). The main type of calcitic aggregates is composed of monocrystalline to fibrous stems and spherulitically structured umbrellas at the convex side of fan-like aggregates. These filigree “umbrellacalcites” are naturally not resistant to transport, so that often only parts can be found.

Comparative investigations on umbrellacalcites or parts of them of different Central European caves (especially: Herbstlabyrinth cave system at Breitscheid and Lehmschacht Cave at Iberg/Harz Mountains) have shown a significant change to strongly negative O-values (up to <20‰) in the course of mineralization. This O-isotope signature documents a changing environment from a coldwater calcite to a cryocalcite stage in pools on ice. In the case of the Malachitdom, the umbrellacalcites as well as adjacent rhombohedral and spheroidal cryocalcite types do not reach more negative O-isotope values than -15 ‰, which is possibly an indication for a formation in pools that were not completely frozen.

Specific parts of the umbrellacalcites with an ^{230}Th/U-age of 14,5-16,2 ka (Halligen/Malachitdom), 29 ka (Rätselhalle/Herbstlabyrinth) and 36 ka (Lehmschacht cave/Iberg) showed different epochs of genesis around interstadials in the Weichselian.

Keywords: Speleothem, Weichselian, C- and O-isotopes, paleoclimate, NE Rhenish Slate Mountains

Einführung

Der im Jahre 1987 entdeckte Malachitdom im mittel-/oberdevonischen Briloner Massenkalk bei Bleiwäsche (NE' Brilon/Sauerland, Abb. 1) hat aufgrund seiner farbigen Calcitsinter und der Vielfalt an Kleinsinterformen eine überregionale Bedeutung unter den Höhlen Mitteleuropas (Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen 1992). Bei den Kleinsintern sind Cupula-Sphärolithe und Stachelperlen erstmals vorgestellte Formen (Erlemeyer et al. 1992), die bereits von Schmidt (1992) auch mineralogisch näher charakterisiert worden sind. Nach Richter & Niggemann (2005) und Richter & Riechelmann (2008) zeichnen sich die Cupula-Sphärolithe, wie die begleitend vorkommenden Zopfsinter, durch sehr leichte O-Isotopenzusammensetzungen aus (bis -16 ‰), was typisch für grobkörnige Kryocalcite ist, die sich in sehr langsam gefrierenden Pools von Höhlen in Karbonatgebieten bilden (u.a. Žák et al. 2012).

Bei einer Revisionsbearbeitung des vorhandenen Kleinsintermaterials ist nun ein lokal gehäuft auftretender schirmförmiger Aggregattyp aufgefallen, der in der vorliegenden Studie im Vordergrund steht, da er in einem Pool auf Eis vor dem finalen Ausfrieren entstanden ist. Dieser Typ wird aufgrund seiner Form als „Umbrellacalcit" bezeichnet. Zum besseren Verständnis der Calcitbildung im Übergang vom Kaltwasser- zum Ausfrierstadium der Pools auf Eis sind bereits vorhandene Publikationen über Kristallsande mit derartigen Übergängen in die Diskussion einbezogen worden: Rätselhalle/Herbstlabyrinth (Richter et al. 2010a), Riesenberghöhle/Süntel (Richter et al. 2013), Hüttenbläserschachthöhle/Iserlohn (Richter et al. 2015), Lehmschacht/Iberg (Richter et al. 2017a), Emmerthalhöhle/südliche Frankenalb (Richter et al. 2017b) und Zinnbergschacht/mittlere Frankenalb (Richter et al. 2018a), Lokalitäten siehe Abb. 2. Aufgrund des besonders guten Erhaltungszustandes sollen hier äquivalente Calcitbildungen aus der Rätselhalle, der Schauhöhle des Herbstlabyrinthes, neu beschrieben werden.

Fundort im Malachitdom

Die Kristallsande mit schirmförmigen Calcitaggregaten und weiteren typisch kryogenen Calcitaggregaten kommen eng begrenzt auf und neben Felsblöcken im mittleren Teil der Halligen des Malachitdoms vor (Abb. 2). Der Fundort entspricht dem Vorkommen von Calcitblüten und Zopfsintern von Erlemeyer et al. (1992, Fig. 7 auf Tafel 3). Die Lokalität liegt etwa 50 m unter der natürlichen Geländeoberkante in 390 m über NN. Die Fundsituation belegt bereits ein junges Alter der lediglich anverfestigten Kristallsande (Abb. 3). Etwa 5 m nördlich des Untersuchungsareals vorkommende Cupula-Sphärolithe haben ein TIMS-Th/U-Alter von 14,5 - 15,6 ka ergeben (Richter & Riechelmann 2008).

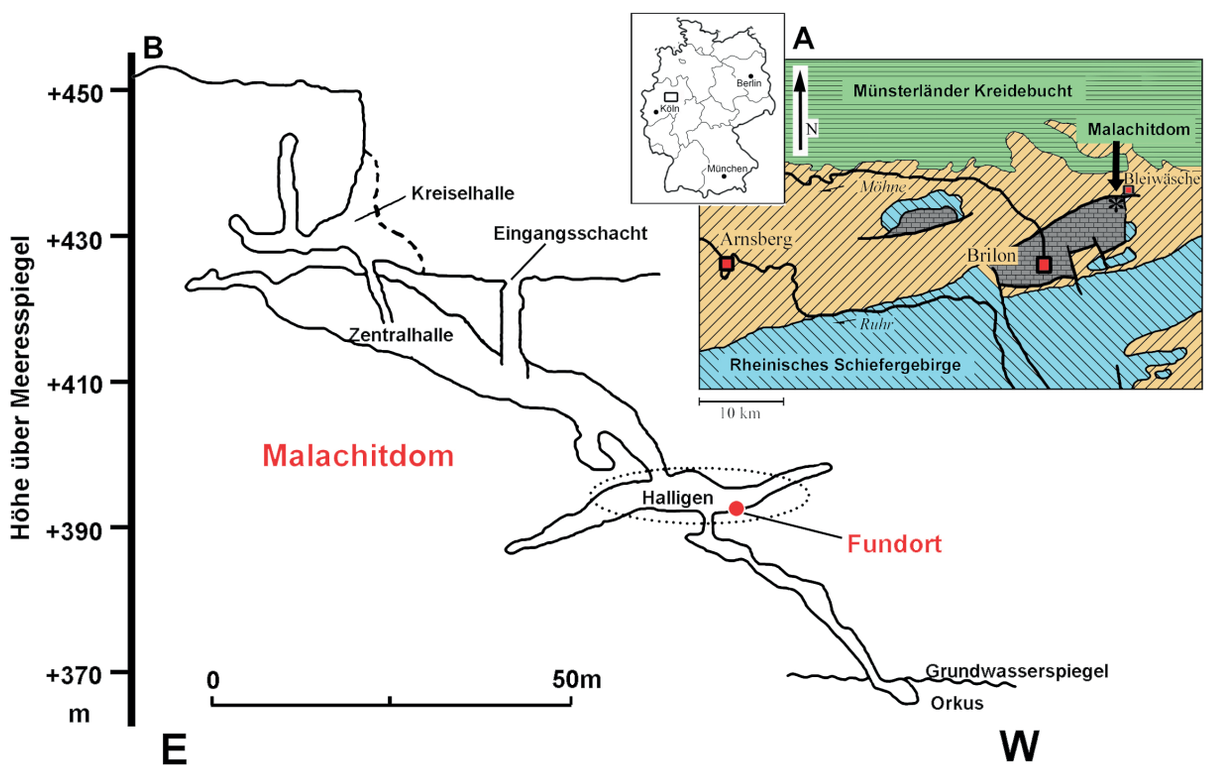

Abb. 1: A Geologische Karte mit Lage des Malachitdoms in der NE-Ecke des Briloner Massenkalks (grün - Kreide, ocker-Karbon, blau - Mittel/Oberdevon ausser Massenkalk, grau - Massenkalke). **B** Vertikalprofil des Malachitdoms (abgeändert nach Erlemeyer &Schudelski (1992))

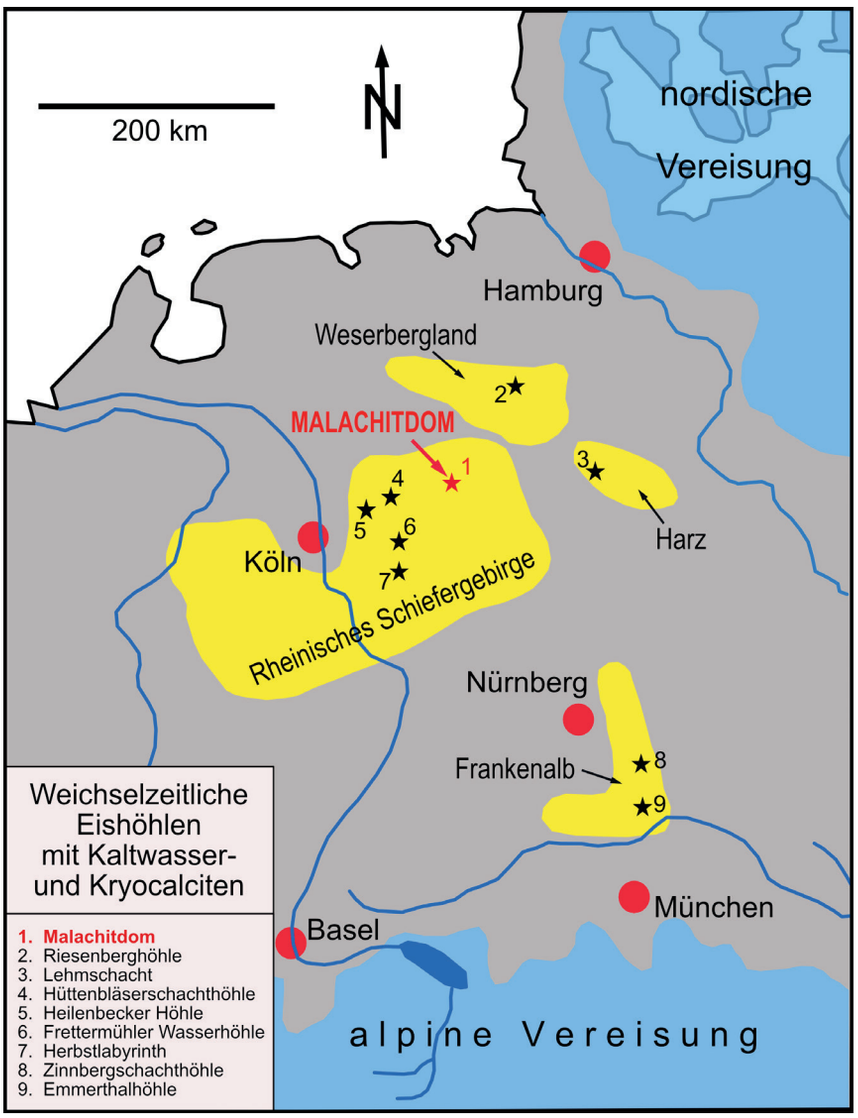

Abb. 2: Weichselzeitliche Eishöhlen Mitteleuropas mit den im Text erwähnten Höhlen mit Umbrellacalciten bzw. Äquivalenten

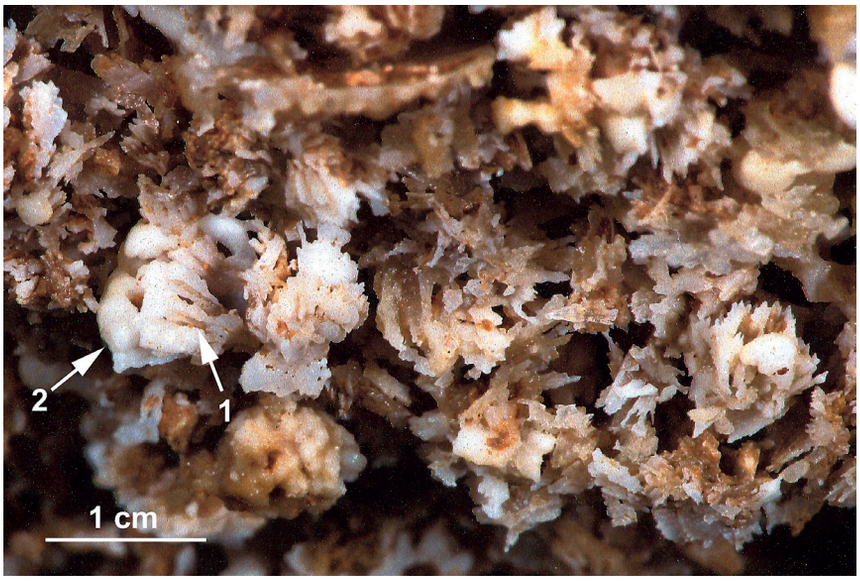

Abb. 3: Kristallsand des untersuchten Kryocalcitvorkommens mit Umbrellacalciten unterschiedlicher Erhaltung (1 - Fächer aus divergierenden Calcitleisten, 2 - weiße keulen- bis blumenkohlartige Verdickungen am Ende der Calcitleisten; Aufsicht auf die ungleichmäßig dicke Kristallsandschicht)

Methodik

Die Kristallsande wurden zunächst ultraschallgereinigt, um anhaftenden Detritus von den Einzelkristallen sowie Kristallaggregaten zu entfernen. Nach Selektion des Partikelbestandes unter einem Stereomikroskop erfolgten zur Dokumentation der Konturen der verschiedenen Partikeltypen Aufnahmen an goldbesputterten Präparaten mit einem hochauflösenden Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (HR-FEM, Zeiss Gemini2 Merlin).

Zur Bestimmung der genauen mineralogischen Zusammensetzung der Proben kam nach Zumischung eines Standards (Quarzpulver) ein Pananalytical MPD Bragg-Brentano-Diffraktometer unter Verwendung von CuK_{α}-Strahlung zum Einsatz. Die Kathodolumineszenz-Untersuchungen wurden an einem KL-Mikroskop Typ Lumic HC1-LM (Neuser et al. 1996) an beidseitig polierten mit Gold besputterten Dünnschliffen von Sinterproben sowie von kunstharzfixierten Kristallsanden durchgeführt.

Die C/O-Isotopenzusammensetzung der calcitischen Proben wurde nach Aufbereitung mit einer Gasbench mittels Massenspektrometer MAT 253 (Thermo Scientific) ermittelt und mit den Standards CO-1 und CO-8 gegen VPDB geeicht. 1σ-Reproduzierbarkeit der Messwerte liegt für $\delta^{13}C$ bei 0.04‰ VPDB und für $\delta^{18}O$ bei 0.08‰ VPDB. Die Daten für das Wirtsgestein (devonischer Massenkalk), warmzeitliche Sinter (Stalagmiten u.a.) und Cupula-Sphärolithe sind aus der Malachitdomstudie von Richter & Riechelmann (2008) übernommen worden.

Die $^{230}Th/U$-Datierungen wurden mit einem Multi-Kollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS) am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz durchgeführt (Methodik: Scholz & Hoffmann (2008)).

Beschreibung der Kleinsintertypen

Haupttyp

Die Kristallsande setzen sich vorrangig aus mesoskopisch transparenten farblosen bis beigefarbenen Calcitleisten zusammen, die randlich häufig in weißbeige Zonen übergehen. Diese Leisten sind bei vollständiger Aggregatausbildung (meist < 1 cm - max. 2 cm Ø) radialstrahlig bzw. blättrig rosettenartig angeordnet, weshalb dieser Speläotyp von Erlemeyer et al. (1992) als Calcitblüte bezeichnet worden ist. Den gleichen Autoren sind daneben viele weißbeige kugel- bis blumenkohlförmige Aggregate aufgefallen, die sie Zopfsinter genannt haben. Definition nach Erlemeyer et al. (1992): „Zopfsinter bestehen aus versetzt gegeneinander angeordneten, halbkugeligen Kristallaggregaten mit blättrig erscheinender Struktur, die zu zopfartigen Ketten zusammengefügt sind." Eine primäre Mineralisation derartiger Calcitaggregate auf Versturzblöcken oder anstehendem Massenkalk konnte in keinem Fall - auch nicht in anderen Höhlen - beobachtet werden.

Nach Revisionsaufnahmen unter Einbeziehung von Stereolupe und Rasterelektronenmikroskop haben etliche Calcitleisten an einem Ende keulenartige Verdickungen (Abb. 4a), und die Partikel aus divergierend angeordneten Calcitleisten haben am offenen Ende der Fächer keulen- bis blumenkohlartige Verdickungen (Abb. 4 b, c). Diese Kompositaggregate gleichen somit Schirmen, weshalb für diesen neuen Kleinsintertyp die Bezeichnung „Umbrellacalcit" vorgeschlagen wird.

Hoch aufgelöste Aufnahmen belegen die filigrane Struktur der nach der c-Achse schnell gewachsenen Leistencalcite (Abb. 5 a und b), womit sie den Skelettcalciten von Richter et al. (2008, 2017a) gleichen. Die skelettartige Struktur ist bei den transparenten Aggregaten der Rätselhalle (Schauhöhle Herbstlabyrinth) besonders gut nachzuvollziehen (Abb. 5 e-f), da hier die mesoskopisch weißbeigen Außenzonen an den Leisten meist fehlen. Die weißbeigen Zonen der Leisten des Malachitdoms zeigen bei starker Vergrößerung einen Faseraufbau, wobei sich die Fasern mit dem Wachstum der Leisten öffnen (Abb. 5 c). Diese Ausbildung entspricht dem von Onac (1997) beschriebenen Splitting bei Calcitkristallen, was im Fall mitteleuropäischer „Eishöhlen" bei den Skelettcalciten der Lehmschachthöhle im Harz für den Übergang vom monokristallinen zum faserigen Kristallbereich beschrieben worden ist (Richter et al. 2017a).

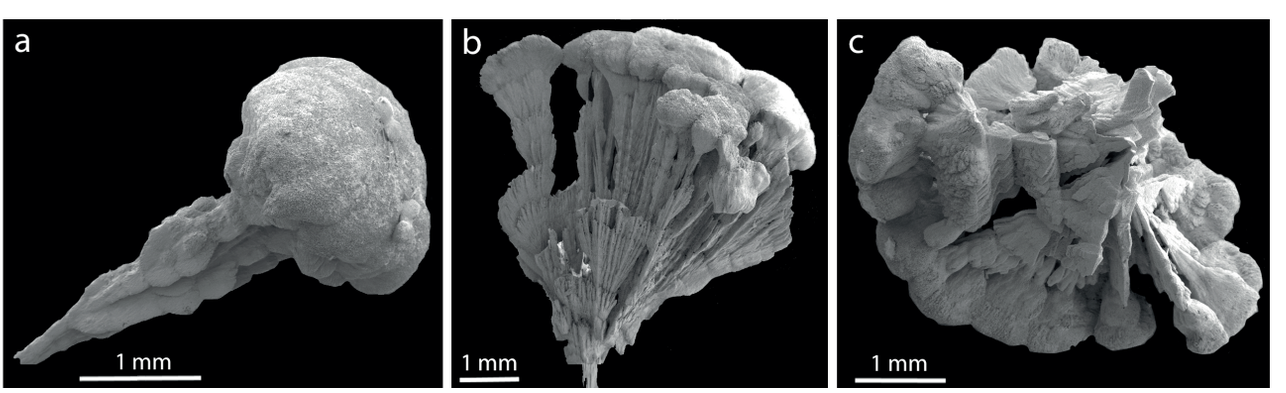

Abb. 4: Umbrellacalcite. **a** Einzelelement aus Stiel und keulenartiger Verdickung; **b** Seitenansicht eines Fächers aus divergierenden Calcitleisten mit blumenkohlförmiger Verdickung an den Enden; **c** Umbrellacalcitfächer von unten

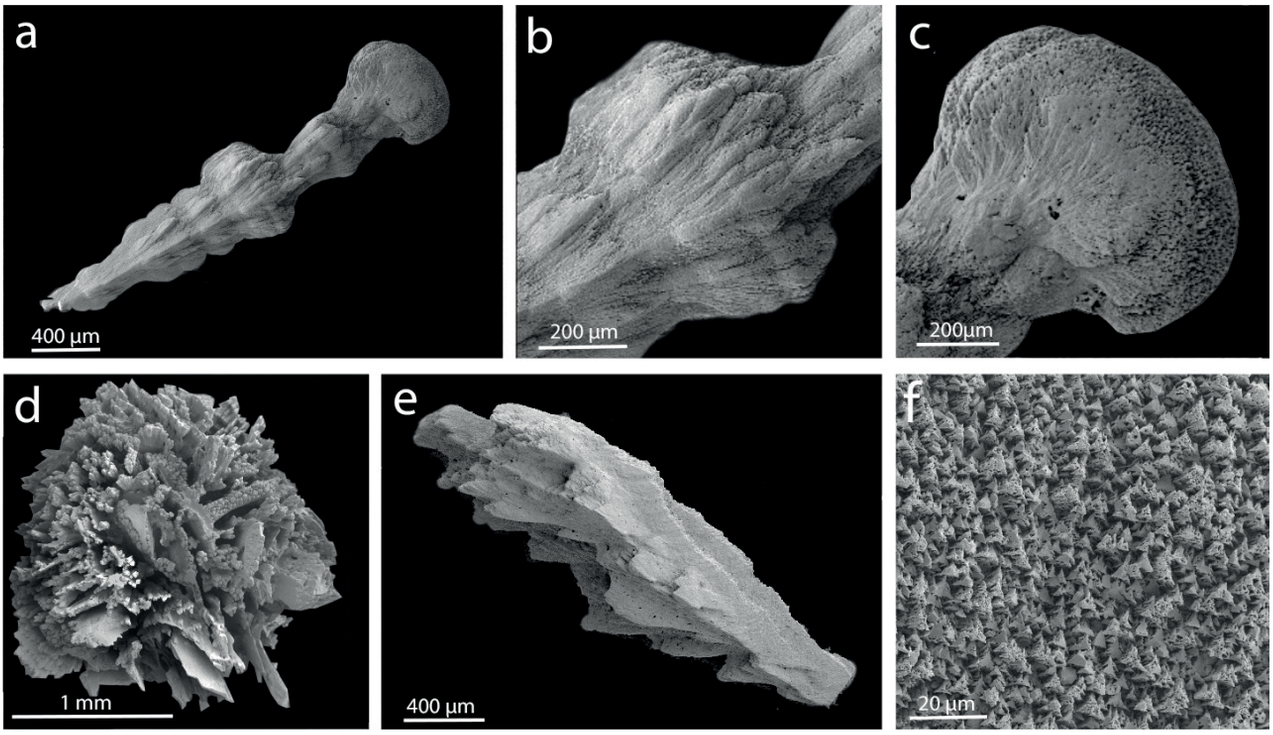

Abb. 5: Feinstrukturen von Umbrellacalciten (c und f Malachitdom, d und e Herbstlabyrinth/Rätselhalle). **a** Einzelfragment mit Subkristallorientierung etwa parallel zur Längserstreckung; **b** Enden der Subkristalle oberhalb von Stielverdickungen; **c** keulenartige Verdickung am Stielende; **d** mikrokristallines Hemisphärolith als Hut eines Umbrellacalcits; **e** skelettcalcitischer Stiel eines Umbrellacalcits ohne Überzüge; **f** Detail von c mit konkav ausgebildeten Flächen der steilen Rhomboeder.

Die weißen bis beigefarbenen keulen- bis blumenkohlartigen Verdickungen setzen sich nach REM-Aufnahmen aus feinsten Fasern in radialcalcitischer Strukturierung mit Rhomboederendbegrenzung zusammen (Abb. 5 a-c, f), wie es für Kryocalcite der Sphärolith-Formengruppe (s.u.) typisch ist und schon mehrfach dokumentiert wurde (u.a. Richter et al. 2013, 2017a).

Nebentypen

Bei den Nebentypen des hier betrachteten Vorkommens muss im Sinne der häufig beobachteten Vergesellschaftung grobkörniger Kryocalcite zwischen Rhomboeder- und Sphärolith- Formengruppe unterschieden werden (Richter et al. 2008, 2014):

(1) Die Rhomboederkristallsinter kommen meist als längliche Einzelkristalle (meist < 1 mm) mit gewölbten Kristallflächen vor (Abb. 6a), können aber auch in richtungsloser Aggregatform sowie als bis zu 3 mm langen Kristallketten verwachsen vorliegen.

(2) Bei den Partikeln der Sphärolith-Formengruppe dominieren hantelförmige Sphärolithe bis 1 mm Länge (Abb. 6b). Miteinander verwachsene Sphärolithe stellen die bis zu 7 mm langen Zopfsinter dar. Nur vereinzelt kommen bis zu 100 µm kleine kugelförmige Sphärolithe vor.

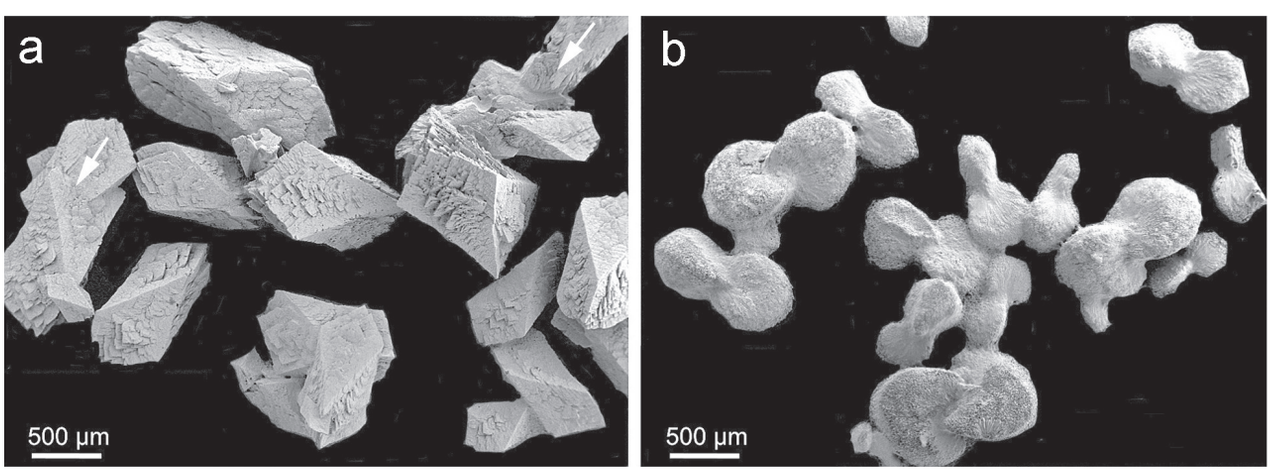

Abb. 6: Kryocalcittypen außer Umbrellacalciten. **a** Rhomboederkristalle - z.T. zu Ketten verwachsen (Pfeile); **b** hantelförmige Sphärolithe

C/O-Isotopenzusammensetzung

Die C/O-Isotopenwerte der Kleinsinter der Fundstelle unterscheiden sich signifikant von den entsprechenden Werten warmzeitlicher Sinter derselben Höhle (Abb. 7). Dabei fällt die leichtere (negativere) O-Zusammensetzung (-9 bis -15 ‰ VPDB) auf, was bei den sehr leichten O-Werten typisch für kryogene Calcite ist, da bei der Calcitbildung in langsam ausfrierendem Wasser das schwerere O-Isotop ins Eis und das leichtere O-Isotop in den Calcit eingebaut wird (Souchez & Jouzel 1984; Clark & Fritz 1997; Žák et al. 2012). Die große Variationsbreite der O-Isotopenzusammensetzung der Kleinsinter erfordert unter Einbeziehung der Werte anderer Kristallsande (besonders: Rätselhalle/Herbstlabyrinth: neue Werte, Lehmschacht/Iberg: Richter et al. 2017a) eine typbezogene Aufschlüsselung (Abb. 7), um nach einer Erklärung für die Spanne zu suchen:

Bei den Umbrellacalciten des Malachitdoms hat sich keine signifikante Zweiteilung ergeben, da die sphärolithisch aufgebauten Schirme mit O-Isotopenwerten von -9 bis -15 ‰ die gleiche O-Isotopenzusammensetzung aufweisen, wie die skelettartigen Stiele mit O-Isotopenwerten von -10 bis -14 ‰.

Die O-Isotopenzusammensetzung der sphärolithischen Hanteln, sowie Zopfsinter und der Rhomboeder des Umbrellavorkommens, gleichen mit -11 bis -15 ‰ bzw. -13 bis -14 ‰ den O-Isotopenwerten der Schirme der Umbrellacalcite. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden diese Daten nicht in Abb. 7 dargestellt.

Die vom Umbrellacalcit-Vorkommen der Halligen nur 5-7 m nördlich aufgesammelten Cupulasphärolithe haben nach Richter & Riechelmann (2008) mit O-Isotopenwerten zwischen -7 und -14 ‰ Werte ergeben, die denjenigen der Umbrellacalcite entsprechen (s. Punkt 1), aber cupula-intern konnte ein geringfügig ausgeprägter Trend von schwererer (positiverer) zu leichterer (negativerer) O-Isotopenzusammensetzung nachgewiesen werden.

Bei Vergleichen mit anderen Vorkommen von Umbrellacalciten bzw. deren Äquivalenten gibt es stärkere Unterschiede bei typbezogener Betrachtung. Die sphärolithischen Schirme der Umbrellacalcite der Rätselhalle (Herbstlabyrinth) haben O^{18}-Werte zwischen -18 und -21 ‰ aufgezeigt, während die monokristallinen Stiele O^{18}-Werte zwischen -16 und -18 ‰ ergaben (vgl. Abb. 7). Bei den entsprechenden Partikeln des Lehmschachts (Iberg) haben sphärolithische Partikel O^{18}-Werte zwischen -14 bis -17 ‰ aufgezeigt, während Analysen an Skelettcalciten nur zu O^{18}-Werten von -10 bis -14 ‰ geführt haben.

Zur Interpretation der sehr variablen O-Isotopenzusammensetzung der verschiedenen Calcittypen der Kristallsande unterschiedlicher Vorkommen bietet sich neben einer poolspezifisch ungleichen Primärzusammensetzung des Poolwassers aufgrund unterschiedlicher Überdeckung der Höhlen besonders eine ungleich lange Phase des Ausfrierstadiums an. Bei den meisten bislang bearbeiteten Vorkommen erreichen die sphärolithischen Kryocalcite O^{18}-Werte bis unter -20 ‰. Nur im Malachitdom werden lediglich Werte bis -15 ‰ gemessen. Möglicherweise war bei der Bildung der Calcite in Pools des Malachitdoms die Ausfrierzeit zu kurz, so dass im Restwasser das Finalstadium des Ausfrierens mit ^{18}O-Werten von < 20 ‰ im Calcit aufgrund erneuter Tauperioden nicht erreicht wurde. Aus diesem Grund sind die Phasen von Kaltwassercalcit- und Kryocalcit-Stadium sehr ähnlich und bei zu engmaschiger Verwachsung - methodisch bedingt - nicht signifikant zu trennen. Dieses Szenario könnte auf die Übergangszeit der Bildung der Poolcalcite des Malachitdoms zwischen der kontinuierlichen Permafrostzeit von 27 - 17 ka BP und holozäner Warmzeit (vgl. Abb. 9) zurückzuführen sein. Somit haben

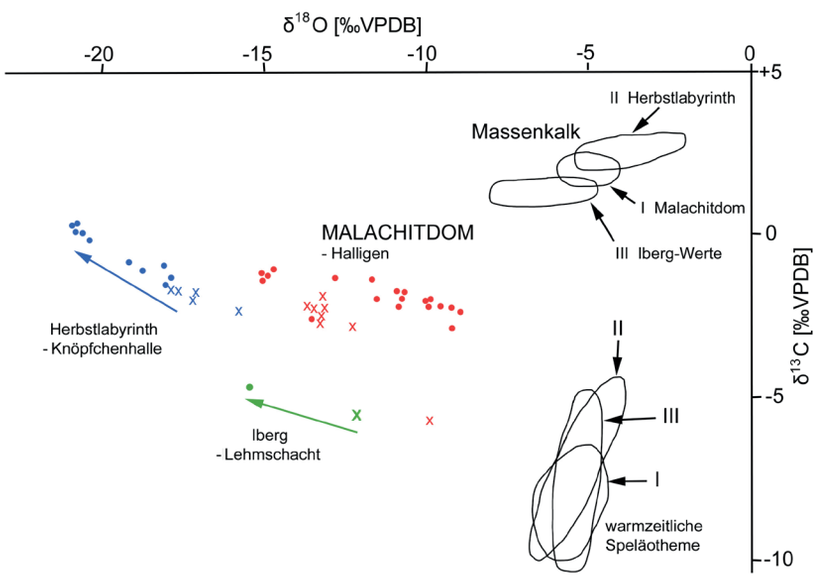

Abb. 7: C/O-Isotopenzusammensetzung der Umbrellacalcite (x - Stiele, ● - Schirme) des Malachitdomvorkommens im Vergleich zu Äquivalenten des Herbstlabyrinths (Knöpfchenhalle - neue Daten) und dem Lehmschacht (Iberg/Harz). Die Felder für die mittel/oberdevonischen Massenkalke (Wirtsgesteine) und die warmzeitlichen Speläotheme der Höhlen sind der Literatur entnommen (I - Malachitdom nach Richter & Riechelmann (2008); II - Herbstlabyrinth/Breitscheid nach Richter et al. 2010,2011; III - Lehmschachthöhle Iberg/Harz nach Richter et al. 2017a)

sich beispielsweise für die O^{18}-Isotopenzusammensetzung der Calcite der Rätselhalle (Herbstlabyrinth) mit einem Alter von 29 ka stärkere Unterschiede zwischen Kaltwassercalcit und Kryocalcitstadium ergeben (u.a. Richter et al. 2011; vgl. Abb. 7).

Bei der C-Isotopenzusammensetzung der Kleinsinter des Malachitdoms zeigt sich der allgemein nachgewiesene Trend für grobkörnige Kryocalcite, indem Calcite mit leichterer O-Isotopenzusammensetzung eine etwas schwerere C-Isotopenzusammensetzung aufweisen (u.a. Žák et al. 2012,2018; Richter et al. 2013; vgl. Abb. 7). Dabei ist der C-Isotopentrend noch nicht vollends verstanden (u.a. Evaporationseffekt?), so dass in dieser Studie auf die C-Isotopenzusammensetzung nicht näher eingegangen werden soll.

Kathodolumineszenz (KL)-Eigenschaften

Grundsätzlich wird bei calcitischen Speläothemen wie bei Calciten anderer Genese der Gittereinbau von Mn^{2+} sowie Seltenerdelementen (SEE) (besonders Sm^{3+}, Dy^{3+} und Tb^{3+}) beobachtet, was zu violetten (Mn-arm) bis orangenen (Mn-haltig bis -reich) bzw. fahlen (SEE-haltig) KL-Farben gegenüber reinen Calciten mit blauer KL geführt hat (Richter et al. 2002, 2003). Im Fall der Umbrellacalcite des Malachitdoms beginnt die Calcitmineralisation mit blauer (= intrinsischer) KL, bevor sich überwiegend fahl-violette bis orangene Farbnuancen anschließen (Abb. 8 mit Angaben zur KL-Aktivierung). Nach bisherigen KL-Untersuchungen an Kryocalciten verschiedener mitteleuropäischer Höhlen dominiert zunächst die intrinsische blaue KL, bevor sich Zonen mit extrinsischer violetter bis orangener KL anschließen (u.a. Richter et al. 2008). Dieses Muster spiegelt einen Wechsel von Kaltwasser- zu Ausfrierstadium von Pools auf Eis wieder, wie es an Kryocalciten aus der Frettermühlenwasserhöhle östlich Attendorn gezeigt wurde (Richter et al. 2020). Ein von Höhle zu Höhle anteilig unterschiedliches Mengenverhältnis der beiden KL-Farbmuster wird im Folgenden diskutiert.

Bei einem Vergleich der KL-Muster von langgestreckten Skelettcalciten (entspr. Stielen von Umbrellacalciten) verschiedener Vorkommen haben die Calcite der Lehmschachthöhle ausschließlich intrinsisches KL-Verhalten, während die Calcite der Heilenbecker Höhle im Bergischen Land zu etwa 80-90% und die des Malachitdoms zu 40-60% als erste Phase intrinsisch blaue KL-Farben aufweisen. Die jüngeren Calcitanteile lumineszieren blass violett bis orange. Nach den Ausführungen von Richter et al. (2020) markiert die Calcitphase mit intrinsischer KL das Kaltwasserstadium, während die jüngeren Phasen zeitlich überwiegend dem Ausfrierstadium entsprechen. Eine finale dünne, intrinsisch lumineszierende Zone spiegelt einen Anwachssaum nach Abschmelzen des Eises und Umlagerung der Kryocalcite auf den Höhlenboden wieder (Richter et al. 2008) und wurde nicht in die zuvor genannten Mengenverhältnisse mit einbezogen.

Th/U-Datierungen

Zwei ^{230}Th/U-Datierungen markieren mit 16,2 und 14,5 ka (Tab. 1) das Vor- und Umfeld des Interstadials 1 der Weichselkaltzeit (vgl. Abb. 9), was durchaus mit den TIMS-Datierungen von 15,9 bis 14,5 ka an Cupulasphärolithen eines wenige Meter nördlich gelegenen Kryocalcitvorkommens übereinstimmt (Richter & Riechelmann 2008, vgl. Tab. 1). Beim Vergleich mit der von Žák et al. (2012) aufgestellten Häufigkeitsverteilung von 42 ^{230}Th/U-datierten Kryocalciten deutscher, tschechischer, slowakischer und polnischer Höhlen markieren die fünf Malachitdom-Datierungen den Endbereich der in der Kaltzeit zwischen den Warmphasen Eem und Holozän vorkommenden Kryocalcitbildungszeiten. Eine ältere Ausfrierzeit wird durch 23,7 ka für Hemisphärolithe der Knöpfchenhalle (Herbstlabyrinth) angegeben (Tab. 1, Abb. 9).)

Ein Alterstrend von Stielen zu Schirmen der Umbrellacalcite des Malachitdoms konnte nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich weil die Proben nach KL-Untersuchungen (s. vorheriges Kapitel) inhomogen zusammengesetzt sind. Bei der Beprobung für die Altersdatierung konnte nicht exakt zwischen blau lumineszierender erster Phase und blass violett bis orange lumineszierender Phase unterschieden werden, wodurch sich nicht

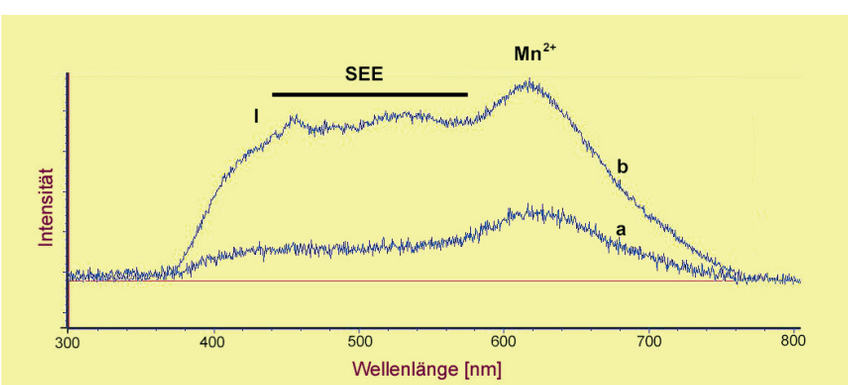

Abb. 8: KL-Spektren von Umbrellacalciten. a: Zentralbereich eines Stiels; b: äußerer Bereich eines blumenkohlförmigen Huts. I: intrinsische KL, SEE: seltenerd-angeregte KL, Mn^{2+}-angeregte KL.

Tab. 1: Th/U-Datierungen an Kryocalciten. „1-2-Multi-Kollektor-Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS)" Labor Mainz, neue Daten, „3-5-TIMS Th/U-Methode" Labor Heidelberg; publ. in: Richter & Riechelmann (2008), 6 neue Daten des Labors Uni Mainz.

Probe	^{238}U[µg/g]	^{232}Th[ng/g]	^{234}U/^{238}U	^{230}Th/^{238}Th	Alter [a, korrigiert]
1 Umbrellacalcit, Stiele	1,348±0,008	96,2±0,6	4,263±0,031	0,5539±0,0047	14,94±0,18
2 Umbrellacalcit, Schirme	0,806±0,005	44,7±0,3	4,218±0,024	0,5906±0,0039	16,17±0,15
3 Halligen 5KA1, Cupulasphärolith 1	1,6518±0,002	5,377±0,029	4,255±0,008	0,5368±0,0041	14,50±0,12
4 Halligen 5KA2, Cupulasphärolith 2	1,7179±0,002	84,19±0,75	4,242±0,008	0,5744±0,0069	15,93±0,20
5 Halligen KA1 I+II, Cupulasphärolith 3	1,3492±0,001	9,938±0,077	4,224±0,007	0,5452±0,0047	14,89±0,13
6 Hemisphärolith, Knöpfchenhalle, Herbstlabyrinth	0,823±0,005	3,65±0,03	1,448±0,006	0,2856±0,0036	23,72±0,33

genau auflösbare Datierungen ergeben. Eine genauere Datierung wäre nur mittels punktueller ^{230}Th/U-Datierung möglich, die aber derzeit noch nicht verfügbar ist.

Somit belegen die fünf ^{230}Th/U-Datierungen für Kryocalcite des Malachitdoms zwischen 16,2 und 14,5 ka lediglich einen Abschnitt um das Interstadial 1 der Weichselkaltzeit. Eine präzise Zuordnung zu den bekannten Warmphasen Meiendorf, Bölling und Alleröd dieser ersten spätweichselzeitlichen Erwärmungen (vgl. Litt et al. 2007) bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten.

Genesefolge

Weichselzeitliche Kleinsinter sind in den vergangenen 15 Jahren wiederholt von mitteleuropäischen Höhlen beschrieben worden (neuere Zusammenfassungen: Žák et al. 2012, 2018). Bei den polymikten Kristallsanden, die lokal gehäuft un- bis anverfestigt auf dem Höhlenboden bzw. auf Versturzblöcken als Kristallsande vorkommen, können generell Kleinsinter einer Rhomboeder- sowie einer Sphärolith-Formengruppe unterschieden werden (Richter et al. 2014). Die Genese der verschiedenen Kleinsintertypen ist allerdings noch keineswegs vollständig geklärt, zumal sie vermengt vorliegen und sich primär meist in Becken auf Eis gebildet haben (s.u.). Aber aufgrund der sehr leichten (negativen) O-Zusammensetzung scheinen Sphärolithe das finale Stadium eines ausfrierenden Beckens widerzuspiegeln, während klare Calcite mit schwererer (positiver) O-Isotopenzusammensetzung einer Bildung in Kaltwasserbecken zugeordnet werden (u.a. Richter et al. 2017 a, b). Im Zusammenhang mit diesen Überlegungen kommt nun den Umbrellacalciten eine Schlüsselrolle bei der Genese grobkörniger Calcite auf Eis zu:

Besonders in den Zeitspannen 72 - 61 ka und 27 - 17 ka hat sich in Mitteleuropa ein kontinuierlicher Permafrost bis > 100 m Tiefe entwickelt (Vandenberghe & Pissart 1993; Žák et al. 2012), so dass die meisten bekannten Höhlen Mitteleuropas während

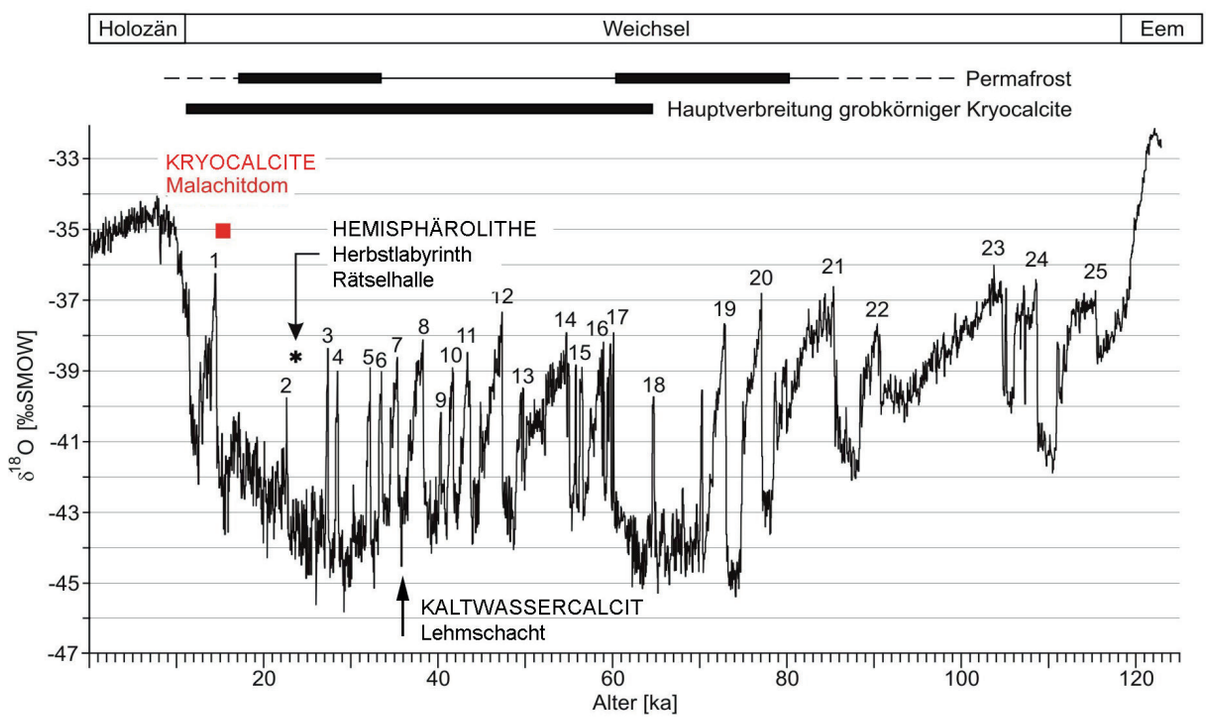

Abb. 9: Korrelation der ^{230}Th/U-Datierungen der Umbrellacalcite (neue Daten) sowie von Cupulasphärolithen (Richter & Riechelmann 2008) des Malachitdoms, von Kaltwassercalciten des Lehmschachts (Iberg/Harz nach Richter et al. 2017a) sowie Hemisphärolithen der Rätselhalle (Herbstlabyrinth/Breitscheid - neue Daten) im Vergleich zur δ^{18}O/Kurve des NGRIP-Eisbohrkerns (North Greenland Ice Core Project Members 2004). Gleich bezifferte Stadiale folgen immer jeweils den Interstadialen. Zeitspannen kontinuierlichen (dicke Linien) und diskontinuierlichen (dünne Linien) Permafrosts nach Liedtke (1993) und Vandenberghe & Pissart (1993).

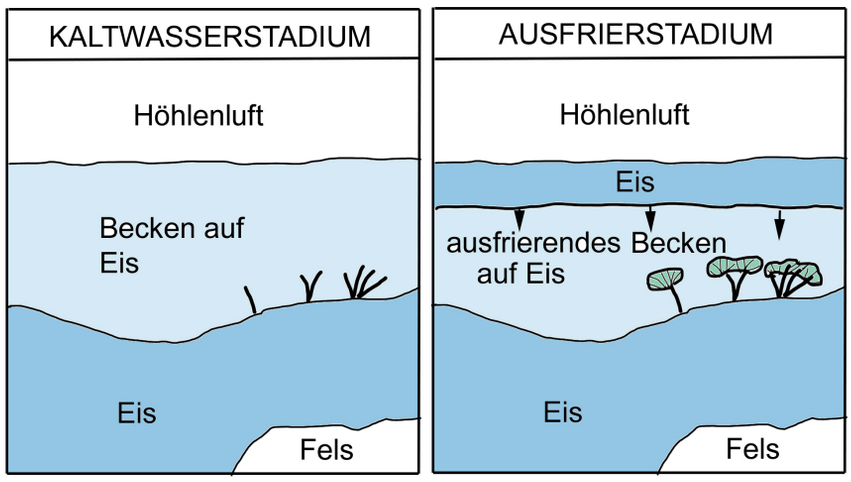

Abb. 10: Geneseschema für Umbrellacalcite. Beim Kaltwasserstadium sind die ±vertikal zum Substrat angeordneten Calcitkristalle schwarz markiert, während die intern faserig strukturierten Calcitschirme im Ausfrierstadium türkisfarben coloriert sind.

der beiden Zeitspannen im Bereich des Permafrostes lagen.

Während der 20 Interstadiale zwischen 80 und 15 ka (vgl. Abb. 9) taute der Permafrost von oben her auf. Wenn die Auftauzone eine Höhle erreichte, konnte sich zunächst erneut Eis in der Höhle bilden. Im Bereich der wärmsten Phase von Interstadialen konnten sich schließlich Wasserbecken auf Eis bilden, die natürlich auch Versturzblöcke des aufgetauten Höhlenüberlagers enthalten konnten

In den Becken auf Eis haben sich aufgrund kalkhaltiger Tropfwässer aus dem Deckgebirge Calcitkristalle gebildet. Dieses Szenario trifft nach unserer Meinung für die Stiele der Umbrellacalcite zu (vgl. Schemabild von Abb. 10), denn die O-Isotopenzusammensetzung der skelettartigen, transparenten Kristalle liegt um 5 ‰ niedriger als die entsprechende Zusammensetzung der warmzeitlichen Sinter derselben Höhle (Abb. 8). Eine analoge Interpretation haben Richter et al. (2010a, 2013, 2017a) für die häufig skelettartigen, transparenten Calcite im Herbstlabyrinth-Adventhöhlensystem (Breitscheid/N' Hessen), der Riesenberghöhle (Süntel/Weserbergland) und des Lehmschachts (Iberg/Harz) angenommen. Die Calcite dieses Stadiums weisen vorrangig eine intrinsische blaue KL-Farbe als Beleg für eine reine Gitterzusammensetzung (bezüglich Aktivatoren wie Mn^{2+} und Seltenerd-Elementen) auf.

Mit dem folgenden Stadial bildet sich erneut ein Permafrostboden, der sich von der Geländeoberkante zur Tiefe ausbreitet. Dieses Szenario kündigt sich im obersten Bereich der skelettartigen Calcite durch ein Splitting (vgl. Onac 1997) der ansonsten monokristallinen bis grobfaserigen Stiele der Umbrellacalcite an. Bei dem Vorkommen in der Lehmschachthöhle des Ibergs (Harz) zeichnen sich die skelettartigen Calcite mit Splitting und Fluid-/Gaseinschlüssen am oberen Ende bereits durch eine etwas leichtere (negativere) O-Isotopenzusammensetzung gegenüber nur klaren Skelettcalciten aus, was auf eine beginnende Eisschicht auf dem Becken auf Eis hindeutet (Richter et al. 2017a).

Nach Bildung einer kompletten Eisschicht an der Oberfläche der Becken auf Eis (vgl. Schema in Abb. 10) frieren die Becken sehr langsam aus, und es bilden sich Kryocalcite mit sehr leichter (negativer) O-Isotopenzusammensetzung (bis - 15 ‰ im Malachitdom und bis -20 ‰ in der Rätselhalle des Herbstlabyrinthes). Die kaltzeitlichen skelettartigen Calcite werden bei dieser Mineralisation als Keime benutzt, so dass sich nun annähernd c-achsenparallel sphärolithisch strukturierte Schirme auf den „Calcitstielen“ zu Kristallaggregaten des Umbrellacalcit-Typs bilden. Bei diesem Stadium weisen die Calcite blass violette bis orangene KL-Farben aufgrund des Einbaus von Aktivatoren wie Mn^{2+} und Seltenerd-Elementen auf.

Während der nachfolgenden Warmzeit schmilzt das Höhleneis und die kaltzeitlichen Calcite werden auf und neben Versturzblöcken am Höhlenboden sedimentiert. Es ergibt sich eine polymikte Calcittypenvergesellschaftung, die von Becken zu Becken bzw. in Abhängigkeit von der Morphologie des Beckenbodens unterschiedlich zusammengesetzt sein kann. So erklären sich die nur wenige Meter voneinander gelegenen Vorkommen mit Cupulasphärolithen auf Höhlenboden (Richter & Riechelmann 2008) und mit den hier betrachteten Umbrellacalciten besonders auf Versturzblöcken. Eine lokal vorkommende Calcitphase nach Anverfestigung des Kristallsands ist kristallchemisch wiederum sehr rein und zeigt eine blaue KL-Farbe.

Zusammenfassende Diskussion

Nach der Erstbeschreibung des vielgestaltigen Kleinsinterinventars des Malachitdoms durch Erlemeyer et al. (1992) bedurfte es erst einer speziellen geochemischen Untersuchung, um einzelne Kleinsinter - u.a. Cupulasphärolithe - aufgrund sehr leichter (negativer) O-Isotopensignatur (bis -16 ‰) als kryogene Bildungen in Becken auf Höhleneis zu belegen (Richter & Niggemann 2005; Richter & Riechelmann 2008). Aber die genaue Entschlüsselung dieser kryogenetischen Calcitbildung gelang nun erst wiederum nach mehreren Jahren, als bei Revisionsuntersuchungen schirmartige Kleinsinter („Umbrellacalcite") detailliert analysiert und interpretiert und mit Vorkommen anderer Höhlen verglichen worden sind:

1. Bei den Umbrellacalciten entsprechen die vertikal oder divergierend auf Substrat arrangierten Calcite mit $d^{18}O$-Werten zwischen -10 und -14 ‰ gegenüber entsprechenden Werten zwischen -4 und -6 ‰ von warmzeitlichen Sintern (u.a. Stalagmiten) einer Bildung nahe der 0°C-Isotherme.
2. Da die Umbrellacalcite nur im Bereich weniger Quadratmeter auf und neben Versturzblöcken vorkommen, ist für die beginnende Genese (Stiele) eine Mineralisation in Becken auf Eis am leichtesten nachvollziehbar. Eine Mineralisation der Umbrellacalcite auf Fels wurde in keinem Fall beobachtet, was als Beleg für eine Kristallbildung auf Eis gesehen wird.
3. Die sphärolithisch aufgebauten Schirme der Umbrellacalcite entsprechen beim Malachitdomvorkommen mit $d^{18}O$-Werten zwischen -9 und -15 ‰ den Umbrellastielen, so dass genetisch mit den Isotopenwerten verständlicherweise keine Differenzierung möglich ist, da das Kaltwasserstadium im Fall des Malachitdoms im Vergleich zu anderen Kryocalcitvorkommen nach KL-Untersuchungen offensichtlich nur von kurzer Dauer war (vgl. Geneseabfolge). Aber bei entsprechenden Umbrellacalciten der Knöpfchenhalle aus dem Herbstlabyrinth ist eine klare O-Isotopen-Differenzierung möglich, indem die skelettösen Calcitstiele nur O^{18}-Werte von bis zu -18 ‰ ergeben haben, während die sphärolithischen Schirme O^{18}-Werte zwischen -18 und -21‰ aufgezeigt haben. Diese Differenzierung ist nach unserer Meinung durch ein Kaltwasserstadium für die Calcitstiele sowie ein Ausfrierstadium für die Schirme erklärbar, wobei der Übergang nur im Fall des Knöpfchenpools (Herbstlabyrinth) abrupt und im Fall des Malachitdompools allmählich erfolgt ist. Zudem scheint das Ausfrierstadium des Malachitdompools nicht das Finalstadium erreicht zu haben (vgl. Schemadarstellung in Abb. 10).

Die Reihung der Punkte 1 bis 3 entspricht generell einem Übergang von einem Interstadial zum nachfolgenden Stadial. Dieses Szenario muss nach $^{230}Th/U$-Datierungen von 14,9 ka für Stiele und von 16,2 ka für Schirme des Malachitdomvorkommens in der obersten Weichselkaltzeit gelegen haben, während die Daten für Sphärolithe des Rätselhallenvorkommens mit 29 ka eine ältere Bildungszeit belegen (vgl. Abb. 9). Ein weiteres Beispiel ist die Mischkristallbildung bei den pilzförmigen Kleinsintern der Riesenberghöhle (Süntel), da hierbei zwischen rhomboedrischen Kristallcalciten und sphärolithischen Überwachsungen bei REM-Untersuchungen unterschieden werden konnte (Richter et al. 2013). Methodisch bedingt konnten allerdings nur Gesamtanalysen des Mischkristalls durchgeführt werden, was $d^{18}O$-Werte von -10 bis -13 ‰ ergeben hat, während ausschließlich sphärolithisch aufgebaute Zopfsinter mit $d^{18}O$-Werten bis < -18 ‰ typische Kryocalcitzusammensetzung des Ausfrierstadiums aufgewiesen haben. Hier würde sich eine Revisionsbearbeitung des Materials anbieten, um die beiden Calcitphasen zu trennen, zumal heutzutage bereits sehr geringe Mengen (< 20 mg) für C/O-Isotopenanalysen ausreichen.

Kristallaggregate (bis > 1 cm Ø) aus transparenten Calcitkristallen und einseitig aufgewachsenen krypto- bis mikrokristallinen, mesoskopisch weißen „Calcitüberzügen" sind auch aus den Kristallsanden grobkörniger Kryocalcite der südlichen und mittleren Frankenalb beschrieben worden (Emmerthalhöhle– (Richter et al. 2017b), Zinnbergschacht (Richter et al. 2018a)), aber bei den C/O-Isotopenuntersuchungen wurde hinsichtlich präziser Geneseinterpretationen noch nicht die arbeitsintensive Unterscheidung der beiden Aggregatteile vorgenommen.

Die $^{230}Th/U$-Datierungen an den zuvor genannten Kristallsanden haben Alterswerte zwischen 66 und 12 ka ergeben, so dass entsprechend dem Interstadial/Stadialwechsel zur Weichseleiszeit mit einem wiederholten Szenario von Becken auf Eis mit Kaltwassercalcit- und Kryocalcit-Stadium zu rechnen ist (vgl. Abb. 8). Wahrscheinlich war zu diesen Zeiten die Bildung von Umbrellacalciten in Höhlen Mitteleuropas ein häufiger Fall, aber nach dem Abschmelzen des Eises sind die filigranen Kleinsinter wohl zumeist zerfallen. Aber es muss auch damit gerechnet werden, dass bei hochaufgelöster Analytik an anderen Kleinsintertypen - z.B. Rhomboedern - zwischen Kaltwassercalcit- und Kryocalcitstadium unterschieden werden kann. So haben Richter et al. (2018b) bei einem Kristallsandpartikel der Heilenbeckerhöhle (Ennepetal) mithilfe hochaufgelöster Analytik (bes. Mikrosonde) zwischen einem fremdelementarmen Rhomboederkern und einer elementreicheren sphärolithischen Hülle unterscheiden können. Da aufgrund stärkerer negativer O-Isotopensignatur für den Gesamtpartikel eine Kryogenese vorzuliegen schien (Richter et al. 2008) wurde nach hochaufgelöster Analytik (s.o.) zwischen einem Kaltwasserstadium (Rhomboeder) und einem Ausfrierstadium (Sphärolithe) unterschieden.

Ein weiteres Problem ist die Massenbilanz der Calcitpartikel in Becken auf Eis. Da aber ein hoher, leider nicht exakt wiederzugebender Anteil auf eine Kaltwassergenese ohne Eisbildung, aber bei Tropfwasserzufuhr vom Höhlendach zurückzuführen ist, mag der Gesamtcalcitanteil bei den lokal ausgebildeten Vorkommen (meist nur 4-10 m^2) mit der zuvor skizzierten Genesefolge im Einklang stehen (vgl. Richter et al. 2020).

Das Vorkommen grobkörniger Kryocalcite des Malachitdoms entspricht nach einer Zusammenstellung von Žák et al. (2018) dem Verbreitungstyp I, der in den Höhlen der zentraleuropäischen Flachland- bis Mittelgebirgslandschaften mit ihren kaltzeitlichen Periglazialbildungen als Normalfall gilt. Während sich hierbei die Permafrostuntergrenze mehrheitlich mehr vertikal verändert, sind im Hochgebirge andere Verteilungen gegeben - z.B. rezent vorhandener Permafrost im Innern von Gebirgsstöcken.

Schlussbemerkungen

Pilzförmige Kleinsinter kommen weltweit in Höhlen vor und wurden meist in der Formengruppe „Coralloide“ zusammengefasst (Hill & Forti 1997). Bei den Coralloiden des Malachitdoms haben Erlemeyer et al. (1992) 5 Subtypen unterschieden, wobei unsere Umbrellacalcite deren „Pilzhutsintern“ und/oder „Calcitblüten“ entsprechen könnten. Die vorliegende Studie zeigt nun, dass für präzise Geneseinterpretationen spezielle mikroskopische und geochemische Untersuchungsmethoden notwendig sind, so dass Umbrellacalcite eine charakteristische Mineralisationsabfolge anzeigen. Diese Abfolge spiegelt nach mikroskopischen und geochemischen Fakten den Übergang vom Kaltwasser- zum Ausfrierstadium eines Beckens auf Eis wieder. Aber die pilotartig durchgeführten KL-Untersuchungen zeigen ein im Detail noch komplizierteres Bild, indem bei den makroskopisch leicht unterscheidbaren Teilen der Umbrellacalcite auch intern zwischen Phasen des Kaltwasser- sowie Ausfrierstadiums unterschieden werden müsste. Präzisere Aussagen bleiben daher künftigen Untersuchungen vorbehalten.

Bei den meist nur sehr begrenzt (< 10 m^2) auf dem Höhlenboden bzw. auf Versturzblöcken vorkommenden weichselzeitlichen Kristallsanden muss zwischen Calciten eines Kaltwasser- und eines Ausfrierstadiums unterschieden werden, da bei einem alleinigen Ausfriervorgang zu wenig Kryocalcite gegenüber der vorhandenen Kristallsandmasse gebildet worden wären (Richter et al. 2020). Eine Abschätzung der jeweiligen Calcitanteile ist im Fall des bearbeiteten Malachitdomvorkommens schwierig, da neben den zweiphasigen Umbrellacalciten auch kleinere körnige Calcittypen vorkommen (u.a. Rhomboeder), die voraussichtlich ebenfalls aus Kaltwasser- und Kryocalcitstadium zusammengesetzt sind. Nach einer vorsichtigen Schätzung macht der Kaltwassercalcitanteil beim Untersuchungsobjekt etwa 40-60 % aus, so dass der Kryocalcitanteil des Vorkommens bei einem alleinigen Übergang von einem Interstadial zu einem Stadial durchaus möglich erscheint. Als ein Vorkommen mit extremer Kaltwasser-/Kryocalcitverteilung hat sich bislang das Vorkommen im Lehmschacht des Ibergs/Harz erwiesen (Richter et al. 2017a), da hier der Kaltwassercalcitanteil etwa 90 % der Kristallsande ausmacht. Hier muss von einem relativ hohen Wasservolumen in der Schachthöhle und/oder lange erfolgten Tropfwasserzufluss ausgegangen werden, um einen derartig hohen Kaltwassercalcit-Anteil bei einem Übergang von einem Interstadial zu einem Stadial zu erzielen. Derartige Überlegungen sind natürlich bei Vorkommen mit mehreren Generationen (z.B. Riesenberghöhle im Süntel, Richter et al. 2013) praktisch nicht durchführbar.

Künftigen Detailuntersuchungen an Umbrellacalciten sowie äquivalenten zonarstrukturierten Kleinsintern der Weichselkaltzeit im zentralen Mitteleuropa kommt durchaus eine überregionale Bedeutung zu, da sie großräumige Klimaschwankungen um den Gefrierpunkt widerspiegeln. Somit ließen sich in Verbindung mit kleinsträumigen ^{230}Th/U-Datierungen an einzelnen Kryocalciten temperaturbezogene Variationen um die über 20 Interstadial/Stadial-Wechsel der Weichselkaltzeit (u.a. Wolff et al. 2010) präzise nachvollziehen. Da es in der gleichen Zeitspanne während der Interstadiale auch warmzeitliche Speläotheme gibt (neuerer Überblick bei Richter et al. 2010b) ist mittelfristig ein vollständigeres Klimabild für die Weichselkaltzeit im zentralen Mitteleuropa denkbar. Der bereits mehrfach beobachtete und über Th/U-Datierungen stratigraphisch eingestufte Wechsel von Kaltphasen mit gesprengten Speläothemen und Warmphasen mit entsprechender Speläothembildung (u.a. Stalagmiten) (Herbstlabyrinth (Richter et al. 2011), Dechenhöhle– (Richter et al. 2018c)) sowie weitere fachspezifische - besonders palynologische - Studien an terrestrischen Sedimentfolgen ausserhalb von Höhlen (u.a. Sirocko et al. 2007) sollten in die Untersuchungen zur vollständigen Entschlüsselung der weichselzeitlichen Klimaentwickung mit einbezogen werden.

Dank

Für technische Unterstützung danken wir M. Born und S. Weisel (Dünnschliffherstellung) und B. Gehnen (C/O-Isotopie). D. Scholz dankt dem MPIC (Mainz) für die Unterstützung bei der ^{230}TH/U-Datierung. Etliche konstruktive Hinweise verdanken wir den Gutachten von Dr. F. Knolle, Dr. M. Kupetz und Dr. V. Wrede.

Literatur

Clark, I. & Fritz, P. 1997: Environmental Isotopes in Hydrogeology. New York: Lewis Publisher.

Erlemeyer, M., Hasenmayer, B. & Schudelski, A. 1992: Das Höhlensystem Kreiselhalle-Malachitdom - Ein bemerkenswerter Aufschluss für Höhlenminerale. - In: Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.). Der Malachitdom: Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland: 69-89.

Litt, T., Behrke, K.-E., Meyer, K.-D., Stephan, H.-J. & Wansa, S. 2007: Stratigraphische Begriffe für das Quartär des norddeutschen Vereisungsgebietes. - Eiszeitalter und Gegenwart 56: 7-65.

Onac, B. 1997: Crystallography of speleothems.- In: Hill, C. & Forti, P. (1997): Cave minerals of the world, 230-236, 2nd edition. Huntsville: National Speleological Society.

Neuser, R.D., Bruhn, F., Götze, J., Habermann, D. & Richter, D.K. 1996: Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. - Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, Teil 1 1995: 287-306.

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. (Hrsg.): Karst and Environment: 381-387.

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 der deutschen Höhlen- und Karstforscher, 51: 129-132.

Richter, D.K., Neuser, R.D. & Voigt, S. 2008: Kryogene Calcitpartikel aus der Heilenbecker Höhle in Ennepetal (NE Bergisches Land/Nordrhein-Westfalen). - Die Höhle 59: 37-47.

Richter, D.K. & Riechelmann, D.F.C. 2008: Late Pleistocene cryogenic calcite spherolites from Malachitdom Cave (NE Rhenish Slate Mountains, Germany): origin, unusual internal structure and stable C-O isotope composition. - International Journal of Speleology 37: 119-129.

Richter, D.K., Meissner, P., Immenhauser, A., Schulte, U. & Dorsten, I. 2010a: 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). - Cryosphere 4: 501-509.

Richter, D.K., Niggemann, S., Wurth, G., Eichstädter, R. & Mangini, A. 2010b: Jungpleistozäne „kaltzeitliche" Stalagmiten in mitteleuropäischen Höhlen - ein Überblick. - Speläologischen Jahrbuch - Verein für Höhlenkunde in Westfalen 2008-2009: 11-28

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, Riesenberg Cave (Süntel, NW-Germany). – Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften 164: 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 der deutschen Höhlen- und Karstforscher 60: 36-41.

Richter, D.K., Goll, K., Grebe, W. Niedermayr, A. & Scholz., D. 2015: Weichselzeitliche Kryocalcite als Hinweise für Eisseen in der Hüttenbläserschachthöhle Iserlohn/NRW. - E & G Quaternary Science Journal, 64: 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 der deutschen Höhlen- und Karstforscher 63: 52-57.

Richter, D.K., Gebelein, D., Harder, M., Huber, S., Kluge, T. & Neuser, R.D. 2017b: ^{230}Th/U-datierte Kryocalcitpartikel aus Höhlen der südlichen Frankenalb. - Laichinger Höhlenfreund 52: 3-12.

Richter, D.K., Neuser, R.D., Harder, M., Schabdach, H. & Scholz, D. 2018a: Weichselzeitliche „Megacalcite" mit ungewöhnlicher Internstruktur aus der Zinnbergschacht-Höhle. - Der Fränkische Höhlenspiegel 62: 18-34.

Richter, D.K., Jöns, N. & Neuser, R. 2018b: Kryogener Opal - Erstnachweis in der Zoolithenhöhle (Fränkische Schweiz, NE-Bayern). - Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher 64: 84-90.

Richter, D.K., Dreyer, R., Niggemann, S. & Scholz, D. 2018c: ^{230}Th/U-datierte warm- und kaltzeitliche Sinter der Dechenhöhle und die großklimatische Entwicklung der letzten 200.000 Jahre. - Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher 64: 16-24.

Richter, D.K., Mueller, M., Platte, A. & Scholz, D. 2020: Erste weichselzeitliche Kryocalcite im Attendorn-Elsper Riffkomplex (Frettermüher Wasserhöhle, Südwestfalen). - Geologie und Paläontologie in Westfalen 93: 3-18.

Schmidt, F.X. 1992: Mineralogische Besonderheiten aus dem Höhlensystem Kreiselhalle-Malachitdom. - In: Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen (Hrsg.): Der Malachitdom: Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland: 91-104.

Scholz, D. & Hoffmann, D. 2008: ^{230}Th/U-dating of fossil corals and speleothems. - Eiszeitalter und Gegenwart 57: 52-76.

Sirocko, F., Claussen, M., Sánchez-Goñi, M.F. & Litt, T. 2007: The climate of the past interglacials. - Development in Quaternary Science 7, 638 S.

Souchez, R. & Jouzel, J. 1984: On the isotopic composition in δD d^{18}O of water and ice during freezings. - 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.

Wolff, E.W., Chapellaz, J., Blunier, T., Rasmussen, S.O. & Svensson, A. 2010: Millenial-scale ariability during the last glacial: the ice core record. - Quaternary Science Reviews 29: 2828-2838.

Žák, 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 depth in Central Europe. - Climate Past 8: 1821-1837.

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: 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: 2021

Band/Volume: 94

Autor(en)/Author(s): Richter Detlef K., Schudelski Andreas, Neuser Rolf D., Scholz Denis

Artikel/Article: Weichselzeitliche Umbrellacalcite aus der Höhle „Malachitdom“ (NE-Sauerland): vom Kaltwasser- zum Ausfrierstadium in Pools auf Eis 1-14