

Tropfsteine des Eberstadter Höhlensystems – Einblick in vergangene Warmzeiten

Tobias Kluge, Andrea Schröder-Ritzrau, David Schäfer, Nicole Aeschbach,
Markus Haun, Marvin Bobrowski, Alina Straub, Therese Weißbach,
Christian Scholz, René Eichstädter, Regina Mertz, Martina Schmidt,
Elisabeth Eiche & Norbert Frank

Zusammenfassung

Das Eberstadter Höhlensystem ist seit 1971 bekannt und in Teilen als Besucherhöhle zugänglich (Eberstadter Tropfsteinhöhle). Die wissenschaftliche Untersuchung der Tropfsteine aus diesem Höhlensystem steht allerdings erst am Anfang. Im Rahmen von mehreren Pilotstudien wurden vor allem Speläotheme aus der Winterholzhöhle (lokal auch als Kornäckerhöhle bekannt) und einem Sinterstück aus dem Bereich der Versteckten Höhle untersucht. Es handelt sich dabei v.a. um Sinterbruchstücke, sowie Bohrkern von z.T. dicken Sinterschichten (bis über 50 cm) aus dem Bodenbereich.

Erste Datierungen der Sinter ergaben Wachstumsphasen, welche Warmzeiten bzw. den wärmsten Phasen von Kaltzeiten zuzuordnen sind: 536 ± 2 ka (ka: x 1.000 Jahre), 494 ± 2 ka, 464 ± 10 ka, 404 ± 3 ka, 393 ± 3 ka, 1.4 ± 0.5 ka. Isotopische Untersuchungen (Clumped Isotopes, Wasser- und Kalzit $\delta^{18}\text{O}$) zeigen, dass vergangene und im Sinter dokumentierte Warmperioden des Pleistozäns ähnlich warm wie das Holozän waren. Hochaufgelöste Elementverhältnisse und Isotopenprofile aus den Zeitperioden um 393 und 404 ka deuten auf wesentliche klimatische Schwankungen auch während einer ausgeprägten Warmzeit hin (Variation in $\delta^{13}\text{C}$ über 4 ‰, Fluid $\delta^{18}\text{O}$ um > 3 ‰, Mg/Ca Verhältnis um Faktor 3-4). Feinste Laminierungen und zyklische Elementvariationen in geeigneten Sinterproben könnten darüber hinaus als periodische Zeitmarker nutzbar sein.

Anschriften der Verfasser: Dr. TOBIAS KLUGE^{a,#}, Dr. ANDREA SCHRÖDER-RITZRAU^b, DAVID SCHÄFER^b, Dr. NICOLE AESCHBACH^c, MARKUS HAUN^b, MARVIN BOBROWSKI^b, ALINA STRAUB^b, Dr. THERESE WEIßBACH^b, Dipl. GEOL. CHRISTIAN SCHOLZ^d, RENÉ EICHSTÄDTER^b, Dr. REGINA MERTZ^e, Dr. MARTINA SCHMIDT^b, Dr. ELISABETH EICHE^a, Prof. Dr. NORBERT FRANK^b

^a Institut für Angewandte Geowissenschaften, Karlsruhe Institut für Technologie, Adenauerring 20 b, 76131 Karlsruhe

^b Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg

^c Geographisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 348, 69120 Heidelberg

^d Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 234, 69120 Heidelberg

^e Institut für Geowissenschaften, Johannes-Gutenberg Universität Mainz, J.-J.-Becher-Weg 21, 55128 Mainz

email: tobias.kluge@kit.edu.

1 Einleitung

Der süddeutsche Raum ist reich an verkarstungsfähigen Kalkschichten. Besonders bedeutsam sind in diesem Zusammenhang der Muschelkalk aus der Trias und der Weiße Jura. Das Eberstadter Höhlensystem im Odenwald (Abb. 1) hat sich im Unteren Muschelkalk entwickelt, wobei die bekanntesten Höhlen vor allem im Bereich unterhalb der Unteren Schaumkalkbank zu finden sind (HOYDEM 2007).

Trotz der großen Zahl bekannter Höhlen und reichhaltiger Speläothemvorkommen sind im süddeutschen Raum vergleichsweise wenige paläoklimatische Studien durchgeführt und publiziert worden. Unter

anderem gibt es Arbeiten aus der Zoolithenhöhle der Fränkischen Alb (WURTH 2002; RICHTER et al. 2014; RIECHELMANN et al. 2019), dem Blauhöhlsystem (WACKERBARTH et al. 2009) und der Bärenhöhle der Schwäbischen Alb (DEININGER et al. 2019) sowie der Erdmannshöhle auf dem Dinkelbergplateau (BECKER et al. 2020). Das große Potential für einen besseren regionalen Einblick in paläoklimatische Zustände und Änderungen initiierte die Untersuchungen am Eberstadter Höhlensystem. Jenseits der paläoklimatischen Informationen lassen sich aus den Wachstumsphasen und der Petrographie der Speläotheme Aussagen über die Verkarstungs- bzw. Versinterungsphasen treffen.

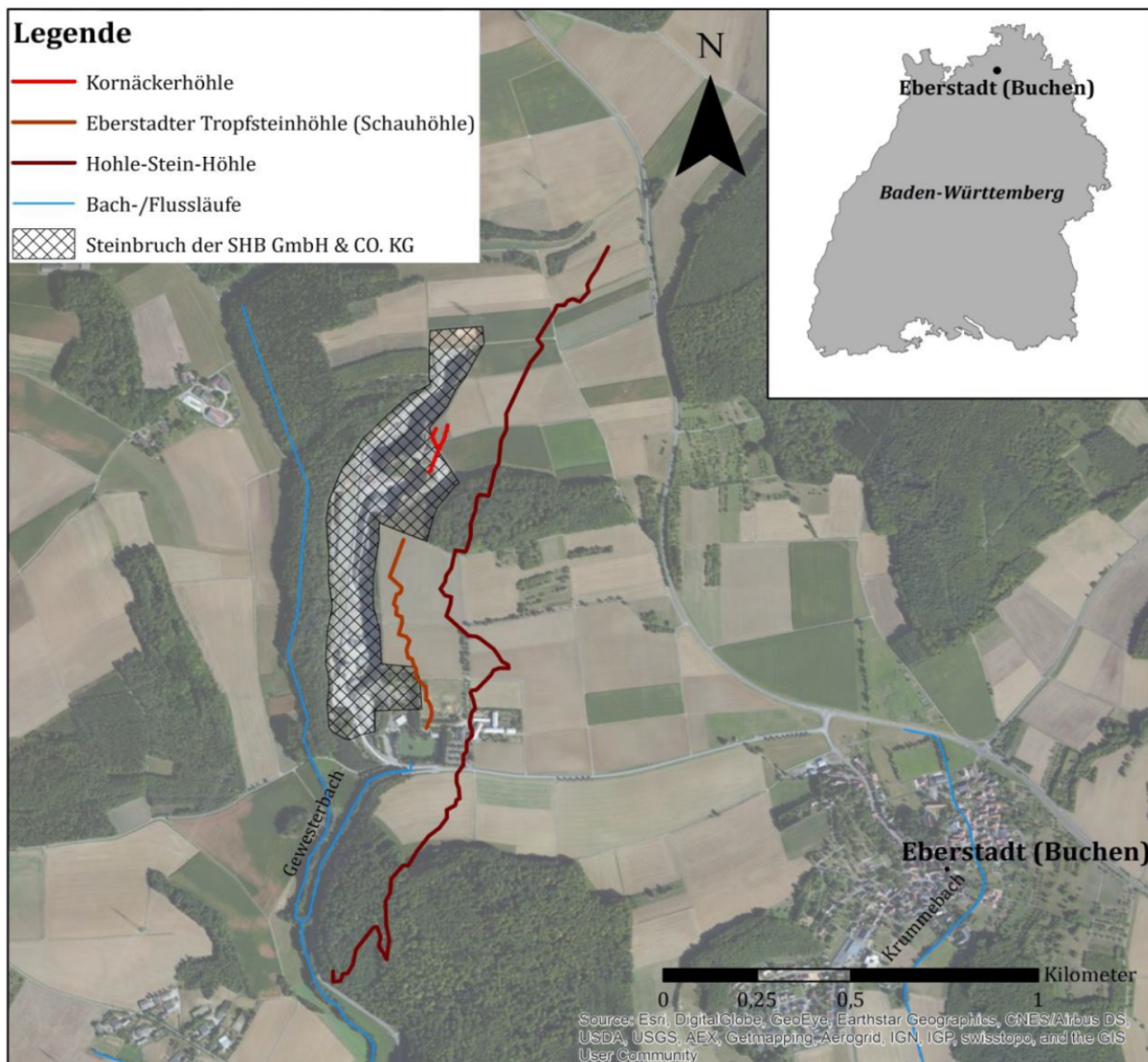


Abb. 1: Eberstadter Höhlensystem bei Buchen im Odenwald (Darstellung nach SCHÄFER 2017). Neben einigen kleinen Resthöhlen und kleineren Karsterscheinungen stellen die Eberstadter Tropfsteinhöhle (Schauhöhle), die Hohle Stein Höhle und die Winterholzhöhle (auch als Kornäckerhöhle bekannt) den wesentlichen Teil des bekannten Karstsystems dar (HOYDEM 2007).

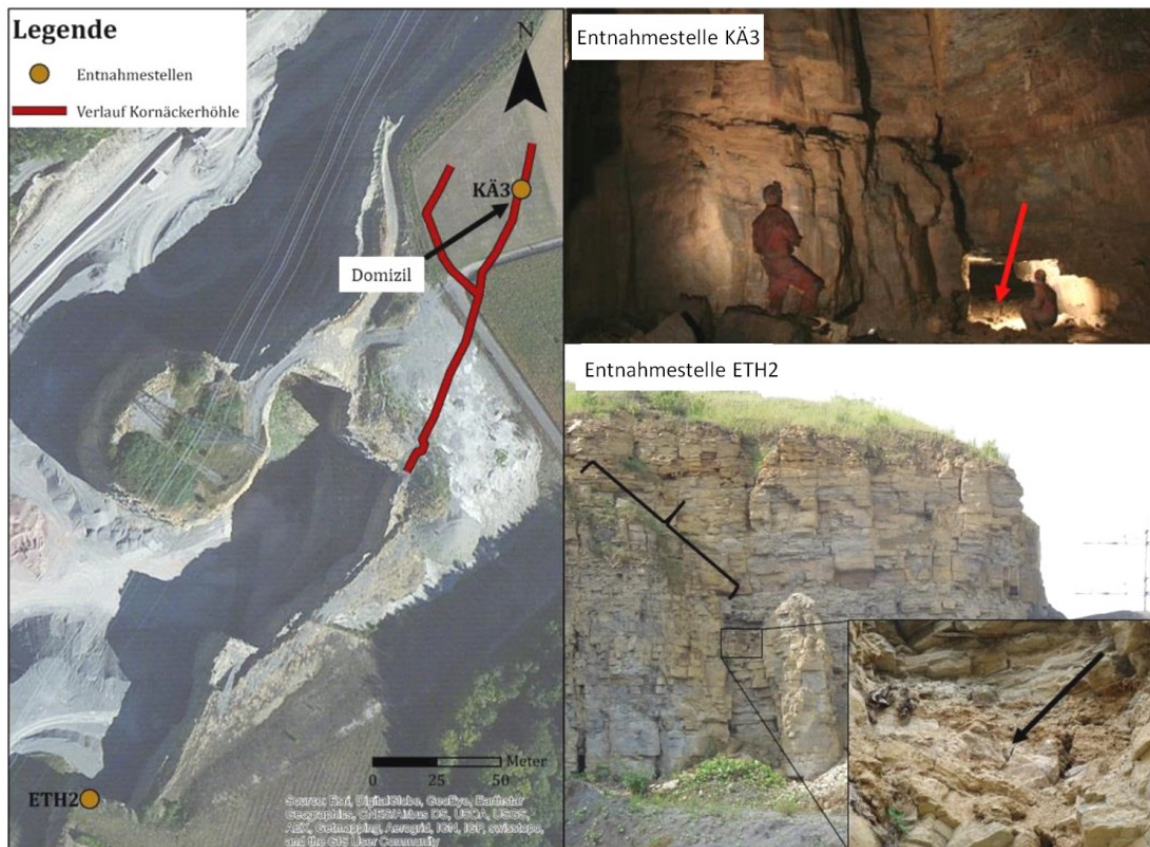


Abb. 2: Entnahmestellen der ausgewählten Sinterstücke. Eine Kernbohrung wurde an einem großen Sinterblock (>50 cm dick) vorgenommen, welcher bei teilweise Abtragung der Winterholzhöhle freigelegt wurde (existierende Gangbereiche in rot, Fundstelle in südwestlicher Verlängerung im jetzigen Steinbruchbereich). Abbildung aus SCHÄFER (2017).

Bei mehreren Ortsbegehungen im Umfeld der Abbruchwand des lokalen Steinbruchs sowie aus der Winterholzhöhle wurden mehrere Sinterstücke geborgen bzw. mittels Kernbohrungen entnommen (Abb. 2). Es handelt sich sowohl in Größe als auch Alter und Struktur um sehr unterschiedliche Proben (Abb. 3). Das größte Probenstück stellt eine ca. 50 cm lange Kernbohrung aus einem Sinterstück dar, welches aus dem ehemaligen Höhlenbereich der Winterholzhöhle stammt. Durch den Steinbruchvortrieb wurde dieser jedoch teilweise abgetragen. Die Sinterstücke konnten vorher gesichert werden und sind z.T. Ausstellungsstücke im Besucherzentrum der Eberstadter Tropfsteinhöhle. Eine kleine Versinterung (< 1cm dick, KÄ-3) auf einem Versturz im Bereich des Domizils in der Winterholzhöhle wurde zum Vergleich entnommen sowie zwei Uhrgläser zur Untersuchung der heutigen Karbonatausfällung ausgebracht. Die Uhrgläser wurden 2017 in der Winterholzhöhle im Eingangsbereich der Verteilerhalle sowie im Domizil für je ca. 4 Monate ausgelegt

und zeigten in beiden Fällen deutliche Karbonatausfällungen. Eine weitere Sinterprobe (ETH-2) wurde im Bereich zwischen Winterholzhöhle und Eberstadter Tropfsteinhöhle entnommen (Abb.2). Dieser Bereich liegt in der Nähe der Versteckten Höhle und ist komplett versintert. Das Fundstück weist eine ausgeprägte Laminierung auf und ist etwa 10 cm groß (Abb. 3).

2 Klimatische Beschreibung und Höhlenmonitoring

Das Eberstadter Höhlensystem befindet sich im Odenwald auf einer Höhe von ca. 300 – 340 m über NN und kann nach KÖPPEN-GEIGER zur Klimazone Cfb zugeordnet werden (SCHÄFER 2017). Dies entspricht einem warm-gemäßigten Klima mit immerfeuchten Bedingungen. Die Jahresmitteltemperatur der Wetterstation des Deutschen Wetterdienstes DWD in Buchen (auf 340 m NN, 3-4 km vom Höhlensystem) liegt bei $9,3 \pm 0,7$ °C für die Periode 2005 - 2020 und bei $8,8 \pm 0,7$ °C für

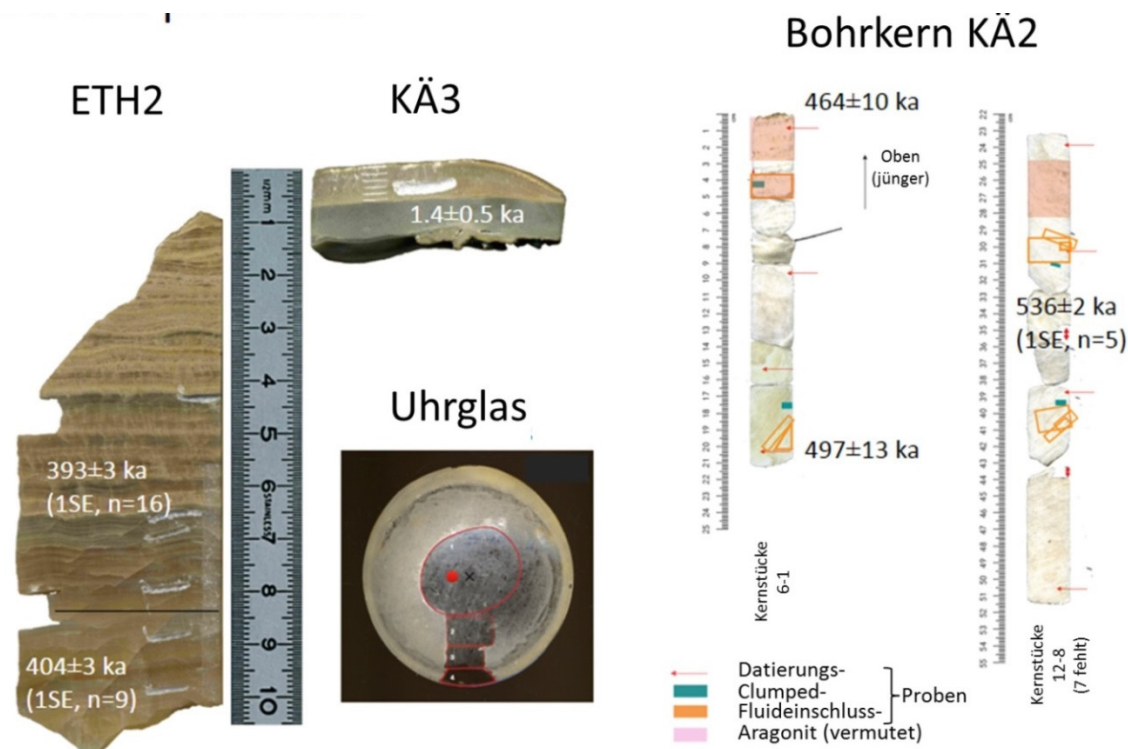


Abb. 3: Untersuchte Proben aus der Winterholzhöhle (Uhrglas, KÄ-3 und Bohrkerne KÄ-2) und aus einem Gang aus der Nähe zur Versteckten Höhle (ETH-2).

die Periode 1981-2010. Diese beiden Mittelwerte spiegeln allerdings bereits die deutliche Temperaturzunahme in den letzten Jahrzehnten wieder, denn die Vergleichsperiode 1961-1980 zeigt nur eine Mitteltemperatur von $8,1 \pm 0,6$ °C und liegt im Bereich der Mittelwerte von 1880-1980. Minimal und Maximalwerte der mittleren Jahrestemperaturen lagen von 1880 bis 1980 bei $6,4$ - $9,1$ °C; dagegen von 1981-2010 bei $7,2$ - $10,1$ °C. Der Niederschlag blieb in den Referenzperioden 1961-1980 und 1981-2010 gleich und liegt bei 790 ± 160 bzw. 790 ± 140 mm pro Jahr. Auch von 2005 bis 2020 liegt dieser Wert mit 750 ± 107 mm pro Jahr nur minimal darunter.

Die Temperatur innerhalb der Winterholzhöhle wurde an mehreren Stellen (Domizil, Verteilerhalle, Westgang, Gangende hinter Domizil) und während mehrerer Befahrungen 2016 und 2017 gemessen. Der Mittelwert von $10,2 \pm 0,2$ °C ($n=10$, Tabelle 1) liegt deutlich über der Jahresmitteltemperatur der Wetterstation. Dies könnte entweder auf eine systematische Verzerrung durch die Befahrungen im Juni und Oktober oder auf einen Einfluss der geringen Vegetation oberhalb der Höhle hindeuten.

Oberhalb der Höhle befinden sich landwirtschaftlich genutzte Flächen sowie Wiesen. Dadurch ist eine direkte solare Aufheizung der Bodenschichten möglich, was zu einer Bodentemperatur oberhalb der mittleren Jahreslufttemperatur führen kann. Im Gegensatz dazu liegen die Temperaturen von Böden und darunterliegenden Höhlen in bewaldeten Gebieten um bis zu 2°C unterhalb derer von direkt sonnenbeschienenen Böden (DOMINGUEZ-VILLAR et al. 2013). Die bisherige Datenbasis lässt bislang noch keine endgültige Aussage zu.

Zum besseren Verständnis der geochemischen und isotopischen Parameter des Höhlensystems wurden an ausgewählten Stellen (Verteilerhalle, Domizil, Westgang und Gangende hinter Domizil) Wasserproben an Tropfstellen, sowie aus vorhandenen kleinen Wasserbecken (pools) genommen. Die Leitfähigkeit der gemessenen Wässer ($n=7$) wies generell Werte mit einem Mittel von ~ 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf, was in etwa normalem karbonatischem Grund- und Oberflächenwasser entspricht (Tabelle 1). Die Messung der Wasserisotope ergab $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte von $-8,9 \pm 0,2$ ‰ bzw. $-61,5 \pm 1,4$ ‰ (jeweils VSMOW), welche

exakt auf der globalen meteorischen Wasserlinie (CRAIG 1961) liegen. Die Werte überlappen auch mit den Isotopiemessungen einer Grundwasserstudie, die unter anderem Grundwasser aus dem Odenwald untersucht hat (FRIEDRICH 2007). Dabei wurden $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte zwischen -8,3 und -9,0 ‰ bzw. zwischen -57 und -62 ‰ gemessen. Der Mittelwert der Grundwasserproben lag bei FRIEDRICH (2007) bei $-8,6 \pm 0,3$ ‰ für $\delta^{18}\text{O}$ und $-59,3 \pm 2,8$ ‰ für δD , was jeweils innerhalb der

Unsicherheiten mit dem Tropfwasser aus dem Höhlensystem überlappt. Entsprechend der gemessenen Tropfraten liegen die pH-Werte bei hoher Tropfrate am niedrigsten bei 7,7-7,8 (60-120 Tropfen/min) und steigen auf bis zu 8,1 bei niedriger Tropfrate (7 Tropfen/min). Die gemessene Alkalinität liegt bei 2,9-6,9 mmol/L (Mittelwert $4,5 \pm 1,2$ mmol/L), was der eines durchschnittlichen karbonathaltigen Wassers entspricht (z.B. DREYBRODT et al. 1992).

Tabelle 1: Monitoringdaten aus der Winterholzhöhle. #möglicher Ausreißer *Messung von Wasser aus einem Höhlenteich. Die Tropfstelle im Domizil liegt auf einem Versturz in Nähe des Höhlenteichs. Zum Vergleich: Grundwasseranalysen von FRIEDRICH (2007) aus dem Bundsandstein und kristallinen Teil des Odenwalds ergaben Leitfähigkeiten von <100 bis 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Für die Muschelkalkregionen in Baden-Württemberg wurden Leitfähigkeiten von 562-733 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bestimmt (LGRB 2009).

Ort	Datum	Temperatur (°C)	Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Tropfrate (1/min)	Wasserisotopie (δD , $\delta^{18}\text{O}$) in ‰
Eingang (20-30m)	Juni 2016	10,2	594	-	-61,0/-8,6*
Eingang (20-30m)	Okt 2017	10,5	688	-	-60,4/-8,9
Verteilerhalle Eingang	Juni 2016	10,1	629	74	-60,7/-9,0
Verteilerhalle Eingang	Juni 2017	10,2	1560#	60	-60,1/-8,7
Verteilerhalle Eingang	Okt 2017	10,3	678	88	-60,5/-8,7
Verteilerhalle Teich	Juni 2016	-	-	-	-60,2/-8,5*
Westgang	Okt 2017	10,3	-	10	-61,5/-9,1
Domizil	Juni 2016	-	-	25	-64,0/-9,2
Domizil	Juni 2017	10,1	350*	-	-63,0/-9,1
Domizil	Okt 2017	10,0	450*	18	-63,1/-9,1
Gangende hinter Domizil	Juni 2017	10,4	-	1	-62,3/-9,0
Gangende hinter Domizil	Okt 2017	10,4	-	0.1	-

Die während einer Befahrung im Jahre 2016 entnommenen Höhlenwasserproben wurden hinsichtlich ihrer Anionen- und Kationenkonzentration am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg gemessen und der Kalziumsättigungsindex bestimmt (Tabelle 2). Dominante Kationen sind erfahrungsgemäß Ca^{2+} und Mg^{2+} mit 55-106 mg/L bzw. 18-27 mg/L. Die erhöhte Mg-Konzentration ergibt sich durch

Beiträge aus den Dolomitschichten des Muschelkalks und führt zu relativ hohen Mg/Ca-Verhältnissen von $0,29 \pm 0,07$. Sr-Konzentrationen von 0,2-4,6 mg/L lassen sich durch Beiträge aus der Auflösung von Kalk im überlagernden Karst erklären. Sulfatkonzentrationen von 13-103 mg/L lassen sich wahrscheinlich auf Beiträge von Gips und Anhydrit aus der ursprünglich überlagernden, aber jetzt weitgehend abgetra-

genen Heilbronn-Formation des Mittleren Muschelkalks zurückführen. Nitratkonzentration von 8,7-20,4 mg/L spiegeln zumindest z.T. die landwirtschaftliche Nutzung oberhalb der Höhle wieder. Die Sättigungsindizes (SI) für Kalzit liegen bei 0,3-0,7. Bekanntermaßen muss eine gewisse Übersättigung erreicht werden bis eine Ausfällung einsetzt (VAN DRIESSCHE et al.

2017). Tatsächlich war bei der Tropfstelle mit dem niedrigsten SI von 0,3 keine Ausfällung sichtbar, wohingegen bei 0,6-0,8 z.T. stärkere Versinterungen beobachtet wurden. Aufgrund der hohen Tropfrate war auf dem Uhrglas der Verteilerhalle nur am Rand eine Versinterung sichtbar, wohingegen im Domizil das komplette Uhrglas mit einer Kalzitschicht überzogen war.

Tabelle 2: Geochemische Daten der untersuchten Tropfwässer und Wasserproben aus Höhlenteichen. Aus der Winterholzhöhle. Datum der Beprobung: 18.6.2016. Zum Vergleich sind Daten aus der Bunkerhöhle aus dem Sauerland angegeben (RIEHELMANN 2011).

Probenlokalität	pH Wert	Alkalinität (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Sr ²⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	Mg/Ca	SI Kalzit
10 m von Eingang	8,15	220	75,6	26,7	2,90	0,76	87	7,0	3,20	0,353	0,64
20 m von Eingang	7,66	256	83,9	25,9	3,10	0,73	103	21,4	2,62	0,309	0,26
45 m von Eingang	8,03	207	72,6	18,8	3,19	4,59	61	19,1	2,73	0,259	0,50
50 m von Eingang	8,14	177	54,7	22,7	3,15	1,07	59	20,4	2,57	0,415	0,43
Eingang Verteilerhalle	7,88	421	106	24,2	2,64	0,92	33	12,3	4,11	0,228	0,80
Eingang Domizil	-	268	63	18,7	2,57	0,19	13	8,7	3,38	0,297	-
Verteilerhalle Höhlenteich	7,93	299	81,8	18,9	2,75	0,40	19	14,9	4,16	0,231	0,62
Vergleich: Bunkerhöhle (Sauerland)	7,78-8,04	138-229	67-93	1,6-4,5	5,5-7,3	0,06-0,11	28-69	0,9-19,7	12,8-17,0	0,02-0,06	0,30-0,66

3 Methoden der Sinteruntersuchung

3.1 Datierung

Für alle Sinterproben wurde mittels der Th/U-Ungleichgewichtsmethode Alter verschiedener Wachstumsbereiche bestimmt (SCHÄFER 2017; BOBROWSKI 2017; STRAUB 2019). Grundlage der Methode ist, dass während der Karbonatausfällung Uran aus dem Tropfwasser in das Karbonatgitter eingebaut wird. Idealerweise wird nur das ²³⁰Th, das aus dem Zerfall des Urans im Laufe der Zeit durch den radioaktiven Zerfall entsteht, im Sinter angereichert und schließlich gemessen. Auf detritisches Th im Karbonat (nicht aus dem Uranzerfall) muss korrigiert werden.

Für die Datierung wurden feine, wenige mm-mächtige Probenstücke entlang der

Wachstumsschichten mittels einer Diamantdrahtsäge entnommen (jeweils ca. 100 mg) und anschließend säulenchromatographisch für die massenspektrometrische Analyse aufgeschlossen (WEFING et al. 2017). Die Messung wurde an einem Plasma-Multikollektor-Massenspektrometer der Universität Heidelberg durchgeführt (MC-ICPMS, Neptune, ThermoScientific). Die Th/U-Alter wurden bzgl. des detritischen Beitrags von Th korrigiert (Vorgehen nach WARKEN et al. 2018).

3.2 Isotopenanalysen

Die Pulverproben zur Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Sinterproben wurden mittels eines automatischen Bohrsystems (Merchantek Microdrill) genommen. Die Pulverproben von 50-100 μg wurden durch Säurereaktion mit Phosphorsäure bei 72°C

in einer Gasbench II in CO₂ überführt und mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS, Delta V Advantage von ThermoScientific) am Karlsruher Institut für Technologie analysiert. Richtigkeit und Genauigkeit der Messungen wurden regelmäßig durch Laborstandards sowie internationale Vergleichsstandards und Replikatmessungen geprüft.

Clumped Isotopes wurden am Institut für Umweltphysik (Universität Heidelberg) bestimmt. Dazu wurden mit einem Handbohrer (Dremel) Proben von ca. 15-20 mg entnommen. Aliquote des Pulvers (2-4 mg) wurden einzeln bei 90°C mit Phosphorsäure behandelt und dadurch das Karbonat als CO₂ ausgetrieben und danach kryogen bzw. gaschromatographisch gereinigt. Anschließend wurde das Gas mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS, MAT 253+ von ThermoScientific) analysiert und im Vergleich mit Gas- und Karbonatstandards der Clumped Isotopes Δ_{47} -Wert bestimmt (für Details: WEISE & KLUGE 2020).

3.3. Fluideinschlüsse

δD - und $\delta^{18}O$ -Isotopenverhältnisse der Fluideinschlüsse wurden absorptionsspektroskopisch bestimmt (CRDS 2130-i von Picarro). Dazu wurden kleine kompakte Probenstücke mit einem Gesamtgewicht von 0,3-0,5 g an ausgewählten Positionen der Proben ETH-2 und KÄ-2 entnommen. Diese wurde in einem speziellen Aufbau hydraulisch zerkleinert und durch Heizen das darin enthaltene Wasser in Wasserdampf überführt und direkt analysiert. Die Kalibration der Wassermenge erfolgte über wassergefüllte Glaskapillaren und Injektion kleiner Wassermengen. Die Isotopie wurde über einem systematisch bestimmten Wasserdampfhintergrund mit bekannten Isotopiewerten kalibriert. Details der Messmethodik und Kalibration werden in NEHME et al. (2020) und der Dissertation von WEIßBACH (2020) dargelegt.

3.4. Elementprofile

Ein hochaufgelöstes Elementprofil des Sinters ETH-2 wurde am Institut für Geowissenschaften der Universität Mainz

gemessen. Dazu wurde mit einem Laser Material entlang der Wachstumsachse abgetragen und die Probenpartikel anschließend mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICPMS; engl.: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) gemessen. Die Messungen wurden auf Kalzium normiert und mit den NIST Standard 610 und 612 kalibriert.

4 Ergebnisse

4.1 Altersverteilung der untersuchten Sinterproben

Aktive Sinterbildung wurde mittels Th/U-Datierung (Tabelle 2) in drei ausgewählten Zeitperioden festgestellt: spätes Holozän, MIS (**M**arine **I**sotopen-**S**tufe) 11 (um 393±3 und 404±3 ka) und MIS 13 (464±10, 494±2 und 536±2 ka). Dabei handelt es sich in allen Fällen um interglaziale Warmphasen des Pleistozäns (Abb. 4).

Aufgrund des relativ hohen Alters und der eher niedrigen Urankonzentrationen sind die Altersunsicherheiten einer Einzelmessung (2σ) bei Beprobungen von ETH-2 und KÄ-2 bzgl. des Absolutwerts recht hoch und liegen im Bereich von ca. ±10 ka bei ETH-2 und ca. ±14 ka bei KÄ-2. Die relativen Unsicherheiten der Einzelmessungen liegen bei etwa 2.5 %. Entlang der Wachstumsachse lassen sich v.a. Bereiche mit klaren Sprüngen im Alter unterscheiden. ETH-2 lässt sich in zwei Bereiche mit statistisch unterscheidbaren Altern einteilen, KÄ-3 in drei Bereiche. Für diese Bereiche ist das Alter im Folgenden mit dem Mittelwert aller Datierungen innerhalb der Bereiche und des mittleren Fehlers (1 SE) dieser Datierungen angegeben. Bei Einzelmessungen wird die Unsicherheit mit der zweifachen Standardabweichung (2σ) angegeben.

4.2. Isotopensignale und rekonstruierte Temperaturen

Die $\delta^{18}O$ -Werte weisen bzgl. der Mittelwerte der über die Datierung definierten Wachstumsperioden nur geringere Variationen auf (Abb. 5A). Die Proben von KÄ-2 um 464 und 536 ka sind hierbei etwas positiver, ca. 1-2‰ relativ zum rezenten Uhrglas und dem spätholozänen KÄ-3 ($\delta^{13}C = -12,2$ ‰;

Tabelle 3: Ergebnisse der Th/U-Altersdatierungen.

Probe	Tiefe (cm)	Analyse ID	²³⁸ U (ng/g)	²³² Th (ng/g)	(²³⁰ Th/ ²³⁸ U) Akt.Verh.	(²³⁰ Th/ ²³² Th) Akt.Verh.	δ ²³⁴ U _{initial} (‰)	Alter unkorrig. (ka)	Alter korrig. (ka)
KÄ-3	0,5	7796	208,007±0,018	11,507±0,073	0,0370±0,0072	2,028±0,029	795,5±6,1	2,287±0,028	1,39±0,45
KÄ-2	0,9	10060	439,679±0,027	1,2075±0,0020	1,7654±0,0039	1967,4±5,4	2114±62	464±11	464±10
KÄ-2	9,7	10061	504,921±0,028	0,37877±0,00065	1,7686±0,0033	7263±18	2258±71	491±11	491±11
KÄ-2	15,4	10062	399,866±0,044	5,3655±0,0098	1,6437±0,0032	377,2±1,0	1913±69	494±12	494±13
KÄ-2	20,4	10063	434,17±0,14	0,25736±0,00061	1,6192±0,0032	8375±26	1855±68	497±14	497±13
Mittelwert KÄ2-Mitte	9,7-23,5								494±2 (1SE, n=4)
KÄ-2	23,5	10064	447,720±0,030	0,23360±0,00032	1,6513±0,0030	9705±22	2172±107	541±14	541±18
KÄ-2	29,9	10065	503,945±0,030	0,22742±0,00039	1,6675±0,0027	11335±27	2198±89	536±14	536±14
KÄ-2	34,5	10066	506,344±0,026	0,6081±0,0010	1,6969±0,0030	4347±11	2242±86	527±15	527±14
KÄ-2	38,4	10067	519,614±0,033	0,56014±0,00085	1,6866±0,0030	4802±11	2271±104	538±15	538±16
KÄ-2	50,5	10068	537,397±0,033	1,9646±0,0029	1,5571±0,0031	1303,4±3,2	1847±92	538±19	538±18
Mittelwert KÄ-2 unten	29,9-50,5								536±2 (1SE, n=5)
ETH-2	1	7973	427,956±0,034	6,376±0,012	1,2403±0,0029	253,76±0,74	609±16	384,8±8,4	384,5±8,6
ETH-2	1,5	7974	396,672±0,027	16,268±0,046	1,2404±0,0038	92,06±0,37	625±22	401+11-10	400±12
ETH-2	2,5	7975	417,184±0,026	14,006±0,027	1,2619±0,0032	114,19±0,35	668±19	394,4+8,9-8,3	393,8±9,8
ETH-2	3,3	7976	483,636±0,030	3,6746±0,0079	1,2169±0,0030	486,2±1,6	565±17	400,0+11,0-9,8	400±10
ETH-2	3,35	8350	440,604±0,030	26,203±0,084	1,2189±0,0052	62,60±0,34	556±20	384±14	383±12
ETH-2	4,6	7977	374,814±0,036	16,772±0,035	1,2759±0,0033	86,58±0,27	687±20	377,7+8,4-7,8	376,9±9,5
ETH-2	5,35	7978	435,386±0,034	7,738±0,016	1,3123±0,0035	224,28±0,74	776±20	389,0±8,4	388,7±8,9
ETH-2	6,05	7979	468,928±0,034	3,3180±0,0091	1,2839±0,0033	551,0±2,1	721±21	399,6+10,0-9,0	399,4±9,7
ETH-2	6,8	7980	508,896±0,038	4,0881±0,0085	1,3022±0,0026	492,8±1,4	762±16	398,6±7,0	398,5±7,3
ETH-2	7,55	8445	485,614±0,034	2,4742±0,0087	1,3383±0,0048	799,0±4,0	845±26	399±12	399±11
ETH-2	7,7	7981	542,348±0,029	1,7530±0,0038	1,3144±0,0036	1237,7±4,4	803±24	409+11-10	409±11
ETH-2	7,85	8446	546,106±0,043	3,2561±0,0090	1,3202±0,0037	674,4±2,6	791±21	389,5±8,9	389,4±9,1
ETH-2	7,95	8354	547,939±0,034	0,6608±0,0021	1,3238±0,0049	3361±16	786±22	377±10	377,0±9,9
ETH-2	8,15	8447	561,379±0,040	0,9310±0,0024	1,3359±0,0037	2447,8±9,2	840±20	399,3±8,7	399,3±8,3
ETH-2	8,2	8355	472,439±0,032	1,5467±0,0050	1,3446±0,0034	1254,6±5,7	840±20	383,2±9,6	383,2±8,3
ETH2	8,45	8448	507,834±0,035	1,5911±0,0038	1,3446±0,0034	1302,5±4,5	871±24	406,4±9,4	406,4±9,6
Mittelwert ETH-2 oben	1-8,45								393±3 (1SE, n=16)
ETH-2	8,45	8356	365,995±0,025	1,0093±0,0027	1,4127±0,0045	1563,5±6,5	1002±28	389,9±9,5	389,8±9,9
ETH-2	8,7	8357	358,240±0,018	0,6774±0,0016	1,4205±0,0033	2296,6±7,7	1037±24	399,3±8,8	399,3±7,9
ETH-2	8,75	8449	391,003±0,027	1,5666±0,0042	1,4054±0,0041	1065,5±4,2	1008±26	403,3±8,7	403,2±9,1
ETH-2	9,05	8450	366,126±0,029	0,9815±0,0036	1,4268±0,0051	1617,2±8,2	1049±34	398±11	398±12
ETH-2	9,3	8163	368,97±0,19	0,6127±0,0013	1,4267±0,0037	2608,3±8,6	1095±34	422±11	421±11
ETH-2	9,35	8451	356,122±0,024	3,727±0,010	1,4315±0,0039	417,5±1,6	1055±28	395,5±8,6	395,4±9,3

ETH-2	9,65	8452	362,479±0,024	2,6269±0,0079	1,4445±0,0047	609,0±2,7	1092±29	400±11	399,4±9,1
ETH-2	9,95	8453	381,563±0,031	0,5693±0,0014	1,3918±0,0040	2846±11	989±32	410±11	410±11
ETH-2	10,25	8454	458,93±0,30	0,5077±0,0013	1,4037±0,0040	3871±15	1027±32	415±11	415±11
Mittelwert ETH-2 unten	8,45- 10,25								404±3 (1SE, n=9)

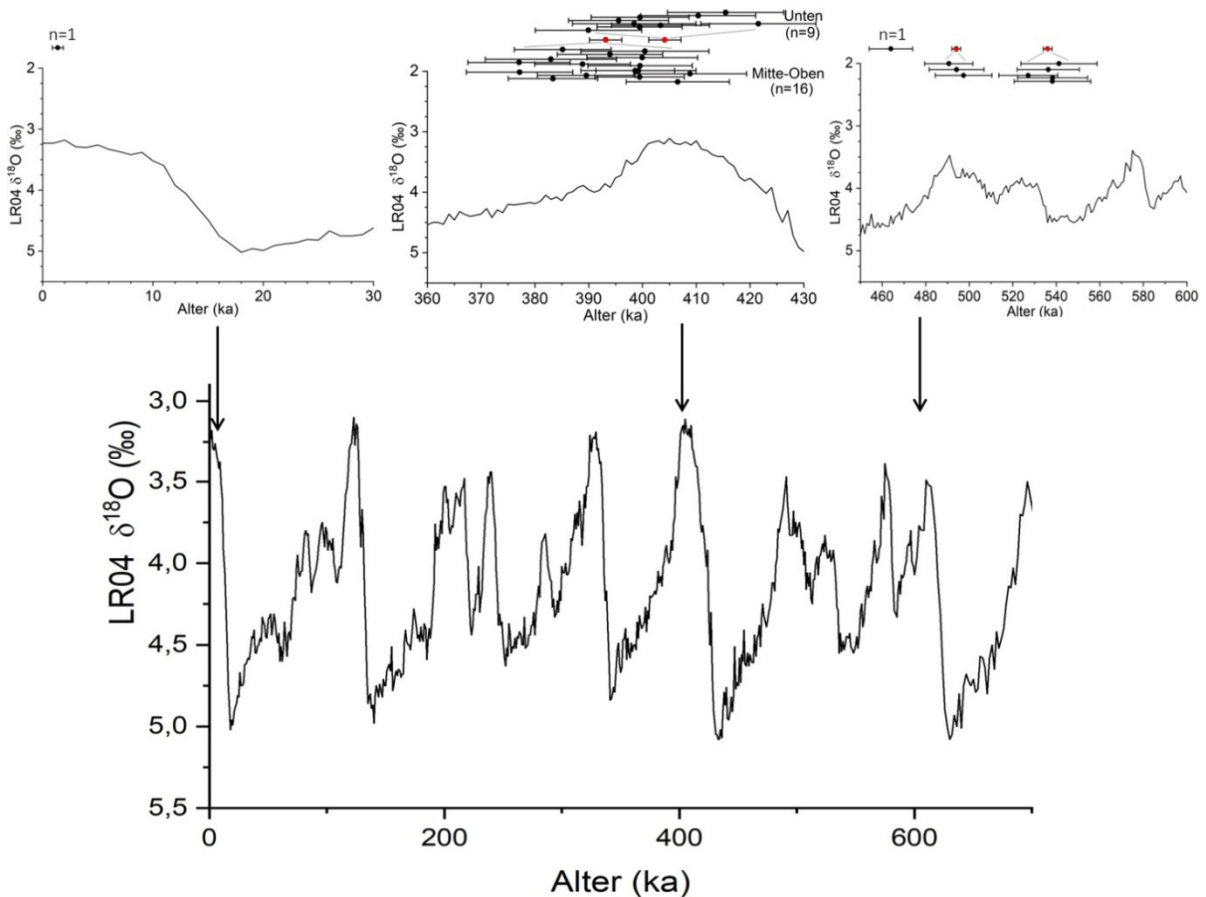


Abb. 4: Datierete Perioden des Sinterwachstums im Eberstadter Höhlensystem (mit Pfeilen markierte Bereiche). Im oberen Rand sind die Th/U-Alter mit Unsicherheiten angegeben. n gibt die Anzahl der Datierungen innerhalb eines Wachstumsbereichs an. Die Unsicherheiten beziehen sich bei mehr als zwei Analysen auf den mittleren Fehler des Mittelwerts (1SE). Die Alterswerte für $n > 2$ (rote Punkte) entsprechen den Mittelwerten aller Datierungen im Wachstumsintervall der Sinterstücke, die sich im Alter nicht signifikant unterscheiden. Die Einzelwerte sind in Tabelle 3 angegeben sowie oberhalb und unterhalb der Mittelwerte in der Abbildung dargestellt. Im Hintergrund zeigt die gemittelte $\delta^{18}\text{O}$ Kurve benthischer mariner Foraminiferen die globale klimatische Entwicklung an (nach LISIECKI & RAYMO 2005). Eiszeiten haben positivere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte.

$\delta^{18}\text{O} = -7,9 \text{ ‰}$). Ähnlich sieht es bzgl. $\delta^{13}\text{C}$ aus (Abb. 5B). Eine Ausnahme stellen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ETH-2 um 404 ka dar. In diesem Zeitraum werden bis zu 6 ‰ positivere Werte mit Maxima um ca. -6 ‰ erreicht.

Die Wasser $\delta^{18}\text{O}$ -Werte streuen in den untersuchten Wachstumsphasen um die mo-

deren Tropfwasserwerte von $-8,9 \pm 0,2 \text{ ‰}$ (Abb. 5C). Die negativsten Wasser $\delta^{18}\text{O}$ Werte ergaben sich um 393 ka, die positivsten um 464 ka. Wenn man von möglichen Nichtgleichgewichtseffekten absieht, sind die positiveren Wasser $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit einem wärmeren Klima verbunden. Heute besteht ein positiver Zusammenhang des mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Werts des jährlichen Nieder-

schlags mit der mittleren Jahrestemperatur (ROZANSKI et al. 1992). In den mittleren und hohen Breitengraden beträgt dieser etwa 0,6 ‰ pro °C. Zu beachten ist allerdings, dass weitere Effekte über lange Zeiträume

eingehen, wie z.B. Verschiebungen der atmosphärischen Zirkulationsmuster und Änderungen in der Quellenisotopie (positivere Isotopie des Meeres während einer Eiszeit).

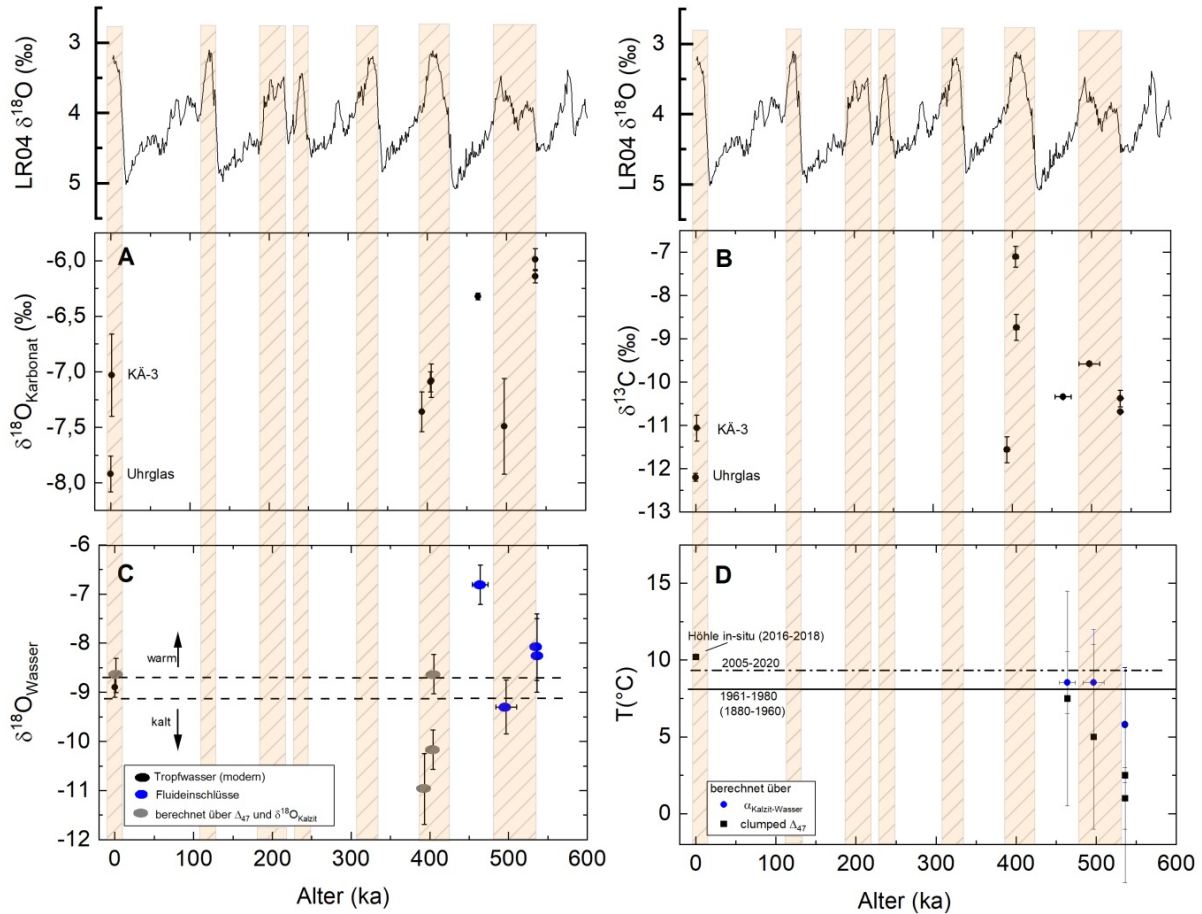


Abb. 5: Karbonat $\delta^{18}\text{O}$ (A) und $\delta^{13}\text{C}$ (B) Werte während der Sinterwachstumsphasen. Die angegebenen Werte entsprechen dem Mittelwert der jeweiligen Wachstumsphasen. KÄ-3 und das Uhrglas geben den spätholozänen bzw. modernen Vergleichswert an. C) Tropfwasser- $\delta^{18}\text{O}$ Werte, welche über Fluideinschlussanalysen (KÄ-2, blau) und Berechnungen über Clumped Isotopes (ETH-2 und KÄ-3, grau) für die Sinterproben und mittels direkter Messungen an Tropfwässern (schwarz) in der Höhle bestimmt wurden. Die gestrichelten Linien grenzen den Schwankungsbereich (1 σ) der Wasserisotopiemessungen in der Höhle ein. Wärmere Jahresmitteltemperaturen gehen i.a. mit positiverem Niederschlags- $\delta^{18}\text{O}$ einher. D) Wachstumstemperaturen ausgewählter Probenstücke von KÄ-2 im Vergleich zur heutigen Höhlentemperatur (blau: berechnet über die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen Karbonat und Wasser, schwarz: über Clumped Isotopes). Wärmere klimatische Phasen sind orange schraffiert.

Über Clumped Isotopes konnten Temperaturen für die Probenstücke von KÄ-2 direkt rekonstruiert werden (Abb. 5D). Dabei wurde die Kalibrierung von KLUGE et al. (2015) für Karbonate verwendet. Berechnungen über die Sauerstofffraktionierung zwischen Fluid und Karbonat ergab in diesen Fällen konsistente Ergebnisse und eine Übereinstimmung der Temperaturen innerhalb der Unsicherheiten (STRAUB

2019). Für die Sauerstofffraktionierung zwischen Kalzit und Wasser bzw. Aragonit und Wasser wurden die Faktoren nach TREMAINE et al. (2011) und DETTMANN et al. (1999) verwendet. Die Temperaturen der Wachstumsphasen von KÄ-2 (mit Ausnahme um 536 ka) liegen im Bereich der aktuellen Temperaturen. Die Unsicherheiten um 464 und 497 ka schließen dort geringfügig wärmere Temperaturen nicht aus.

4.3. Sinter ETH-2: hochaufgelöste Detailstudien zu MIS 11

Die Datierungsunsicherheiten erlauben innerhalb der einzelnen Wachstumsphasen nicht, eine Th/U-basierte Chronologie zu erstellen. Deshalb wurde beispielhaft an der Sinterprobe ETH-2 der zeitliche Verlauf der Klima-Proxysignale gegen die Tiefe untersucht (Abb. 6). Scheinbar gibt es auch während der Warmphase MIS 11 deutliche klimatische Schwankungen, welche sich in

allen dargestellten Proxies ausdrücken. Dies wird z.B. an den periodischen Variationen im Mg/Ca-Verhältnis sichtbar. Das Mg/Ca-Verhältnis in Stalagmiten wird dabei i.a. als Indikator für feuchtes vs. trockenes Klima verwendet (z.B. FAIRCHILD & TREBLE 2009). Die langfristig höchsten Mg/Ca-Verhältnisse (Indikator für trockenere Bedingungen) passen dabei zu den positivsten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und erhöhter Kinetik (Δ_{47}).

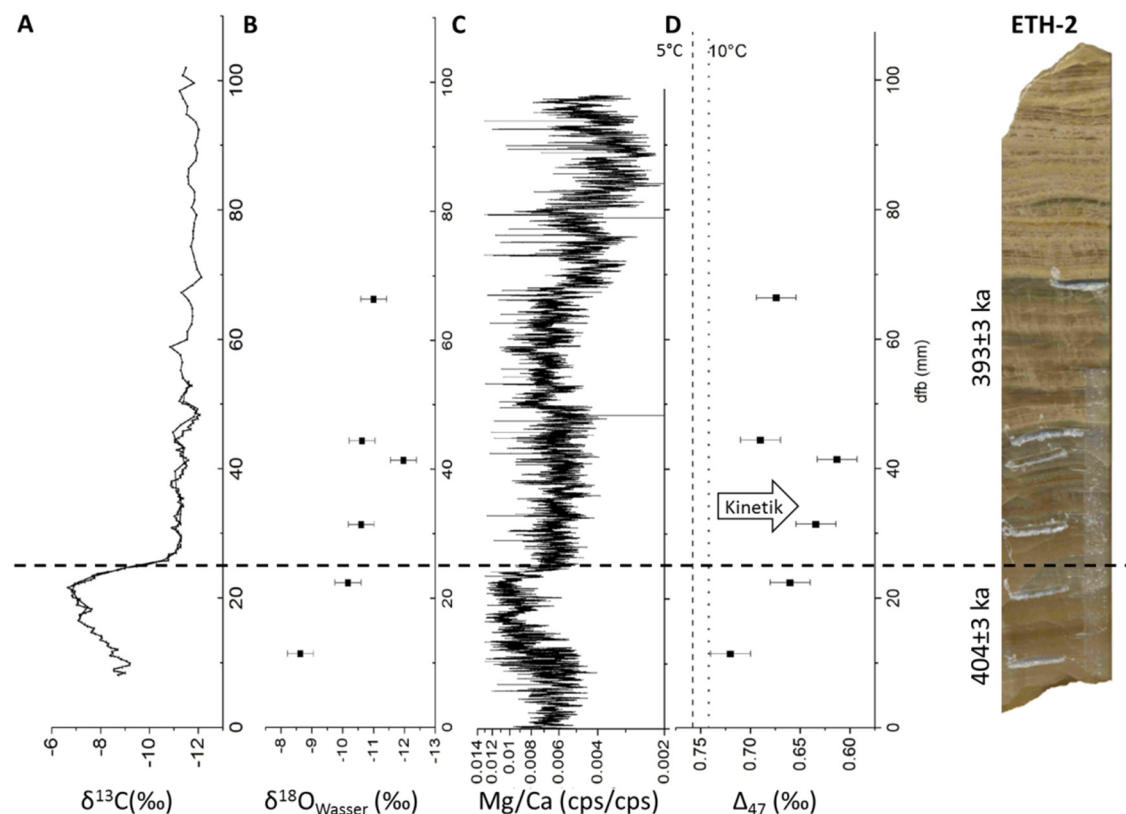


Abb. 6: Hochaufgelöstes Kalzit-Kohlenstoffisotopen- (A), Sauerstoffisotopen- (B) und Laser-Ablation-ICPMS- Mg/Ca (C) Profil entlang des Sinterstücks ETH-2. An ausgewählten Stellen (Bohrungen im ETH-2 Profil rechts) wurden exemplarisch Clumped Isotope Messungen durchgeführt (D). In den meisten Fällen weichen die damit berechneten Temperaturen klar von der heutigen Höhlentemperatur ab und deuten einen variablen Einfluss der Kinetik auf die Isotopenwerte an. Eine Abweichung von 0,03 ‰ in Δ_{47} entspricht einer Änderung von 10 °C. Die auf Kinetik korrigierten Karbonat- $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wurden zur Bestimmung der ursprünglichen Tropfwasserisotopie verwendet (B). Die rechts angegebenen Alter entsprechen dem Mittelwert aller Th/U Datierungen im Wachstumsbereich oberhalb bzw. unterhalb der gestrichelten Linie. Die Altersunsicherheit ist als mittlerer Fehler des Mittelwerts (1SE) angegeben und berücksichtigt 14 bzw. 11 Datenpunkte.

Eine mikroskopische Detailbetrachtung an Dünnschliff ermöglicht einen Blick auf die feine Laminierung des Sinterstücks (Abb.7). Entlang der Wachstumsrichtung finden sich immer wieder unterschiedlich stark ausgeprägte, bräunliche Schichten. Beispielhaft wurden die untersten Sinterbereiche genauer in Augenschein genommen.

Dort zeigt sich interessanterweise eine ähnliche Anzahl von optischen Lagen wie Elementlagen. Prinzipiell wären diese Lagen zur Erstellung einer sekundären, relativen Chronologie geeignet, allerdings ist bislang nicht geklärt, ob es sich im Fall des ETH-2-Sinters um jährliche Lagen oder eine andere Periodizität handelt.

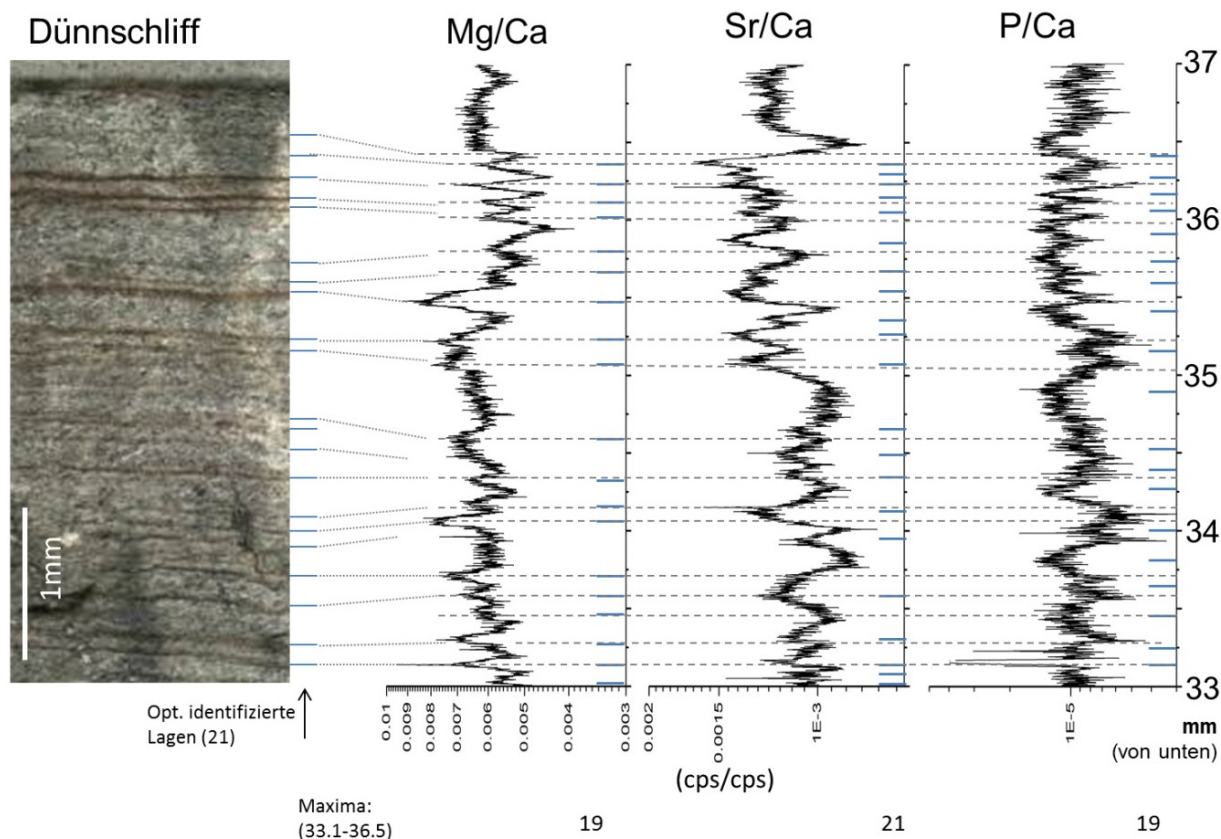


Abb. 7: Stark vergrößerter Ausschnitt aus einem Dünnschliff von ETH-2 (33-37 mm von unten). Bei genauer Betrachtung sind bräunliche Laminierungen mit unterschiedlich starker Ausprägung sichtbar. Die Anzahl der optisch identifizierten Lagen (blaue Striche) entspricht in etwa der Anzahl der Zyklen in den Elementprofilen (Maxima dort mit blauen Strichen am Rand markiert). Eine 1:1 Korrelation zwischen optischen und Elementlagen ist hier aufgrund des räumlichen Versatzes zwischen Dünnschliff und Laser-Ablation-ICPMS-Elementprofil nicht möglich (angedeutet mit gepunkteten Linien). Maxima der Sr/Ca und P/Ca Verhältnisse sind weitgehend antikorreliert. Maxima der Mg/Ca und Sr/Ca Verhältnisse sind korreliert, zeigen aber manchmal einen kleinen zeitlichen Versatz.

5 Diskussion

5.1. Phasen aktiver Sinterbildung, Höhlenentwicklung

Die in dieser Studie beprobte Winterholzhöhle hat sich unterhalb der Schaumkalkbank im Unteren Muschelkalk entwickelt (Abb. 8). Aufgrund der Nähe zur Oberfläche und zur grundwasserführenden Schicht existiert nur ein Höhlenlevel, entlang dessen die Höhle mit geringer Steigung entwässert. Generell fällt eine Verbreiterung des Höhlenprofils nach unten hin auf, wobei z.T. ein beachtlicher Teil mit Lehm verfüllt (Abb. 8 A) und Richtung Eberstadter Tropfsteinhöhle plombiert ist (HOYDEM 2007). Eine vertikale Vergrößerung der Höhle erfolgte z.T. durch Versturz (Abb. 8B und C), Sickerwasserkorrosion und Wasserfluss, insbeson-

dere entlang der vorherrschenden Störungszonen (Abb. 8D). Sinterformationen sind in der Winterholzhöhle nur in geringem Maße anzutreffen. Es sind Flowstones, Sinterfahnen und kleine Stalaktiten (Abb. 8E). Stalagmiten wurden keine vorgefunden, befinden sich aber möglicherweise unterhalb des Lehms oder des Versturzschutts.

Bei der Diskussion von Höhlengenesen und Karstentwicklung ist zu beachten, dass bislang nur eine sehr kleine Auswahl von Speleothemen aus dem Eberstadter Höhlensystem untersucht wurde und dementsprechend nur vorläufige und nicht zwingend repräsentative Aussagen getroffen werden können. Eine größer angelegte systematische Beprobung z.B. mittels Bohrkernentnahme könnte ein vollständigeres Bild liefern.



Abb. 8: Aufnahmen aus der Winterholzhöhle. **A)** teilweise lehmverfüllter Gang in Ausgangsnähe. Die unterste Schaumkalkbank der Jena-Formation bildet i.a. die Deckenbegrenzung. **B)** Vertikale Höhlenerweiterung durch Verstürze. Hinter dem Verstürzhügel in der Bildmitte sieht man das eigentliche Gangprofil mit der begrenzenden Schaumkalkbank. **C)** Sich nach unten erweiterndes Gangprofil. **D)** Deutlich störungsgebundene Entwicklung weiter Teile der Höhle. Der Hauptgang folgt einer wohldefinierten SW-NE Störung. **E)** Speläotheme finden sich vor allem am Wandbereich als Sinterfahnen und an der Decke als Makkaroni-Stalaktiten. Stalagmiten wurden keine vorgefunden. Bildaufnahmen von FLORIAN FREUNDT.

Die von uns untersuchten Proben lassen den Schluss zu, dass eine Speläothembildung zu Warmzeiten stattgefunden hat (Holozän, MIS 11, 13; Abb. 4). Dass keine Proben aus MIS 5, 7 und 9 gefunden wurden, mag der geringen Probenstatistik geschuldet sein. Das Nichtvorhandensein von Proben aus den kältesten Perioden kann der Beprobungsstatistik geschuldet sein oder ggf. mit Permafrost und der damit nicht vorhandenen Wasserinfiltration erklärt werden (z.B.. ŽÁK et al. 2012; RICHTER et al. 2017).

5.2. Vorläufige paläoklimatische Einordnung

Die bisher erhobenen Daten erlauben einen vorläufigen Einblick in die paläoklimatischen Entwicklungen des Odenwalds und des süddeutschen Raums. Während die Karbonat- $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der älteren Proben in der Nähe des holozänen und rezenten Kalzits liegen, streuen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deutlich stärker. Dies kann auf eine Änderung der Vegetation bzw. Variationen in der mikrobiellen Bodenaktivität und der dortigen CO_2 -Konzentration, aber auch auf die Niederschlagsintensität und der damit verbun-

denen Aufnahme von Boden-CO₂ im Infiltrationswasser hindeuten (z.B. FOHLMEISTER et al. 2020). Des Weiteren zeigen die Proben von ETH-2 (Wachstum v.a. während MIS 11) unterschiedlich starke Ungleichgewichtssignale (über den Δ_{47} Wert der seltenen CO₂ Isotopologe bestimmt, siehe KLUGE & AFFEK 2012), welche auf zumindest einen moderaten Beitrag der Kinetik zu Variationen bei $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ hinweisen (jenseits des klimatischen Signals).

Eine direkte Temperaturbestimmung mittels der seltenen Isotopologe des CO₂ und zusätzlich über die Sauerstofffraktionierung war bei den Proben des Bohrkerns KÄ-2 möglich (Wachstum um 464, 494 und 536 ka). Rekonstruierte Temperaturen zwischen ca. 3 und 8 °C liegen zwar unterhalb der heutigen Höhlentemperatur, überlappen aber mit der mittleren Jahrestemperatur von 1961-1980. Die heute erhöhte Höhlentemperatur kann über die direkte solare Heizung des exponierten Bodens und den rezenten Temperaturanstieg im Rahmen der globalen anthropogen angetriebenen Erwärmung erklärt werden. Eine rekonstruierte Höhlentemperatur von 8°C entspricht deshalb in etwa der heutigen Jahrestemperatur und dürfte, unter Annahme einer wahrscheinlich vollständigen Bewaldung, einem wärmeren Klimazustand als dem heutigen entsprechen. Höhlen in bewaldeten Gebieten können bis zu 2°C unterhalb der Höhlentemperatur eines waldfreien, direkt beschienenen Gebiets liegen (DOMINGUEZ-

VILLAR 2003). Die gemessene Wasserisotopie der Flüssigkeitseinschlüsse für diese Probe bestätigt diese Annahme mit einem $\delta^{18}\text{O}$ -Fluid-Wert von -6,7 bis -8,1 ‰, da diese Werte signifikant positiver sind als der heutige Monitoringwert (-8,9 ‰). Auch an dieser Lokalität im Odenwald gibt es nach den ersten Erkenntnissen der Altersdatierungen keine kontinuierliche Karbonatausfällung. Für Kaltzeiten kann man nach neuen Modellrechnungen und Rekonstruktionen der Oberflächentemperaturen von einer Temperaturabnahme in Mitteleuropa von bis zu 10°C ausgehen, so dass sich das Höhlensystem nahe der Dauerfrostgrenze und damit einer starken Abnahme der Infiltration und verarmter Bodenvegetation befand (TIERNEY et al. 2020). Diese dramatischen Veränderungen führen zu einer zumindest signifikanten Abnahme bzw. eines Stopps der Versinterung (z.B. RICHTER et al. 2020).

Dank

Wir bedanken uns für die Unterstützung durch die Stadt Buchen, insbesondere für die Höhlenbefahrungen mit Herrn UNANGST und Herrn MACKERT. Die Arbeitsgruppe von T. KLUGE wurde von der Heidelberger Graduiertenschule für Fundamentale Physik (HGSFP) gefördert (DFG GSC 129), das Clumped Isotope Massenspektrometer und das Fluideinschluss-Laserspektroskopiegerät über eine DFG Förderung (DFG INST 35/1270-1 und DFG KL2391/2-1).

Schriftenverzeichnis

- BECKER, A., PIEPJOHN, K., SCHRÖDER-RITZRAU, A. (2020): The Erdmannshöhle near Hasel, SW Germany: karst environment and cave evolution. – *Swiss J. Geosci.*, **113**:9. <https://doi.org/10.1186/s00015-020-00363-5>.
- BOBROWSKI, M. (2017): IRMS stable carbon and oxygen measurements of carbonates from a flowstone from the MIS-11. – MSc Arbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. – *Science* **133**: 1702–1703.
- DEININGER, M., UFRECHT, W., SPÖTL, C., NOWACZYK, N., JOCHUM, K. P. & SCHOLZ, D. (2019): A long, discontinuous speleothem record of Pleistocene hydroclimate variability in Central Europe. – *Geophys. Res. Abstracts*, 21, EGU2019-10269.
- DETTMAN, D.L., REISCHE, A.K & LOHMANN, K.C. (1999): Controls on the stable isotope composition of seasonal growth bands in aragonitic fresh-water bivalves (Unionidae). – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**: 1049-1057.

- DOMINGUEZ-VILLAR, D., FAIRCHILD, I.J., BAKER, A., CARRASCO, R.M., PEDRAZA, J. (2013): Reconstruction of cave air temperature based on surface atmosphere temperature and vegetation changes: Implications for speleothems palaeoclimate records. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, **369-370**, 158-168.
- DREYBRODT, W., BUHMANN, D., MICHAELIS, J. & USDOWSKI, E. (1992): Geochemically controlled calcite precipitation by CO₂ outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. – *Chem. Geol.*, **97**: 285-294.
- FAIRCHILD, I. J. & TREBLE, P. C. (2009): Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. – *Quaternary Science Reviews*, **28**: 449–468.
- FOHLMEISTER, J., VOARINTSOA, N.R.G., LECHLEITNER, F.A., BOYD, M., BRANDSTÄTTER, S., JACOBSEN, M.J. & OSTER, J.L. (2020): Main controls on the stable carbon isotope composition of speleothems. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **279**: 67-87.
- FRIEDRICH, R. (2007): Grundwassercharakterisierung mit Umwelttracern: Erkundung des Grundwassers der Odenwald-Region sowie Implementierung eines neuen Edelgas-Massenspektrometersystems. – Dissertation. Universität Heidelberg, 274 S.; Heidelberg.
- HOYDEM, A. (2007): Das Eberstadter Höhlensystem – eine präquartär angelegte Riesenhöhle. – *Laichinger Höhlenfreund*, **42**: 111-124; Laichingen
- KLUGE, T. & AFFEK, H.P. (2012): Quantifying kinetic fractionation in Bunker Cave speleothems using Δ_{47} . – *Quaternary Science Reviews*, **49**: 82-94.
- KLUGE, T., JOHN, C. M., JOURDAN, A.-L., DAVIS, S. & CRAWSHAW, J. (2015): Laboratory calibration of the calcium carbonate clumped isotope thermometer in the 25–250°C temperature range. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **157**: 213–227.
- LISIECKI, L. E. & RAYMO, M. E. (2005): A Pliocene-Pleistocene stack of 57 globally distributed benthic $\delta^{18}\text{O}$ records. – *Paleoceanography*, **20**(1).
- LGRB (Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau), (2009): Natürliche Geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten von Baden-Württemberg. – *LGRB Informationen*, **23**: 192. S.; Freiburg.
- NEHME, C., KLUGE, T., VERHEYDEN, S., NADER, F., CHARALAMBIDOU, I., WEISSBACH, T., GUCEL, S., CHENG, H., EDWARDS, R.L., SATTERFIELD, L., EICHE, E. & CLAEYS, PH. (2020): Speleothem record from Pentadactylos cave (Cyprus): new insights into climatic variations during MIS 6 and MIS 5 in the Eastern Mediterranean. – *Quat. Sci. Rev.*, **250**, 106663, <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2020.106663>.
- RAILSBACK, L. B., GIBBARD, P. L., HEAD, M. J., VOARINTSOA, N. R. G. & TOUCANNE, S. (2015): An optimized scheme of lettered marine isotope substages for the last 1.0 million years, and the climatostratigraphic nature of isotope stages and substages. – *Quaternary Science Reviews*, **111**: 94–106.
- 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; München.
- RICHTER, D.K., GEBELEIN, D., HARDER, M., HUBER, S., KLUGE, T., & NEUSER, R.D. (2017): ²³⁰Th/U-datierte Kryocalcitpartikel aus Höhlen der südlichen Frankenalb. – *Laichinger Höhlenfreund*, **52**: 3-12; Laichingen.
- RICHTER, D.K., NEUSER, R.D., KLUGE, T., FRANK, N., CONRAD, M. (2020): Mittelpleistozäne aragonitische Bodensinter in der Eingangshalle der Zoolithenhöhle (Fränkische Schweiz/Oberfranken). – *Natur und Mensch, Jahresmitteilungen* **2018/2019**:37-52.
- RIEHELMANN, D.F.C., SCHRÖDER-RITZRAU, A., SCHOLZ, D., FOHLMEISTER, J., SPÖTL, C., RICHTER, D.K., & MANGINI, A. (2011): Monitoring Bunker Cave (NW Germany): A prerequisite to interpret geochemical proxy data of speleothems from this site – *J. Hydrol.*, **409**: 682-695.

- RIEHELMANN, D., FOHLMEISTER, J., KLUGE, T., JOCHUM, K. P., RICHTER, D. K., DEININGER, M., FRIEDRICH, R., FRANK, N., & SCHOLZ, D. (2019): Evaluating the potential of tree-ring methodology for cross-dating of three annually laminated stalagmites from Zoolithen cave (SE Germany). – *Quaternary Geochronology*, **52**: 37-50.
- ROZANSKI, K., L. ARAGUAS-ARAGUAS, & GONFIANTINI, R. (1992): Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate – *Science*, **258**: 981–985.
- SCHÄFER, D. (2017): Die paläoklimatische Signifikanz der Eberstadter Tropfsteinhöhlen - Geographische Charakterisierung des Höhlensystems und einleitende Analysen zum Marinen Isotopen Stadium 11. – Masterarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 117 S.
- STRAUB, A. (2019): Clumped and traditional isotope studies on interglacial cave carbonate - Case study on samples from Odenwald karst. – BSc Arbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 91 S.
- TIERNEY, J.E., ZHU, J., KING, J., MALEVICH, S.B., HAKIM, G.J., & POULSEN, C.J. (2020): Glacial cooling and climate sensitivity revisited. – *Nature*, **584**: 569-572.
- TREMAINE, D. M., FROELICH, P. N. & WANG, Y. (2011): Speleothem calcite farmed in situ: Modern calibration of ^{18}O and ^{13}C paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75**: 4929–4950.
- VAN DRIESSCHE, A.E.S., KELLERMEIER, M., BENNING, L.G., & GEBAUER, D. (Eds) (2017): New perspectives on mineral nucleation and growth – from solution precursors to solid materials. – Springer Verlag, Switzerland.
- WACKERBARTH, A., MANGINI, A., SPÖTL, C., UFRECHT, W. & SCHIMPF, D. (2009): Einordnung des Stalagmiten BT-1 aus dem Blauhöhhlensystem in einen klimatischen Kontext. – *Laichinger Höhlenfreund*, **44**: 195-208; Laichingen.
- WARKEN, S.F., FOHLMEISTER, J., SCHRÖDER-RITZRAU, A., CONSTANTIN, S., SPÖTL, C., GERDES, A., ESPER, J., FRANK, N., ARPS, J., TERENCE, M., RIECHELMANN, D.F.C., MANGINI, A., & SCHOLZ, D. (2018): Reconstruction of late Holocene autumn/winter precipitation variability in SW Romania from a high-resolution speleothem trace element record. – *Y Earth Planet. Sci. Lett.*, **499**: 122-133.
- WEISE, A. & KLUGE, T. (2019): Isotope exchange rates in dissolved inorganic carbon between 40°C and 90°C. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **268**: 56-72.
- WEIßBACH, T. (2020). Spectroscopic isotope ratio analysis on speleothem fluid inclusions - analytics and paleoclimatic case studies. – Dissertation Universität Heidelberg, 218 S. <https://doi.org/10.11588/heidok.00028559>
- WEFING, A.-M., ARPS, J., BLASER, P., WIENBERG C., HEBBELN, D., & FRANK, N. (2017): High precision U-series dating of scleractinian cold-water corals using and automated chromatographic U and Th extraction. – *Chem. Geol.*, **475**: 140-148.
- WURTH, G. (2002). Klimagesteuerte Rhythmik in spät- bis postglazialen Stalagmiten des Sauerlandes, der Fränkischen Alb und der Bayerischen Alpen. – Dissertation Fakultät für Geowissenschaften, Ruhr-Universität Bochum, 123 S.; Bochum.
- ŽÁK, K., RICHTER, D.K., FILIPPI, M., ŽIVOR, R., DEININGER, M., MANGINI, A. & SCHOLZ, D. (2012): Coarsely crystalline cryogenic cave carbonate – a new archive to estimate the Last Glacial minimum permafrost depth in Central Europe. – *Clim. Past*, **8**: 1821–1837.