

**INAUGURAL-DISSERTATION**  
**zur**  
**Erlangung der Doktorwürde**  
**der**  
**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen**  
**Gesamtfakultät**  
**der**  
**Ruprecht-Karls-Universität**  
**Heidelberg**

**Vorgelegt von**

**Diplom-Geographin Nicole Vollweiler**

**aus Ludwigshafen am Rhein**

**Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 2010**

Thema

**COMNISPA –  
ein präzise datiertes Klima-Archiv  
aus holozänen alpinen Stalagmiten**

Gutachter: Prof. Dr. Augusto Mangini  
Prof. Dr. Olaf Bubenzer

## Zusammenfassung

Ein Archiv, das sich in den letzten Jahren für die Rekonstruktion des Klimas der Vergangenheit als zunehmend geeignet erwiesen hat, sind Tropfsteine aus Höhlen, vor allem Stalagmiten: Die Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope im Kalk speichern klimarelevante Daten; darüber hinaus lassen sie sich exakt datieren. Auf dieser Grundlage wurden fünf Stalagmiten aus der hochalpinen Spannagel-Höhle (Tirol, Österreich) ausgewählt und ihre Sauerstoff-Isotopensignale kombiniert und interpretiert. In zwei Schritten entstanden dabei zunächst ein Record für die letzten 9000 Jahre auf Basis von drei Stalagmiten (COMNISPA: Combined Isotopes Spannagel) und in einem zweiten Abschnitt der Arbeit, unter Hinzunahme von zwei weiteren Stalagmiten und der Entwicklung einer neuen Methode zur Verknüpfung der einzelnen Zeitreihen, die COMNISPA2-Kurve, welche die letzten 11.000 Jahre abdeckt.

Aufgrund der großen Höhenlage (2500müM) finden in der Spannagelhöhle wenig störende chemische Prozesse bei der Tropfsteinbildung statt und man kann davon ausgehen, dass die Stalagmiten mehr oder weniger unter Gleichgewichtsbedingungen entstanden sind. Dies eröffnet die Möglichkeit, direkte Klima-Informationen aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Profilen zu gewinnen. COMNISPA und COMNISPA2 zeigen deutliche Variabilität für das Holozän. In verschiedenen Interpretationsschritten wurden die Records mit anderen alpinen, aber auch mit überregionalen Archiven verglichen und zeigen gute Übereinstimmung. Neben der Bedeutung als lokaler Klima-Proxy hat sich dabei besonders das überregionale Potential gezeigt: Die sehr gute Korrelation mit den Eisdrift-Daten von Bond et al. (2001) legt eine enge Verbindung zum Klimageschehen über dem Nordatlantik nahe und gibt Anlass zu der Deutung, dass COMNISPA als Archiv für die Nordatlantische Oszillation (NAO) dienen kann. In den Phasen leichterer  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopie spiegeln sich  $\text{NAO}^+$ -Lagen mit milden und feuchten Wintern über Nord- und Mitteleuropa, während schwerere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf  $\text{NAO}^-$ -Phasen hindeuten. Generell speichern die Spannagel-Stalagmiten im Wesentlichen Winterbedingungen.

Durch die sehr gute Datierbarkeit mit der Thorium/Uran-Methode, die hohe Auflösung der Sauerstoff-Isotopen-Profilen und die Verwendung der neu entwickelten Methode zur Verknüpfung der Einzelprofile steht mit COMNISPA ein 11.000 Jahre umfassendes kontinuierliches und exaktes Klima-Archiv für den Alpen- und Nordatlantik-Raum zur Verfügung und gibt Aufschluss über die natürlichen Klimaschwankungen des Holozän.

## Abstract

In recent years, speleothems increasingly have been used as archives for past climate change. Stalagmites can be dated with high precision. Oxygen and carbon isotopes contain climate information such as temperature or precipitation. Five stalagmites from the high-alpine Spannagel Cave (Tyrol, Austria) were used to combine their oxygen isotope signals. In a first step three records were stacked together creating the COMNISPA (Combined Isotopes Spannagel) record which covers the last 9 kyr. Afterwards two further stalagmites were examined and a completely new statistical method for the combining procedure was established. COMNISPA2 spans the Holocene from 11 kyr on.

Due to the high-elevation (2500asl) kinetically influenced growth is negligible inside Spannagel Cave. Therefore stalagmites grow more or less under equilibrium conditions and the oxygen isotope values contain direct climatic informations.

COMNISPA and COMNISPA2 indicate distinct variations during the Holocene. In comparison with other Alpine climate archives, and also with supra-regional data, the curves show good correlation. Above all, the very good agreement with the Hematite Stained Grains record by Bond et al. (2001) indicates the connection of COMNISPA to the North Atlantic region. Linked via NAO (North Atlantic Oscillation) the  $\delta^{18}\text{O}$ -values in Spannagel reflect atmospheric conditions over Central Europe during winter. Lighter  $\delta^{18}\text{O}$ -values occur during  $\text{NAO}^+$ -situations, heavier  $\delta^{18}\text{O}$ -values during  $\text{NAO}^-$  phases.

As a result of the high-precision Uranium-series-dating, the high-resolution  $\delta^{18}\text{O}$ -time-series and the new method for combining stalagmite profiles, COMNISPA2 represents a continuous and reliable climate record for the last 11 kyr, not only for the Alpine region but also, linked via NAO, for Central Europe. Therefore COMNISPA2 sheds light on natural climate variability during the Holocene.

## Inhalt

1. Das Klima gestern, heute und morgen. Über die Notwendigkeit, Paläoklimatologie zu betreiben .....	3
2. Klimageschichte gespeichert im Kalk von Tropfsteinen .....	14
2.1 Kalklösung und Kalkausfällung: Die Entstehung von Höhlensintern.....	14
2.2 Klima-Information in Stalagmiten.....	16
2.2.1 Wachstumsphasen .....	16
2.2.2 Sauerstoff-Isotope als Klima-Proxy .....	18
2.3 Absolute Altersbestimmung mit der Thorium/Uran-Methode .....	27
3. Stalagmiten aus der Spannagelhöhle (Tirol, Österreich) als holozänes Klima-Archiv ....	33
3.1 Allgemeine Einführung .....	33
3.2 Die Spannagel-Höhle und ihre Umgebung.....	34
3.2.1 Lage.....	34
3.2.2 Geologie .....	36
3.2.3 Landschaftsbild .....	42
3.2.4 Klima und Vegetation .....	49
3.2.5 Entstehung der Spannagelhöhle und Höhlenklima .....	49
3.3 COMNISPA.....	52
3.3.1 Voraussetzungen .....	52
3.3.2 Erstellung des kombinierten Records.....	56
3.3.3 Interpretation des COMNISPA-Records.....	62
3.3.4 Vergleich mit anderen alpinen Klima-Archiven .....	63

3.4	Temperatur-Rekonstruktion auf Grundlage des $\delta^{18}\text{O}$ -Profils von SPA 12 .....	66
3.5	COMNISPA als überregionales Klima-Archiv .....	70
3.5.1	Die Verlinkung mit der Nordatlantischen Oszillation.....	70
3.5.2	COMNISPA und holozänes Klima über dem Nordatlantik.....	77
3.6	COMNISPA2 – Entwicklung und Anwendung einer neuen Methode zur Verknüpfung von Isotopenprofilen .....	81
3.6.1	Voraussetzungen .....	81
3.6.2	Erstellung des COMNISPA2-Records aus fünf Stalagmiten.....	91
3.6.3	Ergebnis.....	104
3.7	Einbettung von COMNISPA2 in den paläoklimatologischen Kontext.....	107
3.8	Vergleich von COMNISPA2 mit dem Stalagmit OBI 12 aus der Obirhöhle (Süd-Kärnten, Österreich) .....	109
4.	Zusammenfassung und Ausblick .....	115
5.	Anhang.....	118
5.1	Literaturverzeichnis .....	118
5.2	Thorium/Uran-Datierungen.....	129

# **1. Das Klima gestern, heute und morgen.**

## **Über die Notwendigkeit, Paläoklimatologie zu betreiben**

Die gegenwärtige Diskussion um den Klimawandel nimmt zu Recht einen breiten Raum in der Öffentlichkeit ein. Spätestens seit dem Bericht des Weltklimarates (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) 2007 ist die Klimawandel-Problematik zum globalen Problem oberster Priorität avanciert. Einbezogen ist die ganze Bandbreite der Institutionen von der Wissenschaft über die Medien bis hin zu Politik und Wirtschaft. Das hängt damit zusammen, dass ein sich wandelndes Klima maßgeblichen Einfluss auf die Lebensumwelt hat. Alarmiert durch den Temperaturanstieg der letzten Jahrzehnte stellen sich die Menschen weltweit die Frage, ob sich dieser Trend in dieser Weise fortsetzen wird, welche Ursachen es für diese Entwicklung gibt und welche Konsequenzen zu erwarten sind. Dies fordert die Wissenschaft in einem hohen Maße, die Prozesse, die das Klimasystem steuern, zu erforschen und die heutigen Verhältnisse in die Klimageschichte einzuordnen mit dem Ziel, Klimamodelle, die Szenarien für die Zukunft ausgeben sollen, möglichst nah an der Realität zu positionieren. Wie schwierig das ist, zeigt die Variationsbreite der Ergebnisse. Wenn schon, wie gerade in den vergangenen Monaten wieder deutlich wurde, Uneinigkeit über die Messwerte der letzten Jahre und Jahrzehnte herrscht, kann man ermessen, mit welchen Unsicherheiten das Schreiben von Klimageschichte für Epochen vor der instrumentellen Messung und auf der anderen Seite auch die Zukunftsprognosen behaftet sind. Von der Wissenschaft wird Glaubwürdigkeit erwartet, denn es hängt viel von dem ab, was Politikberater den Regierungen an die Hand geben. Es ist eine stete Gratwanderung, wenn versucht werden muss, hochkomplexe naturwissenschaftliche Zusammenhänge so herunter zu brechen, dass sie einfach fassbar werden und man Handlungsstrategien daraus ableiten kann. Die vom „Wissenschaftlichen Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen“ (WBGU) aufgestellte so genannte „2 Grad Leitplanke“ (WBGU Factsheet 2/2009) ist ein Beispiel dafür, dass eine Obergrenze für eine nicht zu überschreitende globale Temperaturzunahme ausgegeben wird, ohne dass man nun wirklich bis ins letzte Detail verstanden hätte, was passieren wird, wenn es eben jene 2°C wärmer ist, ob man den Trend aufhalten kann und wenn ja, an welchen Stellschrauben man drehen muss. Denn diese ganze

Politik geht davon aus, dass die Erwärmung der letzten 150 Jahre mit großer Wahrscheinlichkeit dem menschlichen Einfluss zuzuschreiben ist. Nichtsdestotrotz erweisen sich solche einfachen Leitlinien oftmals als einzige Möglichkeit, Bewegung in Politik und Wirtschaft zu bringen – gerade, wenn man annehmen muss, dass die Zeit drängt.

Das Geflecht aus natürlichen und vom Menschen verursachten Klimaschwankungen zu entwirren, ist die Aufgabe vieler Forscher weltweit, die mit Hilfe von Klima-Archiven, Messwerten und Computersimulationen ein immer genaueres Abbild der Wirklichkeit zeichnen. Wichtige Mitspieler auf diesem Feld des Weltklimas sind Temperaturen und Niederschlagswerte der Vergangenheit und Gegenwart, die Wechselwirkungen zwischen Land, Meer, Atmosphäre und Eis und die Kräfte, die all die Prozesse antreiben, wie beispielsweise Konstellationen der Erdbahnparameter, die Sonnenaktivität und eben auch die Einwirkungen des Menschen über die Änderung der Treibhausgas-Konzentrationen.

Das Wichtigste bei all diesen Versuchen, sich den gegenwärtigen Entwicklungen adäquat zu stellen, ist eine immer vertieftere Kenntnis des Klimasystems. Sollen die Modelle Prognosen für die Zukunft ausgeben, müssen sie möglichst viele der steuernden Prozesse beinhalten. Dafür ist die aktuelle Meteorologie ein wichtiger Pfeiler, aber genauso bedeutsam sind Erkenntnisse über die zeitlichen und räumlichen Muster der Klimageschichte. Nur so kann man näher an das Ziel kommen, natürliche von anthropogenen Klimaschwankungen zu separieren und die Entwicklung der letzten Jahrzehnte bewerten und einordnen.

Direkte Messwerte der Temperatur, des Niederschlags und anderer Klima-Parameter liegen in größerer Dichte und Kontinuität lediglich für die letzten 150 bis 250 Jahre vor – und selbst innerhalb dieser Aufzeichnungen besteht alles andere als Konsistenz, da die Methoden der Erhebung zum Teil merklich voneinander abweichen und eine Vergleichbarkeit nicht unbedingt gegeben ist (erläutert zum Beispiel von Böhm (2009) für den Großraum Alpen). Selbst für die Gegenwart gibt es diese Probleme beim Vergleich der Rohdaten verschiedener Boden- und Satellitenmessungen, wie die folgende Abb. 1 zeigt:



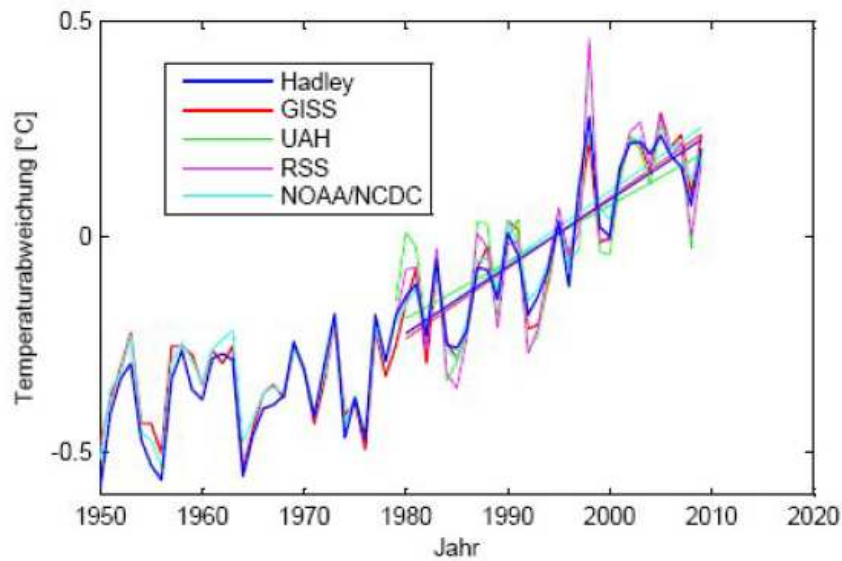


Abb. 1: Globale Durchschnittstemperaturen (Jahresmittel) als Abweichungen vom Mittelwert der letzten 30 Jahre, sowie die linearen Trends über die letzten 30 Jahre aus fünf Quellen (Rahmstorf, 2010):

*Hadley: Met Office Hadley Centre*

*GISS (Goddard Institute for Space Studies, NASA) und NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration): Bodenstationen*

*RSS (Remote Sensing System) und UAH (University of Alabama Huntsville): Satellitendaten (ab 1979 verfügbar)*

Bewegt man sich auf dem Zeitstrahl von der Gegenwart weg, überschreitet man somit spätestens im 18. Jahrhundert n. Chr. die Periode instrumenteller Messdaten. Die davor liegende Klimageschichte lässt sich dann nur mit Hilfe von in Klima-Archiven enthaltenen Proxies, also Stellvertreter-Daten, rekonstruieren. Das bedeutet, dass man sich auf indirekte Informationen stützt und sich immer im Klaren sein muss, dass man die erhobenen Daten nicht wie ein Thermometer oder einen Niederschlagsmesser ablesen kann. Die Forschung ist mittlerweile jedoch schon weit fortgeschritten, was das Erschließen der Klima-Archive angeht und gerade in deren Kombination liegt eine große Chance verlässlicher Daten-Gewinnung.

Das Spektrum der verfügbaren Archive reicht von Eisbohrkernen über Baumringe, See- und Meeressedimente, Korallen und andere Kalkschalen bildende Organismen bis hin zu Pflanzenpollen. Jedes der Archive hat bestimmte Stärken und Schwächen und man muss je nach Fragestellung die entsprechende Methode wählen und kritisch hinterfragen. So haben die

Eisbohrkerne aus Grönland (GRIP, GISP, GISP2 (unter anderem Alley, 2000)), der Antarktis (Vostok, EPICA (unter anderem Petit et al., 1999)) und von Gebirgsgletschern Maßstäbe gesetzt, da sie in den eingeschlossenen Luftbläschen Klima-Informationen über Hunderttausende von Jahren enthalten. Ein Nachteil, den die Zeugen aus Eis haben, ist ihre oft unsichere Datierung. Im Gegensatz dazu sind Baumring-Daten durch  $^{14}\text{C}$ -Datierung, das Abzählen der einzelnen Ringe und das Zusammensetzen ganzer Chronologien (beispielsweise im Dendrolabor der Universität Hohenheim) extrem gut zeitlich einzuordnen. Doch bei diesem Archiv stellt sich die Frage, in wie weit die Klima-Information (Baumringweite) repräsentativ ist, denn die Bäume speichern die Umweltbedingungen nur während ihrer Wachstumszeit, in unseren Breiten also im Frühling und Sommer. Ein weiterer Punkt ist die räumliche Verbreitung des Archivs und die Gültigkeit der Proxy-Daten über den eng begrenzten lokalen Bezugsrahmen hinaus. Zunächst ergibt sich stets die Unterscheidung in marine (zum Beispiel Tiefsee-Sedimente (unter anderem Zhao et al., 1995; Stott et al., 2004), Korallen (unter anderem Scholz, 2005)) und kontinentale Archive (zum Beispiel Baumringe (unter anderem Esper et al., 2002), Pollen (unter anderem Davis et al., 2003) und Tropfsteine (siehe die weiteren Kapitel dieser Arbeit)).

Die Klimazeugen sind nicht gleichmäßig über alle Klimazonen der Erde verteilt, da jeweils bestimmte Voraussetzungen für deren Bildung und Erhaltung gegeben sein müssen. Besonders interessant sind Archive, die in vielen unterschiedlichen Klimazonen vorkommen und man somit quasi ein Netz etablieren kann und die einzelnen Ergebnisse vergleichen. Ein einfaches Beispiel für eine Einschränkung in dieser Hinsicht sind die Eisbohrkerne, da sie nur in den Polarregionen und im Hochgebirge vorkommen. Die Tropen bleiben hierbei bis auf einzelne sehr hochgelegene Gletscherregionen wie die am Kilimanjaro (Thompson et al., 2002) ausgespart.

Jedes Klima-Archiv muss zwei Grundbedingungen erfüllen: erstens muss eine Zeit-Information und zweitens eine Klima-Information ermittelt werden können.

Die Altersbestimmung kann mit Hilfe relativer Verfahren wie dem Abzählen von Lagen bei Sedimenten oder Baumringen geschehen oder unter Einsatz absoluter Methoden wie der Radiokarbon- oder der Thorium/Uran-Datierung, dies in Abhängigkeit von den Stoffen, aus denen die Klima-Archive bestehen (es liegt auf der Hand, dass Voraussetzung für die Anwendung der  $^{14}\text{C}$ -Methode das Vorhandensein von Kohlenstoff ist). Außerdem spielen bei den auf radioaktivem Zerfall beruhenden Techniken die zeitlichen Anwendungs-Limits eine entscheidende Rolle. Aufgrund der Halbwertszeit hat die Radiokarbonmethode eine

Reichweite von etwa 50.000 Jahren in die Vergangenheit, die Thorium-Uran-Methode von 400.000 bis 500.000 Jahren (Dorale et al., 2004).

Der zweite Pfeiler bei der Auswertung der Archive ist die Klima-Information in Form verschiedener Proxies, das heißt Stellvertreter-Daten. Angefangen von dem Vorhandensein bestimmter Substrate oder Korngrößen, die auf Umweltbedingungen zur Entstehungszeit von Sedimenten schließen lassen, über die Ermittlung von Baumringweiten als Anzeiger günstiger beziehungsweise unvorteilhafter Wachstumsbedingungen bis hin zur hochpräzisen Messung von Isotopenverhältnissen (zum Beispiel  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) stehen eine Fülle von Proxies zur Verfügung. Hat man mit physikalischen und chemischen Methoden die Proxy-Daten erhoben, muss man sich im nächsten Schritt fragen, für welche Klima-Elemente oder sonstigen Informationen über das Klimasystem der Proxy stehen kann und welche Prozesse bei der Rekonstruktion berücksichtigt werden müssen. Dies sind meist hochkomplexe Zusammenhänge und oft lassen sich einzelne Parameter wie etwa Temperatur und Niederschlag nicht voneinander trennen. Denn will man quasi „Eins zu Eins“ eine Aussage über ein ganz bestimmtes Klimaelement ableiten, müsste man alle Einflussgrößen kennen. Nähern kann man sich diesem Ziel, indem man sich einen möglichst guten Überblick über die rezenten Vorgänge verschafft, also erforscht, wie sich aktuell beispielsweise die Isotopenverhältnisse im Niederschlag in Abhängigkeit zur Temperatur verhalten. Auch das Modellieren einzelner Prozesse kann hier außerordentlich hilfreich sein. Doch eine Unsicherheit bleibt letztendlich immer.

Gerade was das Ausmaß natürlicher Klimaschwankungen in den vergangenen Jahrtausenden, also in der Epoche, die man als Holozän bezeichnet (seit Ende der letzten Eiszeit vor etwa 10.800 Jahren), angeht, herrscht nach wie vor große Uneinigkeit unter den Forschern. In diesem Zusammenhang spielt die berühmt gewordene „Hockeystick-Kurve“ (Mann und Jones, 2003) eine Rolle, auf deren Basis über die IPCC-Berichte eine Lawine losgetreten wurde, die bis hin zu Weltuntergangsszenarien reichte. Diese Klimarekonstruktion für die letzten 1800 Jahre (Abb. 2) zeigt für die ersten 1650 Jahre kaum wahrnehmbare Schwankungen, gegen die sich der Temperaturanstieg der letzten 150 als absolut außergewöhnlich in Stärke und Geschwindigkeit ausnimmt.

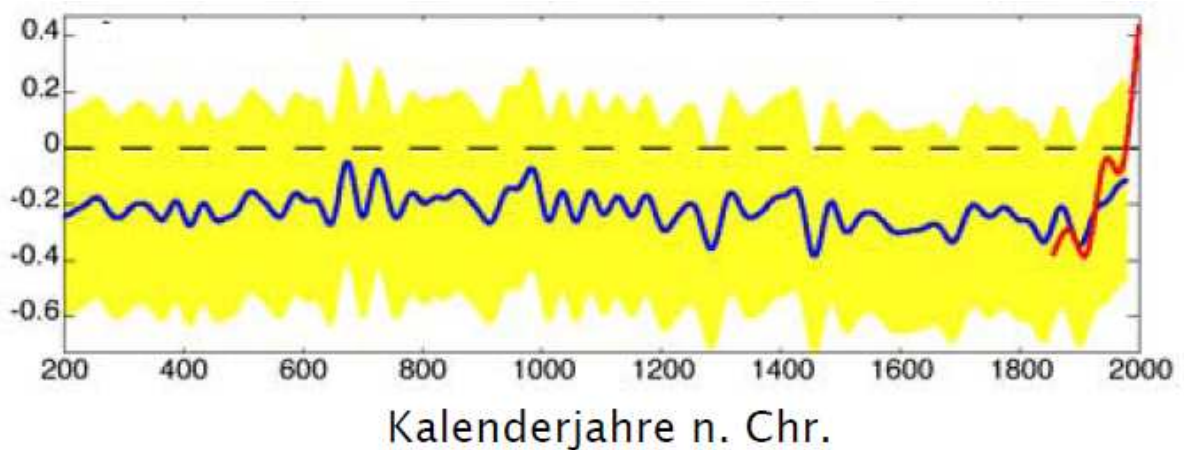


Abb. 2: Rekonstruktion der globalen Temperaturabweichung während der letzten 1800 Jahre relativ zur Periode 1961 – 1990; blau: rekonstruierte Werte, rot: instrumentelle Messwerte (Mann und Jones, 2003)

Mann und Jones verwendeten in erster Linie Baumring-Daten (blaue Kurve), die wie oben erwähnt - durch das Wachstum der Bäume bedingt - Frühjahrs- und Sommertemperaturen speichern. Ganz offensichtlich schwankten die Werte zu dieser Jahreszeit recht wenig. Im Gegensatz dazu setzen sich die instrumentellen Messwerte der letzten 150 Jahre (rote Kurve) massiv ab. Innerhalb dieser kurzen Zeit kommt es zu einem Temperaturanstieg um  $0,8^{\circ}\text{C}$ , ein Klimawandel der in diesem Ausmaß einzigartig zu sein scheint, betrachtet man die Daten der letzten 2000 Jahre auf Grundlage der Baumringe. Im Kontext mit dem zeitgleichen starken Anstieg der  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen vom vorindustriellen Wert von 280ppm auf derzeit 389ppm (<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends>, Stand Frühjahr 2010) liegt es nahe, die Erwärmung mit dem Einfluss des Menschen in direkten Zusammenhang zu bringen.

An dieser Stelle scheint es wichtig, zwei Dinge zu trennen:

Auf der einen Seite steht die Klimaentwicklung der industriellen Epoche. Seit der schwedische Nobelpreisträger Svante Arrhenius 1896 die Wirkung des Treibhausgases  $\text{CO}_2$  auf die Temperatur der Atmosphäre berechnet hat (Arrhenius, 1896), ist klar, dass mehr  $\text{CO}_2$  einen Temperaturanstieg bedeutet. Und dass der  $\text{CO}_2$ -Anstieg der letzten 150 Jahre mehrheitlich durch das Verbrennen fossiler Energieträger ausgelöst wurde, ist ebenfalls unbestritten. Schon allein die Ressourcenbegrenztheit und die Forderung nach einem nachhaltigen Umgang mit der Natur und damit der Erhaltung der Lebensumwelt des Menschen rechtfertigen eine Politik und ein Wirtschaften, das sich losmacht von den fossilen Energieträgern und hinarbeitet auf eine Umstellung auf erneuerbare Energien.

Doch die zweite Seite dieser Diskussion betrifft die Frage, wie einzigartig der Temperaturanstieg der letzten Jahrzehnte gesehen auf die holozäne Klimageschichte ist und damit auch der Blick auf die natürlichen Klimaschwankungen. Wie groß ist die Variabilität des Systems ohne Zutun des Menschen?

Neben der Kurve von Jones und Mann (2003) gibt es eine Reihe weiterer Rekonstruktionen, die zum Teil eine wesentlich größere Temperaturamplitude zeigen, wie beispielsweise der Record von Moberg et al. (2005), bei dem neben Baumringdaten in größerem Umfang auch See- und Meeressedimente mit einbezogen wurden, die nach Aussage der Autoren zwar keine Jahresauflösung aufweisen, stattdessen aber viel besser mittelfristige Schwankungen in der Größenordnung von Jahrzehnten aufzeichnen. Diese Kurve (Abb. 3) deutet auf einen Temperatur-Unterschied von etwa  $0,8^{\circ}\text{C}$  zwischen dem so genannten Mittelalterlichen Klimaoptimum (circa 900 bis 1200 n.Chr.) und der darauf folgenden Kleinen Eiszeit (vom 13. bis 19. Jahrhundert n.Chr.) hin.

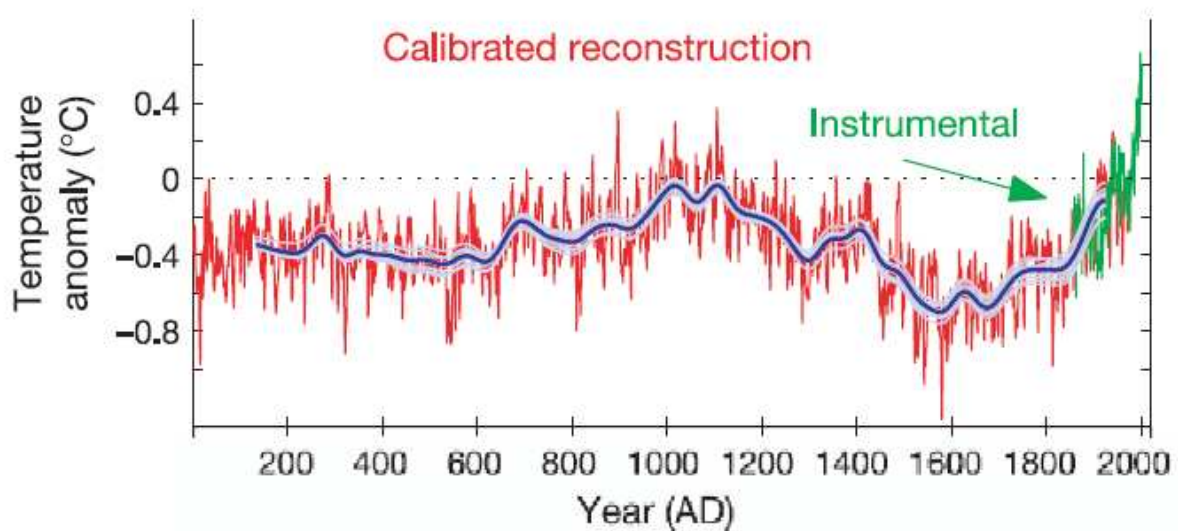
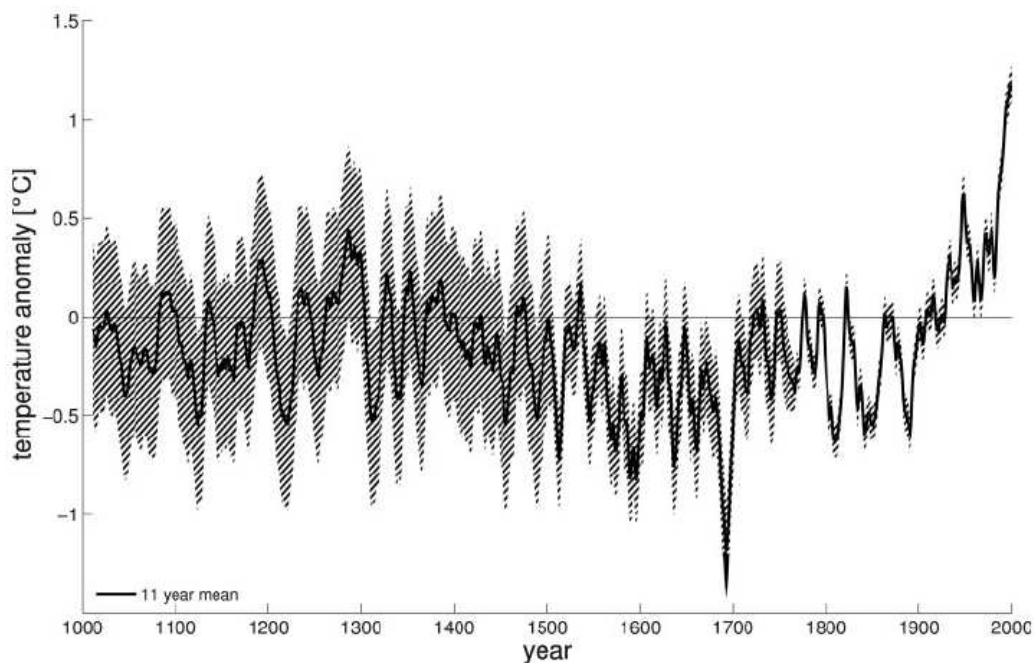


Abb. 3: Multi-Proxy-Temperatur-Rekonstruktion für die letzten 2000 Jahre (Moberg, 2005)

Gerade diese Gunst- und Ungunst-Phasen der vergangenen Jahrhunderte sind wichtige Anhaltspunkte für die Paläoklimatologie, da aus diesen Zeiten eine Reihe von Belegen aus der Geschichtsschreibung und Archäologie vorliegen, die Auskunft geben können über die Umweltbedingungen und darüber, wie Menschen anderer Epochen mit Klimawandel umgegangen sind. So haben etwa Glaser und Riemann (2009) eine 1000 Jahre umfassende Temperaturkurve für Deutschland und Mitteleuropa auf Basis von historischem Quellenmaterial erstellt, die ebenfalls eine größere Temperaturamplitude zeigt (Abb. 4):



*Abb. 4: Temperatur-Rekonstruktion auf der Basis historischer Quellen (Glaser und Riemann, 2009)*

Auch Michael Mann hat gemeinsam mit Kollegen 2008 eine neue Kurve für die letzten 2000 Jahre veröffentlicht (Abb. 5) und dabei nun neben Baumringdaten auch Sedimentkerne, Stalagmiten, Korallen, Seesedimente und historische Dokumente mit einbezogen und in verschiedenen statistischen Verfahren verknüpft. Nähere Angaben sind der Publikation von Mann et al. (2008) zu entnehmen. Man erkennt deutlich den Unterschied zur 2003er-Version von Mann und Jones in der wesentlich größeren Amplitude der Temperaturschwankungen.

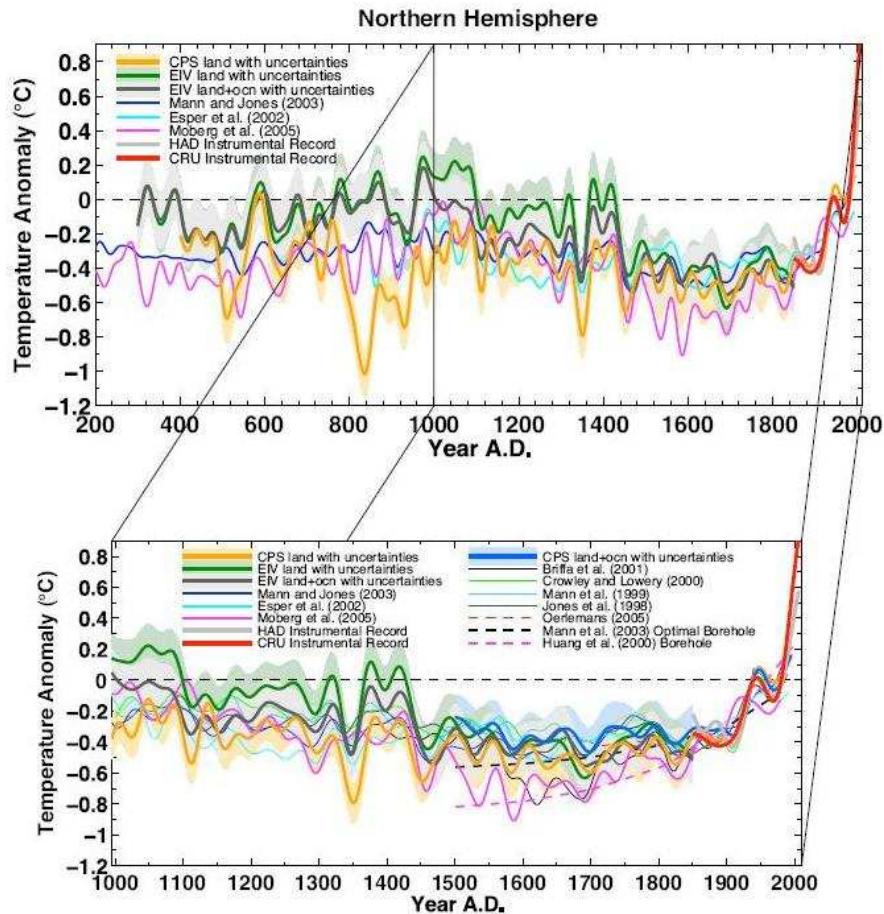


Abb. 5: Temperaturrekonstruktionen für die Nordhalbkugel berechnet mit zwei unterschiedlichen statistischen Methoden: CPS (Composite plus Scale) und EIV (Error in Variables) verglichen mit zahlreichen Einzelrekonstruktionen. Nähere Erläuterungen zu dem Verfahren und den verwendeten Records sind der Originalpublikation zu entnehmen (Mann et al., 2008)

Dies macht deutlich, wie sehr die Rekonstruktionen voneinander abweichen, je nachdem, welchen Proxy man verwendet und auf welchem regionalen Maßstab man arbeitet. Zu letztgenanntem Punkt ist anzumerken, dass generell lokale Einzelarchive größere Schwankungen aufweisen als eine Zusammenschau mehrerer Klimakurven. Bei der Konstruktion von so genannten Multi-Proxy-Records mitteln sich naturgemäß starke Einzelpeaks heraus. Somit sind auch globale Durchschnittswerte nie mit Daten eines einzelnen Ortes vergleichbar. Es besteht aber die Möglichkeit, Zusammenhänge von lokalen Daten zu großräumigeren Phänomenen wie Zirkulationsmustern herzustellen und darüber lokale Klima-Records auf eine größere Region zu beziehen.

Die bisherigen Ausführungen legen nahe, dass es zu den Zielen der Paläoklimatologie gehört, Klima-Rekonstruktionen zu erstellen, die zum einen größere Zeitspannen umfassen und die konsistent und interpretierbar sind, was die verwendeten Proxies angeht. Ein Archiv, was hierbei in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen hat, sind Tropfsteine aus Höhlen, vor allem die von unten nach oben wachsenden Stalagmiten. In Bezug auf die oben genannten Kategorien handelt es sich um ein kontinentales Archiv, welches an die Anwesenheit von flüssigem Wasser zur Bildungszeit gebunden ist, sich über die Thorium/Uran-Methode mit großer Genauigkeit absolut datieren lässt und in seiner chemischen Zusammensetzung Informationen über das Klima speichert. In erster Linie sind hier Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope zu nennen, aber auch Spurenelemente und Flüssigkeitseinschlüsse können zur Klimarekonstruktion herangezogen werden.

In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, wie mit insgesamt fünf Stalagmiten aus der Spannagelhöhle (Tirol, Österreich) ein hochaufgelöstes, präzise datiertes Klima-Archiv für die letzten 11.000 Jahre erstellt wurde. Als Klima-Proxy dienen die Sauerstoff-Isotopensignale. Ausgehend von den besonderen Bedingungen in der hochalpinen Region wurden die  $\delta^{18}\text{O}$ -Profile interpretiert und in einen überregionalen Kontext gestellt. Die Arbeit soll damit einen Beitrag leisten zur Erforschung der Klimageschichte des Holozän und ein Archiv natürlicher Klimaschwankungen zur Verfügung stellen.

Entstanden ist diese Untersuchung im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes, angesiedelt an der Forschungsstelle Radiometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften unter der Anleitung von Prof. Dr. Augusto Mangini und in enger Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Christoph Spötl von der Universität Innsbruck, der sämtliche Stalagmiten aus den Höhlen entnommen hat und in dessen Labor durch Manuela Wimmer die Analyse der stabilen Isotope vorgenommen wurde. Seit dem Jahr 2005 erforschen unter Leitung von Prof. Dr. Augusto Mangini Wissenschaftler aus Heidelberg, Bochum, Bremerhaven, Innsbruck, Trento, Stockholm, Bukarest und Newcastle in der DFG-Forschergruppe DAPHNE (Dated Speleothems. Archives of the Paleoenvironment, [www.fg-daphne.de](http://www.fg-daphne.de)) durch kombinierte Feld- und Laborexperimente und Modellierungen die grundlegenden Mechanismen, die das Wachstum und die Zusammensetzung von Speläothemen kontrollieren. Die vorliegende Arbeit wurde zwar außerhalb von DAPHNE erstellt, dennoch fand aber in vielfältiger Weise Austausch und Kollaboration statt. So haben Dr. Christian Mühlinghaus und vor allem Dr. Jens Fohlmeister großen Anteil an der Entwicklung der in Kapitel 3.6 vorgestellten neuen Methode zur Verknüpfung einzelner



Stalagmiten-Records. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Verknüpfung und Interpretation von Sauerstoff-Isotopen-Daten. Bereiche wie das Höhlen-Monitoring, Laborexperimente, die Verwendung von Spurenstoffen und Flüssigkeitseinschlüssen und das Modellieren von Wachstum und Isotopie der Höhlensinter werden im Rahmen der DAPHNE-Forscherguppe für andere Höhlen in Deutschland und Europa untersucht.

## 2. Klimageschichte gespeichert im Kalk von Tropfsteinen

### 2.1 Kalklösung und Kalkausfällung: Die Entstehung von Höhlensintern

Tropfsteine entstehen in erster Linie in Kalksteinhöhlen, das heißt in unterirdischen Hohlräumen in verkarstungsfähigem Carbonatgestein. In der so genannten Epikarstzone oberhalb der Höhle sickert das Niederschlagswasser durch die Hohlräume im Boden und Gestein. Üblicherweise entsteht dort durch die Wurzelatmung und den mikrobiellen Abbau organischer Substanz im Boden  $\text{CO}_2$ , welches sich im Sickerwasser löst und zur Bildung einer Säure führt, die das Carbonatgestein löst. Im Spannagel-Höhlensystem spielen bei der Kalklösung Sulfide eine Rolle, die ebenfalls zur Bildung einer Säure beitragen, so dass dort auch ohne Boden- und Vegetationsbedeckung Stalagmiten-Wachstum möglich ist. Das mit gelöstem Kalk angereicherte Wasser sickert durch Klüfte und Hohlräume, bis es die Höhlen erreicht. Dort kommt es zur Sinterbildung entweder direkt an der Höhlendecke beziehungsweise den Wänden oder am Boden in Form von Stalagmiten.

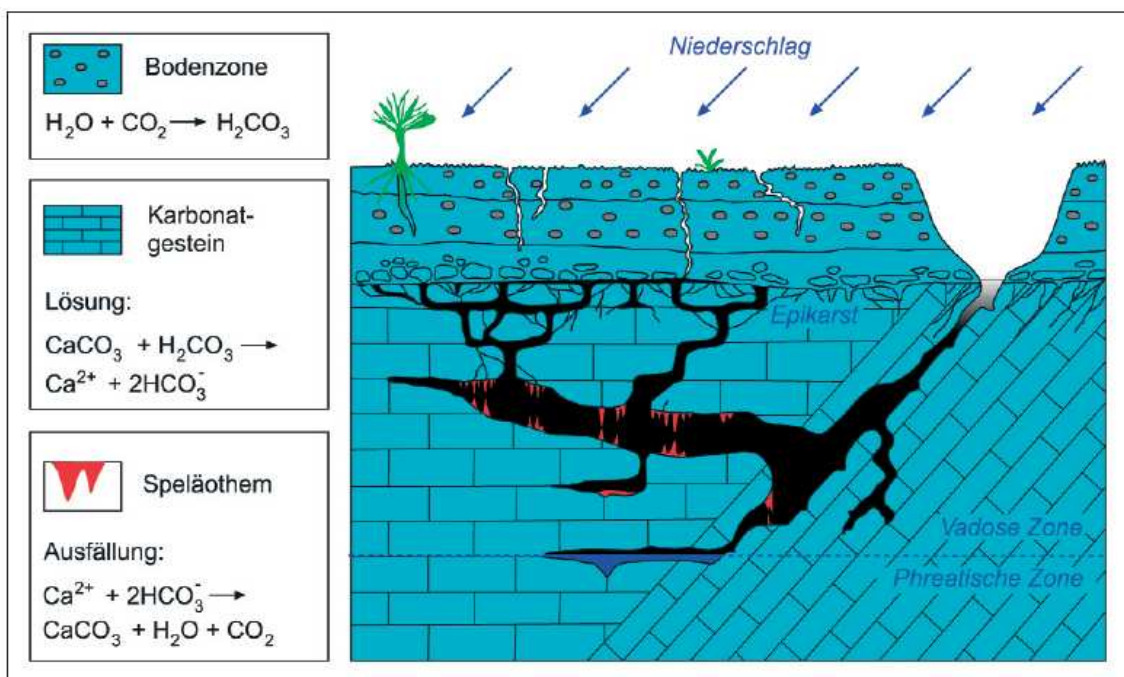
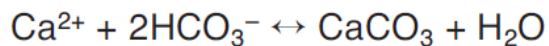


Abb. 6: Vereinfachte Skizze der Entstehung von Höhlensintern (Spötl et al., 2007b; Entwurf: I.J. Fairchild)

Ausgelöst wird die Ausfällung des Kalks durch den Unterschied im CO<sub>2</sub>-Partialdruck: Da sich die Höhlenluft in der Regel mit der Atmosphäre austauscht (oftmals erkennbar an der spürbaren Luftzirkulation im Höhlensystem), kommt es aufgrund des niedrigeren CO<sub>2</sub>-Partialdrucks in der Höhlenluft zum Entweichen des CO<sub>2</sub> aus dem Tropfwasser, welches sich durch einen wesentlich höheren CO<sub>2</sub>-Partialdruck auszeichnet. Dadurch verschiebt sich das Carbonat-Gleichgewicht in Richtung der rechten Seite der folgenden Gleichung und Kalk fällt aus (Spötl et al., 2007b)



Die Dehydratisierung des Hydrogen-Carbonat-Ions und das darauf folgende Ausgasen des Kohlendioxids bestimmen die Geschwindigkeit der Ausfällung (Dreybrodt et al., 1997; Dreybrodt, 1999). Verdunstung spielt in den alpinen Höhlen eine vernachlässigbare Rolle, da die relative Luftfeuchtigkeit meist deutlich über 90% liegt (Spötl et al., 2007b).

Durch Kalkausfällung können sich die verschiedensten Sinterformen bilden (Abb. 7), beispielsweise an der Höhlendecke die von oben nach unten wachsenden Stalaktiten, Sinterfahnen an der Decke und den Wänden und die aufgrund ihres stratigraphisch geordneten Wachstums für die Paläoklimaforschung besonders geeigneten Stalagmiten, die sich sukzessive von unten nach oben aufbauen.

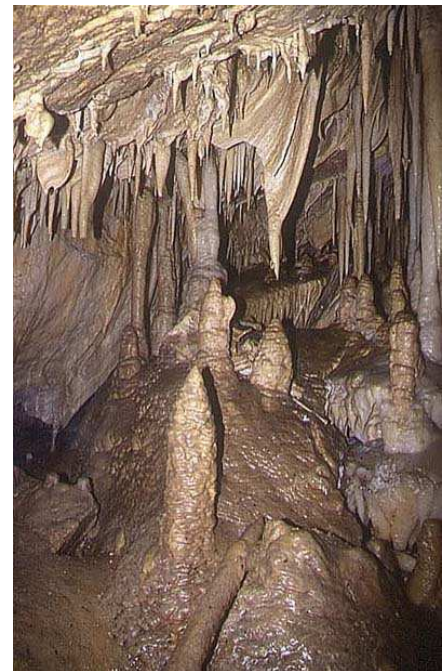


Abb. 7: Obirhöhle, Südkärnten (Foto: C. Spötl)

In den meisten Fällen bestehen die Tropfsteine aus Calcit, seltener aus Aragonit, dies im Wesentlichen dann, wenn im Tropfwasser größere Menge Magnesium vorhanden sind oder Verdunstungseffekte eine Konzentration des Tropfwassers bewirken (Spötl et al., 2007b).

## 2.2 Klima-Information in Stalagmiten

### 2.2.1 Wachstumsphasen

Zunächst einmal bedeutet allein schon die Tatsache, dass es Tropfsteine gibt, eine gewisse Aussage über die Umweltbedingungen der Vergangenheit. Limitierende Faktoren, die ein Vorkommen verhindern, sind beispielsweise Aridität und damit das Fehlen von Wasser. Auf diese Weise kann man durch eventuell immer wieder unterbrochene Wachstumsphasen von Stalagmiten auf die Verfügbarkeit beziehungsweise die Abwesenheit von Wasser zu bestimmten Zeiten schließen (zum Beispiel Burns et al., 1998; Fleitmann et al., 2003; Wang et al., 2004). Auch bestimmte Niederschlagsphänomene wie Monsunphasen und die Verlagerung von Zirkulationsmustern können mit Hilfe von Stalagmiten sehr gut rekonstruiert werden (Burns et al., 1998; Neff et al., 2002; Fleitmann et al., 2003). Eine weitere Anwendung besteht in dem Nachvollziehen von Meeresspiegelschwankungen. Höhlen in Küstenregionen fallen je nach Wasserstand trocken, während sie zu anderen Zeiten eventuell überschwemmt werden. Auch hier geben die Wachstumsphasen der Tropfsteine Aufschluss über diese Vorgänge. Auf diese Weise haben Dorale et al. (2010) jüngst mit Hilfe von Stalagmiten aus Mallorca einen bisher unbekanntem Meeresspiegelhochstand für die Zeit um 81.000 Jahre vor heute rekonstruiert.

Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass Speläotheme nur dann wachsen, wenn die Temperaturen das Limit für Bodenbildung und wenigstens spärliches Pflanzenwachstum nicht unterschreiten, da im Regelfall aus diesen Prozessen das CO<sub>2</sub> resultiert, welches zur Kalklösung notwendig ist. In dieser Hinsicht bildet die Spannagelhöhle jedoch eine Ausnahme: Spötl und Mangini (2007a) haben gezeigt, dass dort auch während Kaltzeiten Stalagmiten gebildet wurden. Dies hängt zusammen mit der Anwesenheit eines temperierten Gletschers über der Höhle, der selbst bei Außentemperaturen von mehreren Grad minus die Werte in der Höhle nahe am Gefrierpunkt hält und somit flüssiges Wasser als Voraussetzung für Stalagmiten-Bildung verfügbar bleibt. Zusammen mit der Tatsache, dass in der Spannagelhöhle die besonderen Bedingungen herrschen, dass aufgrund des

Vorhandenseins von Sulfiden, die über Oxidationsprozesse eine Auflösung des anstehenden Kalkgesteins ermöglichen, können sich hier Sinter auch ohne Boden und Vegetationsauflage über der Höhle bilden. In den meisten anderen Höhlen hingegen bedeuten solch niedrige Temperaturen das Aus für die Sinterentstehung (Spötl und Mangini, 2007a).

Weit über die Möglichkeit, anhand des Wachstums die Umweltbedingungen grob zu rekonstruieren geht die Technik, mit Hilfe von stabilen Isotopen hochaufgelöste Klima-Informationen zu gewinnen. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Kalks kommen dafür die Kohlen- und Sauerstoff-Isotope in Frage. Solche Untersuchungen gibt es für die unterschiedlichsten Epochen der Klimageschichte, auf Basis von Th/U-Datierungen limitiert auf die letzten 500ka. Für ältere Proben kommt die U/Pb-Datierung zum Einsatz (unter anderem Woodhead et al., 2006).

Holozäne Klima-Rekonstruktionen mit Stalagmiten liegen beispielsweise vor für das Sauerland (Niggemann et al., 2003a), die Schwäbische Alb (Wackerbarth et al., 2009), Österreich (Boch et al., 2009), Schweden (Sundqvist et al., 2007, 2009), Rumänien (Onac et al., 2002), Nord-Italien (Frisia et al., 2003, 2005), Irland (McDermott et al., 2001), Brasilien (Bertaux et al., 2002), Barbados (Mangini et al., 2007a) und China (Wang et al., 2005). Dies ist nur eine kleine Auswahl, die jedoch die weite Verbreitung des Klima-Archivs Stalagmiten belegt. Dennoch sind wenig Records verfügbar, die das komplette Holozän umfassen und durch die Kombination mehrerer Stalagmiten aus derselben Höhle eine Reproduzierbarkeit der gewonnenen Klima-Daten ermöglichen.

Grundsätzlich enthalten die Kohlenstoff-Isotope wertvolle Informationen über Bodenprozesse und die Vegetation. Da in der Spannagelhöhle die oben beschriebenen Lösungsvorgänge in Zusammenhang mit Sulfiden stattfinden, sind die Kohlenstoff-Isotopiewerte in den Spannagel-Stalagmiten nicht klimatisch geprägt, sondern weisen die Signatur des anstehenden Gesteins auf und kommen somit nicht als Archiv des Paläoklimas in Frage. Umso mehr interessieren in der hochalpinen Höhle die Isotope des Sauerstoffs. In den Verhältnissen des seltenen schweren Isotops  $^{18}\text{O}$  zum häufigen  $^{16}\text{O}$  sind Informationen über Temperatur und Niederschlag zur Bildungszeit enthalten.

## 2.2.2 Sauerstoff-Isotope als Klima-Proxy

### 2.2.2.1 Grundlagen

$\delta^{18}\text{O}$  gehört zu den wichtigsten und etabliertesten Klima-Proxies im Zusammenhang mit der Untersuchung von Stalagmiten. Dabei bietet das Verhältnis der stabilen Sauerstoff-Isotope gleichermaßen große Möglichkeiten für die Klima-Rekonstruktion als auch eine Herausforderung bei der Interpretation der Daten. Dies liegt darin begründet, dass die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus einer ganzen Fülle von Prozessen resultieren, die sich abspielen, bevor sich in der Höhle der Stalagmit bildet (Lachniet, 2009).

Seit den 1960er und 70er Jahren werden Stalagmiten zur Rekonstruktion des Paläoklimas untersucht (Broecker et al., 1960; Hendy und Wilson, 1968; Duplessy et al., 1970; Emiliani, 1971; Hendy, 1971), unter anderem, weil sie ein weit verbreitetes terrestrisches Archiv sind. Man hat festgestellt, dass die Bedingungen in Höhlen recht stabil sind und man davon ausgehen kann, dass sie die Durchschnittstemperatur der Umgebung reflektieren (Poulson und White, 1969). Findet die Stalagmiten-Bildung unter Gleichgewichtsbedingungen statt, werden die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte lediglich von zwei Variablen beeinflusst: den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Tropfwassers und der Höhlentemperatur über den Mechanismus der Gleichgewichtsfractionierung zwischen Wasser und Calcit (Hendy, 1971; Kim und O'Neil, 1997; Kim et al., 2007). Neben diesem scheinbar einfachen Zusammenhang gibt es jedoch zahlreiche Variationen des  $\delta^{18}\text{O}$  im globalen Wasserzyklus (Rozanski et al., 1993; Gat, 1996), die in nicht zu unterschätzendem Ausmaß das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfsteins beeinflussen können.

Zur Gewinnung der stabilen Isotopie-Daten wurden automatisierte Messverfahren für die Analyse kleinster Probenmengen entwickelt. Daraus resultieren hochaufgelöste Zeitreihen (Wurster et al., 1999; Spötl & Matthey, 2006a; Treble et al., 2007). Ein besonderer Fokus liegt in jüngerer Zeit auf der Untersuchung globaler Telekonnektionen mit Hilfe der  $\delta^{18}\text{O}$ -Records (Wang et al., 2001, 2004; Yuan et al., 2004; Cruz et al., 2005; Cheng et al., 2006; Shakun et al., 2007). In idealer Weise bilden die Stalagmiten-Daten hierbei eine Erweiterung der auf Meeressedimenten basierenden Chronologien, die durch das Limit der  $^{14}\text{C}$ -Datierungsmethode bei 45.000 Jahren zeitlich begrenzt sind.

Setzt man  $\delta^{18}\text{O}$  als Klimaproxy ein, muss man sich ein möglichst umfassendes Verständnis verschaffen über die Prozesse, welche die Isotopie-Verhältnisse im Kalk bestimmen. Untersucht wird das Verhältnis des seltenen Isotops  $^{18}\text{O}$  zum häufigen Isotop  $^{16}\text{O}$ , dargestellt in der Delta-Notation:

$$\delta^{18}\text{O} = \left( \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{sample}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}} \right) \times 1000$$

Als Standard für Carbonat wird der „Pee Dee Belemnite“ (PDB) (Craig, 1957) verwendet, für Wasser das „Standard Mean Ocean Water“ (SMOW) beziehungsweise „Vienna“ PDB (VPDB) und VSMOW. Die Verhältnisse werden in ‰ (Promill) angegeben. Die Werte der Standards sind definitionsgemäß 0‰, die Variationen im  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert sind folglich die Abweichungen relativ zum Standard. Zur Umrechnung von einem Standard in den anderen benutzt man folgende Zusammenhänge:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03091(\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}) + 30.91$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.97002(\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}) - 29.98$$

Hat eine Probe einen höheren  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als eine andere, spricht man von „angereichert“ beziehungsweise „schwerer“, bei niedrigeren Werten von „abgereichert“ beziehungsweise „leichter“.

#### 2.2.2.2 Gleichgewichtsfractionierung und kinetische Fractionierung

Geprägt wird das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal im Wasserkreislauf beginnend mit den Vorgängen an der Ozean-Oberfläche, über die Evaporation bis hin zur Kondensation von atmosphärischem Wasserdampf. Bei den Phasenübergängen finden Fraktionierungsprozesse statt, bei denen ein Isotop gegenüber einem anderen bevorzugt in die andere Phase übergeht, beispielsweise bei der Evaporation der flüssigen Phase in die Gasphase oder beim Ausfällen von Calciumcarbonat aus gelöstem Bicarbonat im Tropfwasser. Die Fraktionierung lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

mit  $\alpha$  als Fraktionierungsfaktor und R als Isotopenverhältnis zwischen den Substanzen A und B (Sharp, 2007). Diese Fraktionierungen können unter Gleichgewichtsbedingungen stattfinden oder aber von kinetischen Prozessen beeinflusst sein, so dass der resultierende

$\delta^{18}\text{O}$ -Wert nicht direkt die klimatischen Bedingungen bei der Bildung widerspiegelt (Lachniet, 2009).

Als Ausgangspunkt für den Wasserkreislauf und damit auch für die Prägung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Signals fungiert der Ozean. Abb. 8 stellt die globale Verteilung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Ozean dar (Lachniet, 2009).

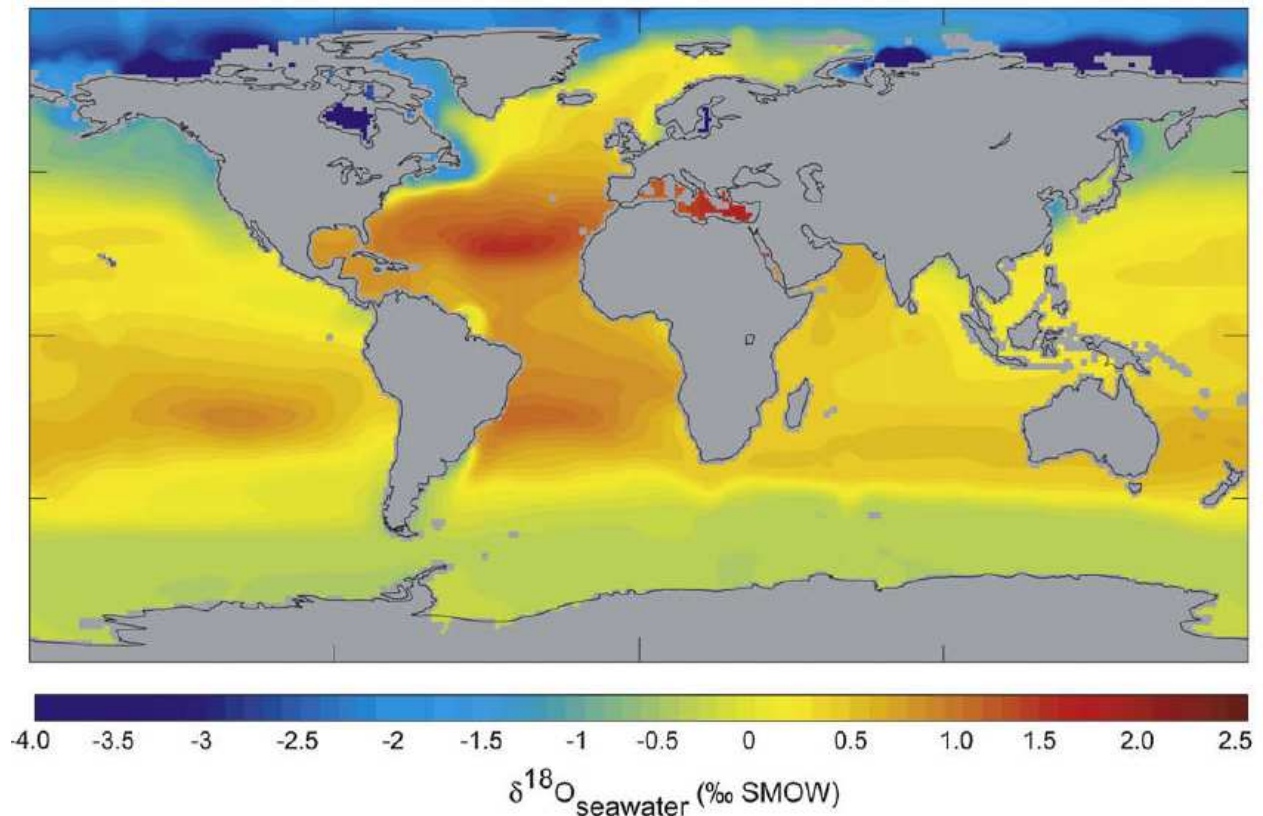


Abb. 8: Globale Verteilung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Ozean (Lachniet, 2009)

Beeinflusst wird die Isotopie von der Salinität, welche wiederum von der Evaporation, dem Niederschlag über dem Ozean, der Meereis-Schmelze, der atmosphärischen und ozeanischen Zirkulation und der Süßwasserzufuhr geprägt wird. So schlagen sich beispielsweise Zonen erhöhter Verdunstung und Bereiche erhöhten Eintrags von Süßwasser über große Flusssysteme in den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten nieder. Bei der Verdunstung geht bevorzugt das leichtere  $^{16}\text{O}$  in die Gasphase über, so dass der entstehende Wasserdampf abgereichert ist (Lachniet, 2009).

Die Gleichgewichts-Fraktionierung zwischen flüssigem Wasser und Wasserdampf kann folgendermaßen berechnet werden (Clark und Fritz, 1997):



$$1000 \ln \alpha_{\text{liquid-vapor}} = 1.137 \left( \frac{10^6}{T_k^2} \right) - 0.4156 \left( \frac{10^3}{T_k} \right) - 2.0667$$

wobei T die Temperatur in Kelvin ist. Bei 25°C (298K) ergibt sich bei einem Ausgangswert des Meerwassers von 0,0‰ für den Wasserdampf ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -9,34‰ SMOW. Zusätzlich dazu findet bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von weniger als 100% eine kinetische Fraktionierung statt:

$$\Delta \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{liquid-vapor}} = 14.2(1 - h)\text{‰}$$

mit h als relative Feuchte (Gonfiantini, 1986; Clark und Fritz, 1997). Nach der Verdunstung kommt es über die Wolkenbildung wieder zum Ausregnen. Diese Kondensation von der gasförmigen zur flüssigen Phase ist im Gegensatz zur Verdunstung ein Gleichgewichts-Prozess. Aufgrund der Tatsache, dass  $^{18}\text{O}$  generell leichter in die „stärker kondensierte“ Phase übergeführt wird, reichert sich der verbleibende Wasserdampf ab, hat also einen negativeren  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als der Niederschlag (Lachniet, 2009). Zur Kondensation ist ein Temperaturrückgang in der Wolke notwendig, was durch orographischen Aufstieg, Konvektion oder Advektion verursacht werden kann. Die Menge der kondensierenden Feuchtigkeit und damit auch der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des in der Wolke verbleibenden Wasserdampfes ist primär eine Funktion der Temperatur und der Menge des Wasserdampfes (Dansgaard, 1954; Alley und Cuffey, 2001). Dieser Prozess der fortschreitenden Kondensation und der dadurch stattfindenden Abreicherung in Bezug auf  $\delta^{18}\text{O}$  wird als Rayleigh Prozess bezeichnet. Der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes lässt sich wie folgt berechnen:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}(f)} \approx \delta_0^{18}\text{O}_{\text{vapor}} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{liquid-vapor}} \times \ln f$$

mit  $\delta_0^{18}\text{O}_{\text{vapor}}$  als initialem  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes, f als Fraktionierung des in der Wolke verbleibenden Wasserdampfes und  $\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{liquid-vapor}}$  als Fraktionierungsfaktor zwischen gasförmiger und flüssiger Phase, welcher fast identisch ist mit  $1000 \ln \alpha$  (Clark und Fritz, 1997; Sharp, 2007). Der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Niederschlags ergibt sich bei der Temperatur T als:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{rain}(f)} \approx \delta^{18}\text{O}_{\text{vapor}(f)} + \varepsilon^{18}\text{O}_{\text{liquid-vapor}(T)}$$

Abb. 9 zeigt die Abnahme des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes in der flüssigen, gasförmigen und festen Phase des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur (Lachniet, 2009).

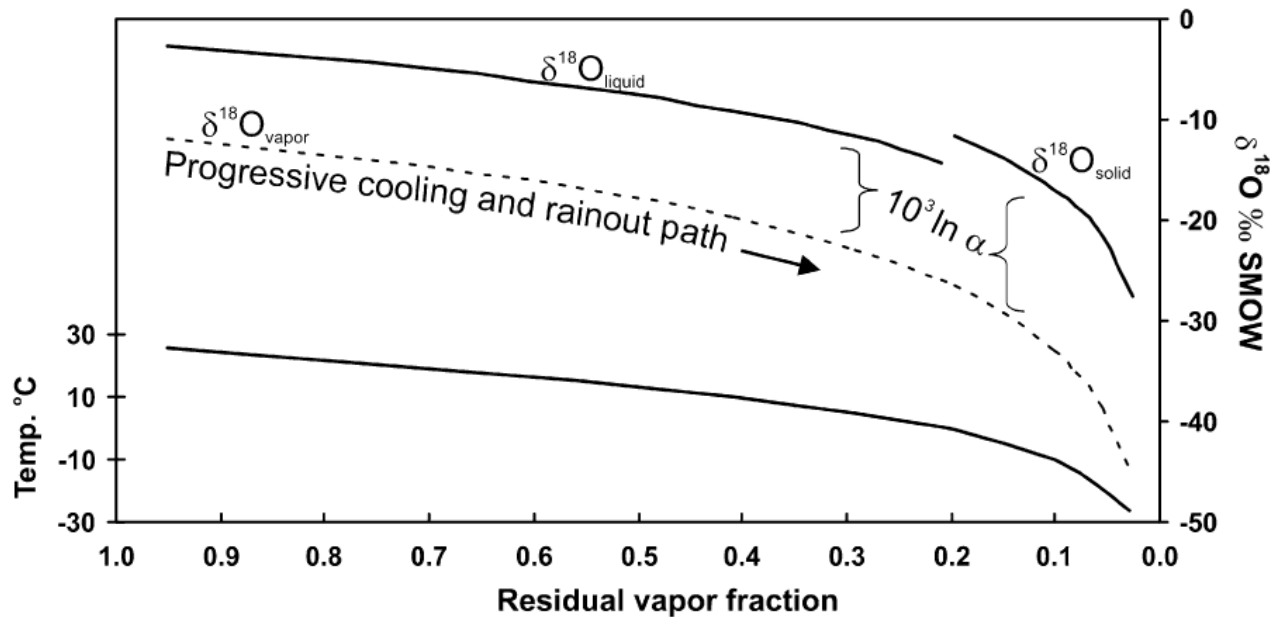


Abb. 9: Rayleigh Prozess mit der Annahme, dass der  $\delta^{18}\text{O}$ -Ausgangswert des Ozeans  $0,0\text{‰}$  ist, die relative Luftfeuchtigkeit  $85\%$  und zu Beginn des Prozesses die Temperatur  $25^\circ\text{C}$  beträgt (Lachniet, 2009).

### 2.2.2.3 Isotopen-Effekte und Luftmassen-Geschichte

Das Entweichen von Wasserdampf aus einer Luftmasse ist temperaturabhängig, da die unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindende Kondensation eine Abkühlung erfordert (Dansgaard, 1964). Die Menge des kondensierenden Wasserdampfes ist proportional zur Temperaturabnahme (Dansgaard, 1954, 1964). Aufgrund von orographischen oder atmosphärischen Prozessen während des zurückgelegten Weges können zwei Luftmassen derselben Herkunft unterschiedliche  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte haben (Rozanski et al., 1993). Basierend auf dem IAEA-Stationsnetz (International Atomic Energy Agency) und einer Interpolation für die dazwischen liegenden Regionen zeigt Abb. 10 die globale Verteilung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags (Bowen und Wilkinson, 2002 und Lachniet, 2009).

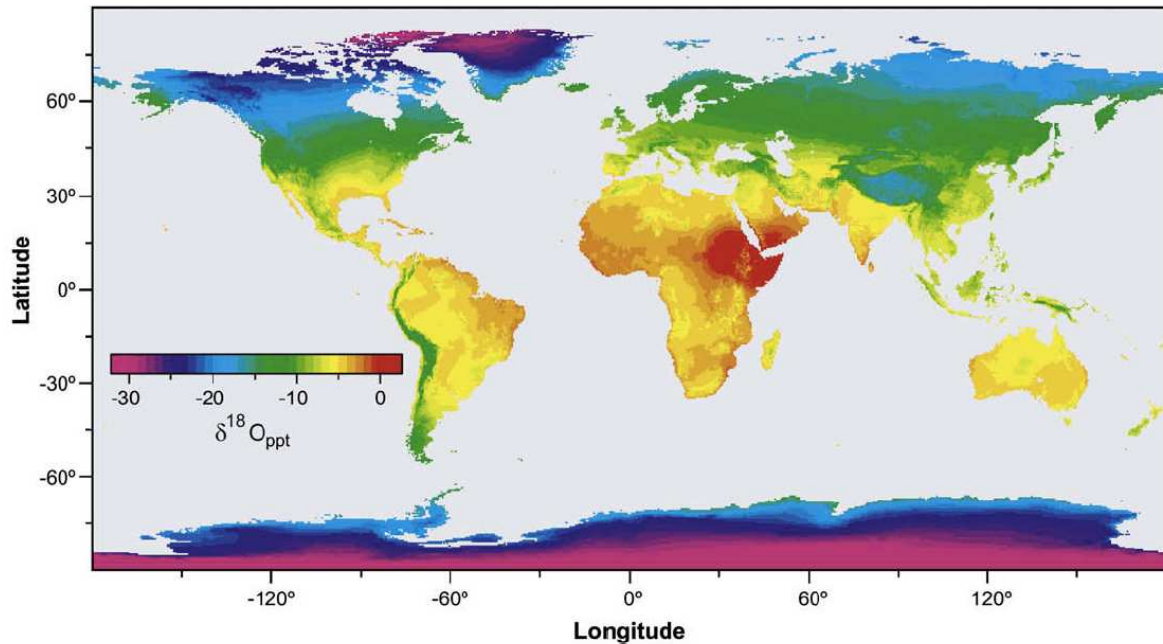


Abb. 10: Globale Verteilung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags (Lachniet, 2009)

Die schwersten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sind demnach in den Tropen und Subtropen zu finden. Der festgestellte Zusammenhang zwischen der Jahresdurchschnittstemperatur an einem bestimmten Ort und dem durchschnittlichen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Niederschlags wurde von Dansgaard (1964) wie folgt berechnet:

$$\delta^{18}\text{O} = 0.69(\text{MAT}) - 13.6\text{‰ SMOW}$$

Diese Beziehung ist gültig für die mittleren und hohen Breiten, wobei sich gezeigt hat, dass die Steigung nicht linear ist und beachtlich schwanken kann über die Zeit und je nach untersuchter Region. Es wurden Werte zwischen +0,17 und +0,9‰/°C ermittelt. Jahreszeitliche Unterschiede sind typischerweise dergestalt, dass die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Winters leichter sind als die des Sommers. Grund hierfür ist primär die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsfractionierung, zum Teil aber auch die unterschiedliche Herkunft des Niederschlags.

Mit „Höheneffekt“ wird das Phänomen bezeichnet, das die Abnahme des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes mit der Zunahme der Höhenlage beschreibt (Clark und Fritz, 1997). Hier kommen die Temperaturabhängigkeit und der Rayleigh Prozess durch das Anheben der Luftmasse an einem orographischen Hindernis zum Tragen. Typische Werte liegen bei -2 bis -3‰/km Höhenzunahme (Gonfiantini et al., 2001; Poage und Chamberlain, 2001; Fleitmann et al., 2004; Lachniet und Patterson, 2006).

Weitere festgestellte Zusammenhänge sind der so genannte „Kontinentaleffekt“, unter dem die Abnahme des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes mit zunehmender Distanz vom Ozean verstanden wird (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993; Clark und Fritz, 1997) und der „Mengeneffekt“, der die Abnahme des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes mit zunehmender Niederschlagsmenge beschreibt (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993; Bony et al., 2008; Risi et al., 2008) und vor allem in den Tropen dominant ist.

Wie bereits erwähnt, hat auch die Quelle der Feuchtigkeit einen maßgeblichen Einfluss auf den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Niederschlags, da unterschiedliche Wege der Luftmassen und die Temperatur und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in der Herkunftsregion verschieden sein können (LeGrande und Schmidt, 2006). Ein weiterer Steuerungsfaktor ist die Saisonalität, hier vor allem der relative Anteil von Sommer- beziehungsweise Winterniederschlag.

#### 2.2.2.4 Korrelation zu Ozean-Atmosphäre-Phänomenen

Eine der Stärken von Speläothemen als Klima-Archiv ist ihre Nutzung bei der Rekonstruktion von atmosphärischen Zirkulationsmustern wie El Niño/Southern Oscillation (ENSO) (Ropelewski und Halpert, 1987), Lageänderungen der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) (Hastenrath, 2002) oder der Nordatlantischen Oszillation (NAO) (Hurrell et al., 2003). Im Rahmen von Modellierungen konnten sehr gut die Zusammenhänge zwischen  $\delta^{18}\text{O}$  und Klima für rezente Messwerte gezeigt werden.

#### 2.2.2.5 $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in der Bodenzone und im Epikarst

Es liegt auf der Hand, dass der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Bodenwassers im Wesentlichen geprägt ist durch den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Niederschlags. Das infiltrierende Wasser ist eine Teilfraktion des Jahresniederschlags, da durch Evaporation, Transpiration und Abfluss wechselnd große Anteile verloren gehen (Fetter, 1994). Evaporation beispielsweise zieht schwerere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des verbleibenden Bodenwassers nach sich (Allison, 1982; Tang und Feng, 2001), wobei das Ausmaß der  $\delta^{18}\text{O}$ -Anreicherung relativ zur Feuchtigkeit in den Bodenporen und zur Menge des verdunstenden Wassers ist (Allison, 1982; Barnes und Allison, 1983; Fontes et al., 1986). Besonders heftige Niederschläge, die sich durch eine leichte  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopie auszeichnen, haben einen großen Beitrag zum Bodenwasser und steuern der isotopischen Anreicherung durch Evaporation entgegen (Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1993; Gat, 1996; Clark und Fritz,

1997). Da Pflanzen-Transpiration keine isotopische Fraktionierung hervorruft, ist eine direkte Beeinflussung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes durch biotische Aktivität nicht zu erwarten (Longinelli und Edmond, 1983; Gat, 1996), wenn auch die Vegetationsdichte und der Vegetationstyp eine Rolle spielen (Moreira et al., 1997).

Unter Epikarst versteht man die oberste Zone des anstehenden Gesteins, im Falle des Kalksteins geprägt durch Lösungsstrukturen in der vadosen Zone (Klimchouk, 2000; Williams, 2008), wo das Wasser Mischungs- und Speicherungsprozessen ausgeliefert ist (Yonge et al., 1985; Williams, 2008). Wenn Grundwasser in luftgefüllten Hohlräumen evaporiert, wird der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des verbleibenden Wassers ansteigen, so dass es beispielsweise in semi-ariden Gebieten dazu kommen kann, dass die Höhlenwässer schwerere Isotopie-Werte haben als der Niederschlag im Jahresschnitt (Bar-Matthews et al., 1996, 2003; Carrasco et al., 2006).

#### 2.2.2.6 $\delta^{18}\text{O}$ im Höhlensystem

Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers sind eine Funktion der Saisonalität bei der Anreicherung des Grundwassers und Modifikationen innerhalb der Bodenzone und des Epikarstes. Durch Mischungsprozesse kommt es zu einer Dämpfung des ursprünglichen Isotopen-Signals des Niederschlags (Perrin et al., 2003; Cobb et al., 2007; Matthey et al., 2008). In vielen Höhlen der humiden Zone liegt die relative Luftfeuchtigkeit bei annähernd 100%, so dass Evaporation in der Höhle in einem vernachlässigbar geringen Umfang stattfindet.

Will man aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Kalkes direkt Klimainformationen ableiten, ist es notwendig, dass sich bei der Bildung die Phasen des Wassers, des gelösten und des ausgefällten Carbonats im isotopischen Gleichgewicht befanden (Hendy, 1971). Es resultiert dabei ein Isotopenwert, der dominiert ist vom größten Reservoir, in diesem Fall vom Wasser, welches ungefähr  $10^4$  mal mehr Sauerstoffatome enthält als die Carbonat-Spezies (Dreybrodt, 2008). Diese Bedingungen trifft man vor allem dann an, wenn die ablaufenden Isotopen-Austauschreaktionen genügend Zeit haben, stattzufinden (Hendy, 1971; Sharp, 2007). Die temperaturabhängige Sauerstoff-Isotopen-Fraktionierung im Gleichgewicht zwischen Wasser und ausgefälltem Carbonat führt zu einem bevorzugten Einbau von  $^{18}\text{O}$  in das  $\text{CaCO}_3$ ,

welches stabilere Bindungen hat (Sharp, 2007). Kim und O'Neil (1997) haben für synthetisches Carbonat den folgenden Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktor ermittelt:

$$1000 \ln \alpha_{(\text{calcite-water})} = 18.03(10^3 T^{-1}) - 32.42$$

mit  $1000 \ln \alpha_{(\text{calcite-water})}$  als Fraktionierung zwischen Calcit und Wasser und T als Temperatur in K. Die Werte für  $1000 \ln \alpha_{(\text{calcite-water})}$  schwanken zwischen 26,12 und 33,62‰ und die Steigung von  $d \delta^{18}\text{O}_{\text{ct}}/dT$  beträgt zwischen -0,18 und -0,23‰ °C<sup>-1</sup> für Temperaturen von 35°C beziehungsweise 5°C (Abb. 11):

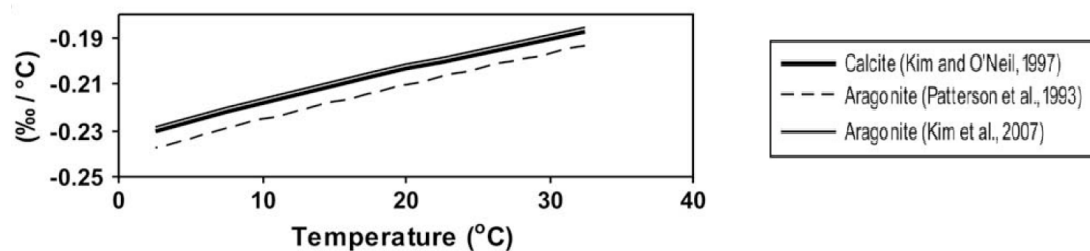


Abb. 11: Gradient der delta<sup>18</sup>O-Gleichgewichts-Fraktionierung als eine Funktion der Temperatur für Calcit und Aragonit (Lachniet, 2009)

Im Falle von unvollständigen beziehungsweise sehr raschen Reaktionen, in denen der Gleichgewichtszustand zwischen den Phasen nicht erreicht wird, spricht man von kinetischer Fraktionierung. Dies wird meist verursacht von schneller und / oder intensiver CO<sub>2</sub>-Ausgasung (Hendy 1971). Kinetische Effekte ziehen eine gleichgerichtete Beeinflussung der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopie nach sich (Fornaca-Rinaldi et al., 1968; Fantidis und Erhalt, 1970). Die Rate der CO<sub>2</sub>-Ausgasung wird bestimmt durch den pCO<sub>2</sub>-Gradient, der wiederum stark abhängig ist von der Intensität der biologischen Aktivität in der Bodenzone (Baldini et al., 2008). In gut belüfteten Höhlen entspricht der pCO<sub>2</sub> in der Höhlenluft dem der Atmosphäre, also für die vorindustrielle Zeit etwa 280ppm. Die δ<sup>18</sup>O-Werte des Tropfwassers dagegen sind bis zu einer Größenordnung schwerer (Holland et al., 1964). In schlecht durchlüfteten Höhlen kann der CO<sub>2</sub>-Partialdruck höher sein (Gillieson, 1996), was zu einem schwächer ausgebildeten Gradienten zwischen Tropfwasser und Höhlenluft und damit zu einer langsameren Ausgasung führt. Im Gegensatz dazu kommt es bei hohen Gradienten zu rascher Ausgasung und einer Anreicherung des <sup>18</sup>O aufgrund eines isotopischen Ungleichgewichts im ausgefallten Kalk (Hendy, 1971).

### 2.2.2.7 Quantitative Paläotemperatur-Rekonstruktionen

Aufgrund der komplexen Zusammenhänge zwischen  $\delta^{18}\text{O}$  in der Atmosphäre, Hydrosphäre und in der Höhle, sind die Veröffentlichungen, in denen mit Hilfe von  $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihen aus Stalagmiten Paläotemperaturen rekonstruiert wurden, nach wie vor rar. Für solche Anwendungen ist es nötig, die Jahresdurchschnittstemperatur der Höhlenumgebung, die Temperatur in der Höhle und die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers zu kennen. Die klassische Formel zur Berechnung des Zusammenhangs zwischen  $\delta^{18}\text{O}$  und Temperatur ist die folgende (Epstein et al., 2007):

$$T \text{ (}^\circ\text{C)} = 15.75 - 4.3(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}}) + 0.14(\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{water-SMOW}})^2$$

Da die Gleichung zwei Unbekannte enthält, ist es erforderlich, Werte entweder für Paläotemperaturen oder für das  $\delta^{18}\text{O}$  des Wassers aus der Vergangenheit zu berechnen. Dazu eignen sich beispielsweise Grundwasser und Flüssigkeitseinschlüsse. Eine weitere Möglichkeit ist es, rekonstruierte Temperaturen zu verwenden und mit Hilfe der entsprechenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eine Transferfunktion aufzustellen. Dies ist weiter unten für den Fall der Probe SPA 12 aus der Spannagelhöhle beschrieben (Mangini et al., 2005).

Die in dieser Arbeit verwendeten  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten wurden am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Innsbruck durch Prof. Dr. Christoph Spötl und Manuela Wimmer ermittelt. Die Proben werden im dortigen Labor mit einem Micromilling-System gewonnen und mit einem Finnigan DELTAplusXL Isotope Ratio Mass Spectrometer gemessen.

## 2.3 Absolute Altersbestimmung mit der Thorium/Uran-Methode

Um diese Klima-Informationen einer Bildungszeit zuordnen zu können, bedarf es einer möglichst exakten Datierungsmethode. Die altersmäßige Einordnung von Sintern begann in den 1950er Jahren mit Hilfe der in den USA neu entwickelten Radiokarbonmethode, die es ermöglicht aufgrund des im Kalk enthaltenen Kohlenstoffs eine absolute Altersdatierung vorzunehmen. Ende der 1980er Jahre gelang dann mit der Anwendung der Thorium/Uran-Methode ein Quantensprung im Bereich der Datierung: mit wesentlich geringeren

Probenmengen kann eine viel höhere Genauigkeit erzielt werden (Edwards et al., 1987). Einer der ersten kontinuierlichen Records wurde 1992 von Winograd für Sinter aus dem Devils Hole (Nevada) veröffentlicht. Die Thorium/Uran-Methode ist bis zu einem Probenalter von etwa 400 bis 500ka (1ka = 1000 Jahre) einsetzbar.

Die Th-/U-Methode bedient sich der Zerfallsreihe von  $^{238}\text{U}$  über kurzlebige Tochternuklide zu  $^{234}\text{U}$  und weiter zu  $^{230}\text{Th}$ . Die Halbwertszeiten betragen 4,5 Mrd. Jahre bei  $^{238}\text{U}$ , 248 000 Jahre bei  $^{234}\text{U}$  und 75 200 Jahre bei  $^{230}\text{Th}$  (Dorale et al. 2004).

Die Möglichkeit der genauen Datierung von Speläothemen mit der Th/U-Methode beruht auf der Tatsache, dass Uran in Form von  $\text{U}^{6+}$  und  $\text{UO}^{22+}$  durch seine gute Löslichkeit mobil im Wasser vorliegt und somit in das Kalk-Gitter eingebaut wird. Thorium liegt als unlösliches  $\text{Th}^{4+}$ -Ion vor und wird daher nicht in das Kristallgitter integriert. Daraus folgt, dass das gesamte Thorium, welches man im Stalagmiten-Kalk findet, aus dem radioaktiven Zerfall des Urans stammen muss (Dorale et al. 2004).

Die Aktivität einer Nuklidmenge N ist die Anzahl der in einem Zeitintervall zerfallenden Atome:

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

Sie wird in eckigen Klammern angegeben und trägt die Einheit decays per minute (dpm).

Das Zerfallsgesetz folgt aus der Integration der obigen Gleichung:

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda t}$$

mit  $N(t)$ : Anzahl der Atome zur Zeit t

$N(0)$ : Anzahl der Atome zur Zeit t=0

$\lambda$ : Zerfallskonstante



Die Zerfallskonstante  $\lambda$  berechnet sich aus der Halbwertszeit  $T_{1/2}$ :

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Das Aktivitätsverhältnis  $[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]$  wird in Delta-Notation in Promille angegeben:

$$\delta^{234}\text{U} = \frac{\left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{gem}} - \left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{Ggw}}}{\left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{Ggw}}} \cdot 1000 = \left( \left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]_{\text{gem}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ [‰]}$$

Aus den Aktivitätsverhältnissen  $[^{234}\text{U}/^{238}\text{U}]$  und  $[^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}]$  wird das Alter der Probe berechnet nach

$$\left[ \frac{^{230}\text{Th}}{^{234}\text{U}} \right] = \frac{1 - e^{-\lambda_{230}t}}{\left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]} + \left( 1 - \frac{1}{\left[ \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right]} \right) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \left( 1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t} \right)$$

Diese Gleichung ist analytisch nicht lösbar, sondern nur graphisch oder iterativ. Abb. 12 zeigt die graphische Lösung mit Isochronen:

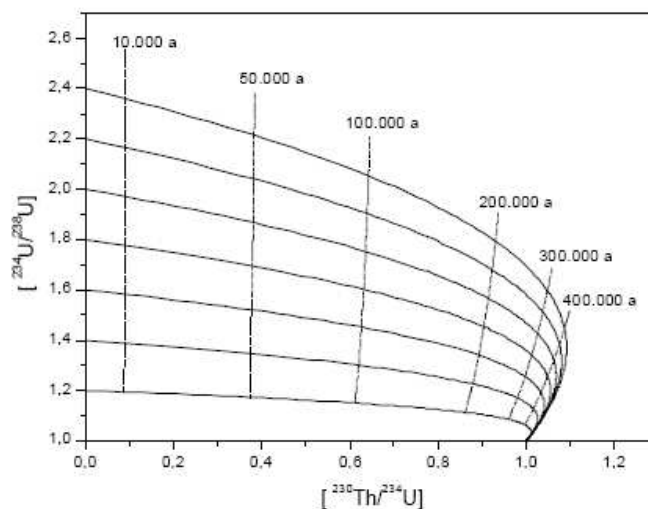


Abb. 12: Altersberechnung durch graphische Lösung mit Isochronen (Neff, 2001)

Voraussetzungen für eine gute Datierung sind ein ausreichender Uran-Gehalt der Probe, kein oder ein kalkulierbares initiales  $^{230}\text{Th}$  und der Ausschluss von Lösungs- und Rekristallisationsprozessen (Dorale et al. 2004).

Die Annahme, dass die gesamte Menge des im Tropfstein enthaltenen  $^{230}\text{Th}$  aus dem Zerfall von Uran resultiert, stimmt oft nicht mit der Realität überein. Stattdessen liegt eine Verunreinigung mit initialem  $^{230}\text{Th}$  durch Tonminerale und anderes detritisches Material vor. Da der Detritus in der Regel mehrere Millionen Jahre alt ist, befinden sich die Isotope der Uran- Zerfallsreihe im radioaktiven Gleichgewicht. Man trifft die Annahme, dass  $^{232}\text{Th}$  und  $^{238}\text{U}$  im Detritus in einem Konzentrationsverhältnis von  $3,8 \pm 1,0$  vorliegen. Was das initiale  $^{230}\text{Th}$  betrifft, so eignet sich die Messung von  $^{232}\text{Th}$  als Maß für die Verunreinigung (Neff, 2001).

Die Isotope der U-Zerfallsreihe befinden sich aufgrund des hohen Alters im radioaktiven Gleichgewicht, so dass ihre Aktivitäten gleich sind:

$$[^{238}\text{U}]_{\text{detr}} = [^{234}\text{U}]_{\text{detr}} = [^{230}\text{Th}]_{\text{detr}}$$

Durch Subtraktion des detritischen Anteils von der gemessenen Aktivität der Isotope  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  und  $^{230}\text{Th}$  erhält man das Alter des reinen Calcits (Neff 2001):

$$[^{238}\text{U}]_{\text{Calcit}} = [^{238}\text{U}]_{\text{gem}} - [^{238}\text{U}]_{\text{detr}}$$

$$[^{234}\text{U}]_{\text{Calcit}} = [^{234}\text{U}]_{\text{gem}} - [^{234}\text{U}]_{\text{detr}}$$

$$[^{230}\text{Th}]_{\text{Calcit}} = [^{230}\text{Th}]_{\text{gem}} - [^{230}\text{Th}]_{\text{detr}}$$

Die Genauigkeit der Datierung einer Probe mit einer Masse von 100mg und einem  $^{238}\text{U}$  - Gehalt von 1ppm lässt sich bei einem analytischen Fehler von 2% angeben mit  $500 \pm 6$  Jahre,  $10\,000 \pm 40$  Jahre,  $50\,000 \pm 180$  Jahre,  $120\,000 \pm 500$  Jahre und  $500\,000 \pm 15\,000$  Jahre (Dorale et al. 2004).

Zur Datierung mit der Th/U-Methode werden den Stalagmiten entlang der Wachstumsachse Proben von einigen 100mg entnommen (Abb. 13).



*Abb. 13: Schematische Darstellung der Probenentnahme für die Th/-U-Datierung entlang der Wachstumsachse*

Die Kalkstücke werden mit 7N HNO<sub>3</sub> angeleached, um Verschmutzungen der Oberfläche zu entfernen. Nach dem Wiegen und Lösen der Proben gibt man die künstlichen Isotope <sup>233</sup>U und <sup>229</sup>Th in Form von Spikes zur Lösung hinzu. In die Berechnung des Alters gehen die Isotopenverhältnisse <sup>234</sup>U/<sup>233</sup>U, <sup>233</sup>U/<sup>238</sup>U und <sup>230</sup>Th/<sup>229</sup>Th ein. Den Hauptteil der chemischen Aufbereitung stellt die Trennung von Uran und Thorium mit Hilfe von Ionenaustauscher-Säulen in einem Clean-Lab dar. 10ml fassende Kunststoffsäulen werden mit dem Kunstharz Dowex gefüllt, welches je nach hinzugefügter Säure bestimmte Ionen passieren lässt und andere an das Harz bindet. Zunächst wird die gespikete Probenlösung eingedampft und in 2ml 8,5N HCl gelöst. Die Säule wird ebenfalls mit 8,5N HCl geladen. Nachdem die Probe auf die Säule gegeben wurde, spült man mit 8,5N HCl und fängt in einem Becher Thorium und Calcium auf. In einem separaten Becher erhält man dann durch Spülen mit MilliQ-H<sub>2</sub>O die Uran-Eisen-Fraktion. Der Inhalt der beiden Gefäße wird eingedampft und für den nächsten Säulengang in 7N HNO<sub>3</sub> gelöst. Die mit 7N HNO<sub>3</sub> geladene Säule bindet sowohl Uran als auch Thorium an das Harz, so dass man durch das Spülen mit HNO<sub>3</sub> die restlichen Stoffe entfernen kann. Thorium und Uran werden mit Hilfe von MilliQ-H<sub>2</sub>O, 1N HBr und 8,5N HCl eluiert. Diese Lösung wird bis auf einen winzigen Tropfen eingedampft, welcher anschließend auf einen hochreinen Rheniumdraht aufgebracht wird.

Die Messungen wurden in der Forschungsstelle Radiometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften an einem Thermionen-Massenspektrometer (TIMS) der Firma Finnigan vorgenommen. Die Probe wird von einem Evaporationsfilament abgedampft und mit einem zweiten Filament ionisiert. Nach dieser thermischen Ionisation werden die Ionen mit einer Hochspannung von 10kV beschleunigt, durch ein elektromagnetisches Linsensystem fokussiert und in einem wassergekühlten 90° Sektorfeldmagneten nach der spezifischen Ladung der Ionen aufgetrennt. Mit drei Detektor-Systemen werden die Ionenströme nachgewiesen (Neff, 2001). Nähere Angaben zur Messung am TIMS in Heidelberg finden sich beispielsweise in Neff (2001) und Scholz (2005).

# **3. Stalagmiten aus der Spannagelhöhle (Tirol, Österreich) als holozänes Klima- Archiv**

## **3.1 Allgemeine Einführung**

Stalagmiten als Archive des holozänen Klimas werden seit einigen Jahren vermehrt eingesetzt. Studien aus verschiedenen Teilen der Erde (siehe Kapitel 2.2) belegen das große Potential dieses Klima-Archivs. Oftmals umfassen die Stalagmiten-Kurven jedoch nicht die gesamte Zeitspanne des Holozän und äußerst selten handelt es sich um unter Verwendung mehrerer Stalagmiten aus derselben Höhle zusammengesetzte Datenreihen. Dieses Verfahren ermöglicht eine Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Hinblick darauf, ob sich in den Isotopen-Daten tatsächlich die Klimageschichte widerspiegelt, denn man muss davon ausgehen, dass das Stalagmiten-Wachstum in einer bestimmten Höhle zu einer bestimmten Zeit von den identischen Klimaeinflüssen gesteuert wurde.

Voraussetzung für eine solche kombinierte Kurve ist, dass man mehrere Stalagmiten eines Zeitabschnitts in einer Höhle vorfindet. In der hochalpinen Spannagelhöhle (Tirol, Österreich) war dies der Fall. Es konnten im Laufe der letzten Jahre insgesamt fünf Holozäne Stalagmiten zu einem gemeinsamen Klima-Record zusammengesetzt werden. In den folgenden Kapiteln wird zunächst die Umgebung der Spannagelhöhle vorgestellt und anschließend gezeigt, wie in einem ersten Schritt drei Stalagmiten zu COMNISPA (Combined Isotopes Spannagel) kombiniert wurden. COMNISPA wird über den Vergleich mit anderen Archiven in den Kontext des alpinen und überregionalen Klimas gestellt. In einem weiteren Teil wird demonstriert, wie der Record durch das Hinzunehmen von zwei weiteren Tropfsteinen und vor allem durch die Entwicklung einer neuartigen Methode für die Verknüpfung mehrerer Isotopen-Zeitreihen zu einer 11.000 Jahre umfassenden hochpräzisen Klima-Kurve wurde (COMNISPA2). Den Abschluss bildet ein Vergleich mit einem Speläothem aus der Obirhöhle (Südkärnten, Österreich).

## 3.2 Die Spannagel-Höhle und ihre Umgebung

### 3.2.1 Lage

Die etwa 10km Gesamtlänge umfassende Spannagelhöhle („Höhle beim Spannagelhaus“, Kataster-Nummer 2515/1) liegt im österreichischen Bundesland Tirol am Talschluss des Tuxertals, welches seinerseits eine Fortsetzung des Zillertals darstellt. Ziller- und Tuxertal gehören zu den Nord-Süd-verlaufenden Seitentälern des Inns. Etwa 35km östlich von Innsbruck verlässt man bei Jenbach das Inntal, um in südlicher Richtung in das Zillertal zu gelangen. Nach weiteren 30km erreicht man den Touristenort Mayrhofen, wo das Tuxertal in westlicher Richtung abzweigt. Bei Vorderlanersbach schlägt das Tal eine südliche Richtung ein bis zum Talschluss bei Hintertux. Von dort aus sind Berge und Gletscher über moderne Gondelbahnen erreichbar; der Hintertuxer Gletscher steht Skifahrern ganzjährig zur Verfügung. Die erste Zwischenstation liegt auf 2000müM bei der Sommerbergalm, die nächste Sektion führt zum Tuxer-Ferner-Haus auf 2600müM. Man hat die Möglichkeit, per Seilbahn bis auf 3245müM zum Gletscher zu fahren. Will man die Spannagelhöhle besuchen, verlässt man die Bahn jedoch beim Tuxer-Ferner-Haus und wandert in wenigen Minuten zum Spannagelhaus (2528müM).

*Abb. 14 (nächste Seite): Überblick über das Untersuchungsgebiet*

*(Alpenvereinskarte Zillertaler Alpen, Westliches Blatt, 1999)*



RG

1 km

### 3.2.2 Geologie

Um die geologische Position des Untersuchungsgebiets zu verstehen, sollen zunächst einige wenige Grundlagen der Alpen-Geologie dargelegt werden (nach Veit, 2002, Möbus, 1997).

Man unterscheidet drei große Faziesräume innerhalb des Alpenkörpers: Helvetikum, Penninikum und Ostalpin. Diese Begriffe bezeichnen Gesteinsverbände, die aus unterschiedlichen Ablagerungsräumen stammen.

Im Verlaufe von Trias und Jura (vor ca. 250 Mio. Jahren) zerbrach der Riesenkontinent Pangäa, es entstand ein Ozeanbecken, die Tethys. In diesem Meer gelangten im Jura und der Kreide je nach Position verschiedene Sedimente zur Ablagerung. Abb. 15 veranschaulicht die unterschiedlichen Bereiche des Beckens:

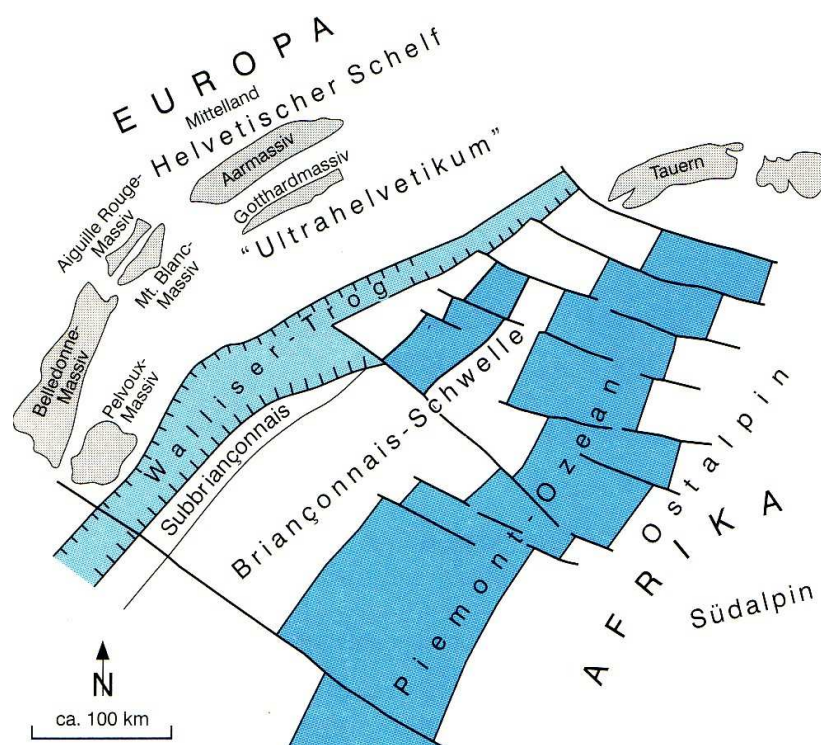


Abb. 15: Die Tethys am Ende der Jurazeit (Veit, 2002)

Den Nordrand der Tethys bildete ein flaches Schelfmeer, in dem im helvetischen Faziesraum vorwiegend kalkige Gesteine abgelagert wurden. Den zentralen Teil des Beckens nahm der penninische Ablagerungsraum ein, der sich in drei Teile untergliedern lässt. Es handelt sich um den Walliser Trog im Norden, den Piemont-Trog im Süden und die Briançonnais-Schwelle in der Mitte. Das Penninikum zeichnet sich durch eine große Vielfalt an Gesteinen



aus. Die Bandbreite reicht von den Bündnerschiefern aus den Trögen über kalkige Gesteine der Briançonnais-Schwelle bis zu Ophiolithen, die das Vorhandensein einer ozeanischen Kruste belegen. Am Südrand der Tethys befand sich mit dem ostalpinen Ablagerungsraum die adriatische Platte des afrikanischen Kontinents. Lithologisch dominieren dort Kalke (z.T. riesige Riffkomplexe) und Dolomite.

Ab der mittleren Kreide kehrten sich die plattentektonischen Bewegungen um. Aufgrund der Öffnung des Atlantiks vollzog Afrika nun eine Rotationsbewegung gegen den Uhrzeigersinn und schob die adriatische Platte nach Norden auf den europäischen Kontinent zu, so dass sich die Tethys zu schließen begann. Es bildete sich eine Subduktionszone, an der der penninische Ozean verschluckt wurde. Nachdem der Ozean subduziert war, kam es zur Kollision der beiden Kontinente und die eigentliche Alpenauffaltung und Überschiebung begann. Dies hatte zur Folge, dass sich ein Deckenstapel bildete, in dem die am weitesten im Norden abgelagerten Gesteine (Helvetikum) unten und die am weitesten im Süden abgelagerten Gesteine (Ostalpin) oben zu finden sind. Die Grenze zwischen Nord- und Südalpen wird markiert durch die Insubrische Linie, an der im Tertiär Plutone wie z. B. der Bergeller Granit aufdrangen. Das Gebiet der Südalpen wurde nicht in den Deckenbau einbezogen. Vor etwa 30 Mio. Jahren setzte die Heraushebung der Alpen ein, die bis heute anhält.

Die nachstehende Abb. 16 zeigt die Entstehungsgeschichte der Alpen, Abb. 17 die heutige Situation.

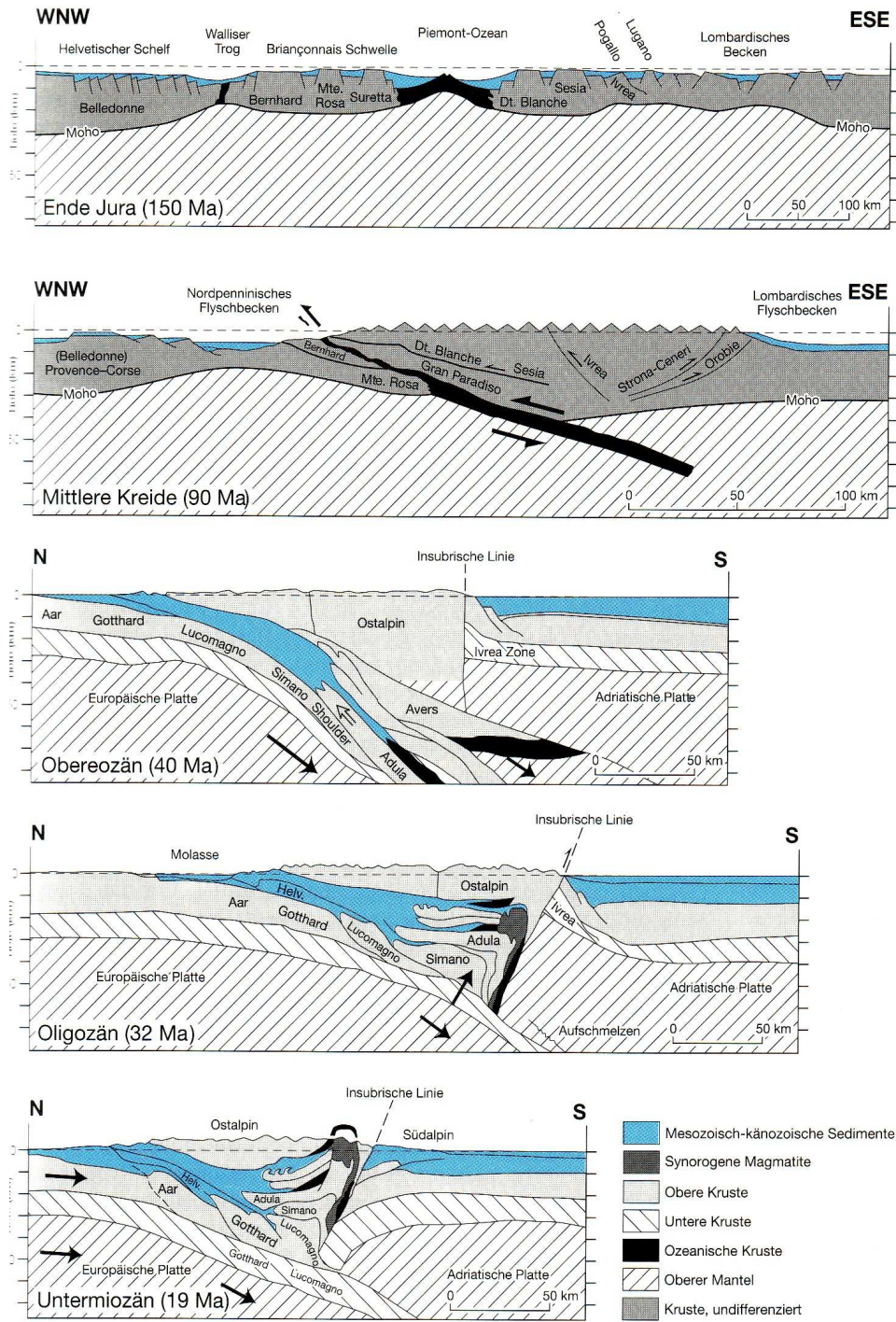


Abb. 16: Plattentektonische Entwicklung der Alpen (Veit, 2002)

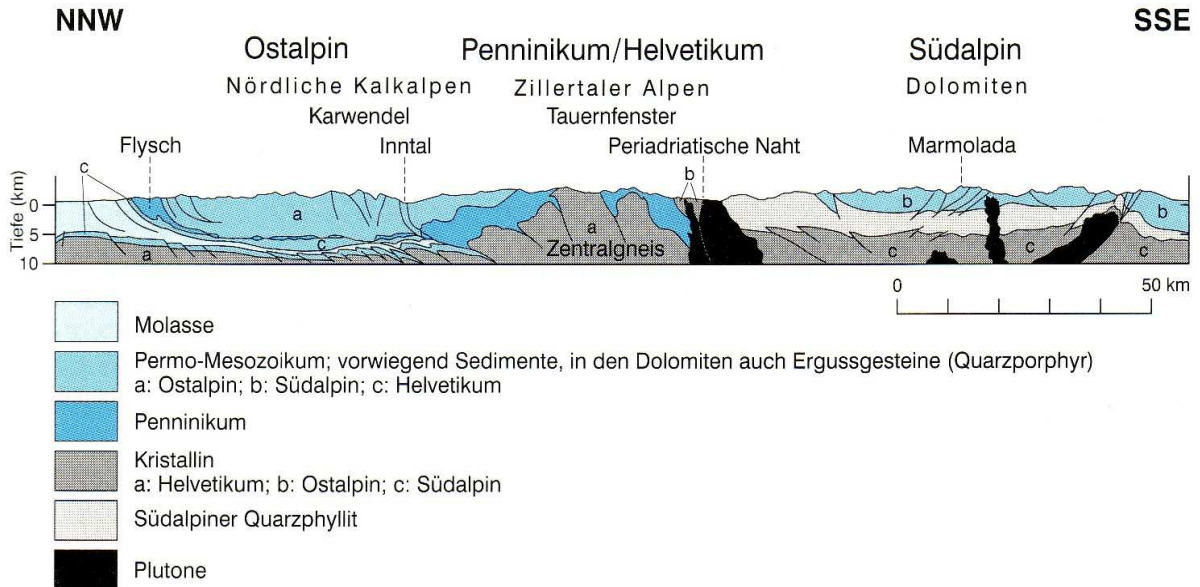


Abb. 17: Tektonisches Profil durch die Ostalpen (Veit, 2002)

Neben den im Mesozoikum abgelagerten Sedimenten bilden die alpinen Zentralmassive, Teile des variszischen Grundgebirges, eine weitere wichtige Komponente. Eine tektonische Besonderheit, die für das Untersuchungsgebiet von großer Bedeutung ist, stellen die Fenster dar. In ihnen treten Gesteine der darunter liegenden Decken zu Tage. Berühmte Beispiele sind das Engadiner und das Tauernfenster, in denen Penninikum inmitten der Ostalpen aufgeschlossen ist. Die Fenster bilden somit auch einen Einblick in den generellen Deckenaufbau des Gebirges.

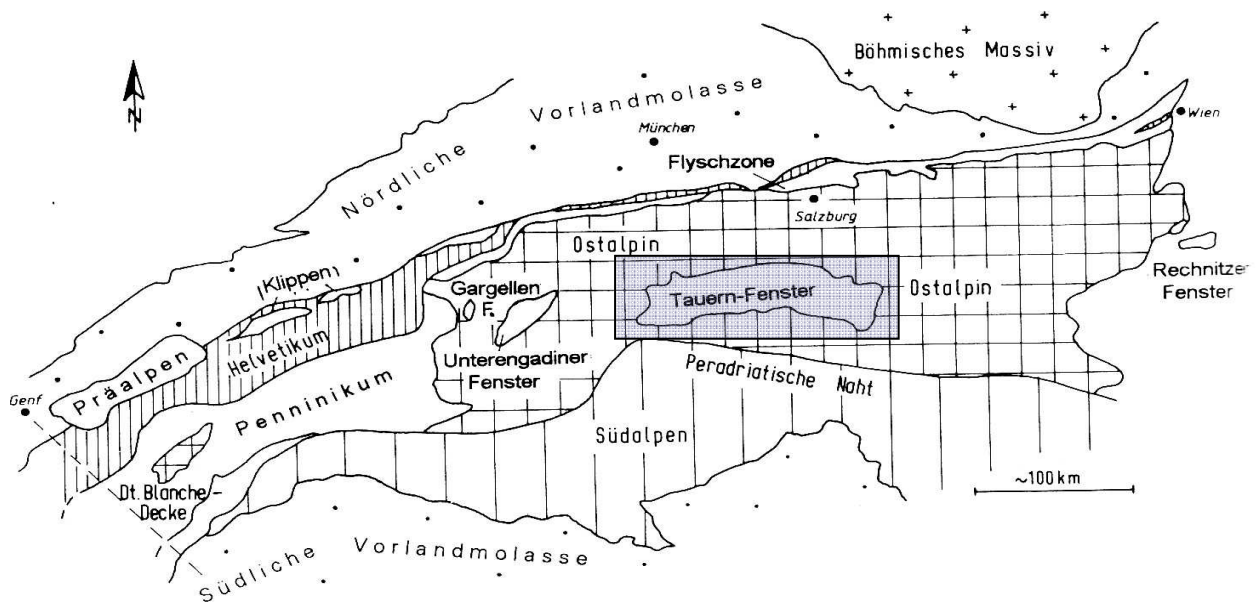


Abb. 18: Großeinheiten der Alpen mit Markierung des Tauernfensters (Möbus, 1997)

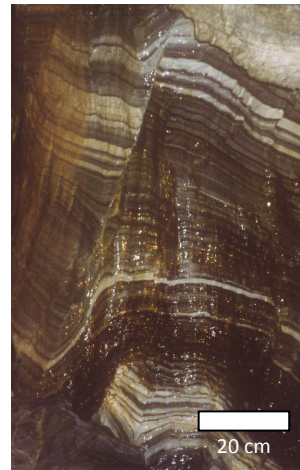
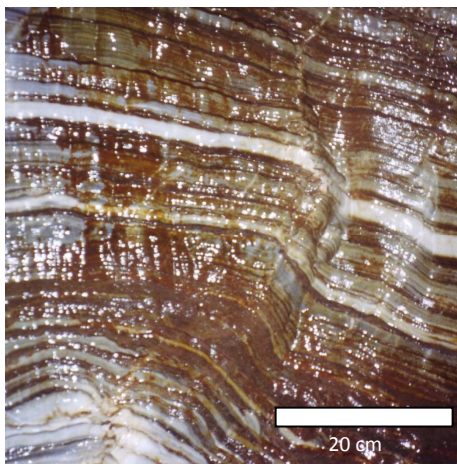
Das Tauernfenster erstreckt sich zwischen Brenner-Pass im Westen und Katschberg-Pass im Osten über 160km bei einer durchschnittlichen Breite von 30km. Als sogenanntes Altkristallin tritt der präalpine Sockel zu Tage in Gestalt von Gneisen, Glimmerschiefern und Amphiboliten. Weit verbreitet im gesamten Tauernfenster sind die Zentralgneise. Für den Untersuchungsgegenstand von herausragender Bedeutung ist die Hochstegen-Serie, die sich im Permomesozoikum auf den erodierten variszischen Gesteinen ablagerte. Über einer Basis aus Serizitquarzit lagern Dolomitmarmore und Rauhdecken aus der Trias. Darüber findet sich der wandbildende Hochstegen-Marmor, der seine Typuslokalität in Hochstegen bei Mayrhofen im Zillertal hat (Abb. 19).



Abb. 19: Hochstegen-Marmor im Zillertal (Foto: N. Vollweiler)

Mit Hilfe des Ammoniten *Perispinctes* sp. konnte das Gestein dem Malm zugeordnet werden. Diesem Marmor verdankt das Spannagel-Höhlensystem seine Existenz. Inmitten der Gneise, Granite und Glimmerschiefer findet sich mit dem Hochstegen-Marmor ein verkarstungsfähiges Gestein. Abgelagert als Kalk in einem Schelfmeer, zeugt der Hochstegen-Marmor von lebensfeindlichen Bedingungen zur Zeit seiner Sedimentation.

Das Gestein besteht aus einer Wechsellagerung von hellen und dunklen Schichten, wobei die dunklen Abschnitte sauerstoffarme Verhältnisse belegen (Abb. 20 und 21).



*Abb 20 und 21: Bändermarmor in der Spannagel-Höhle (Fotos: N. Vollweiler)*

Schlägt man den Marmor an, bemerkt man einen Geruch nach Schwefelwasserstoff. Ehemalige organische Substanz liegt als dunkle graphitische Beimengung vor. Allerdings besteht auch der dunkle Anteil des Gesteins lediglich zu 1 Gewichtsprozent aus Graphit, der Rest aus Calcit mit etwas Quarz.

Die hellen Schichten des Marmors sind durch Abgleiten von Material aus benachbarten, seichteren Wasserbereichen in die tieferen Becken entstanden.



Abb. 22: Hornsteinplatten (Foto: C. Spötl)

Eine Besonderheit des Hochstegen-Marmors stellen die Hornsteine dar (Abb. 22), die man als flache Scheiben aus dem Gesteinsverband herausragen sieht. Üblicherweise liegen die aus Quarz bestehenden Hornsteine als Knollen vor. Sie wurden in diesem Fall im Rahmen der Gebirgsbildung gemeinsam mit dem Kalk tektonisch stark beansprucht und zu Platten flach gedrückt (Spötl, 2002).



Im Hangenden des Hochstegen-Marmors liegt der Zentralgneis (Abb. 23), im Liegenden ein Phengit-Arkose-Gneis.

Abb. 23: Hangend-Kontakt des Hochstegen-Marmors oberhalb der Spannagel-Höhle (Foto: N. Vollweiler)

Die Gegend um Hintertux liegt am Westrand des Tauernfensters. Während die hohen Erhebungen wie Gefrorne Wand Spitzen (3286müM) und Olperer (3476müM) aus Gneisen aufgebaut sind, hat sich die Spannagelhöhle im Hochstegen-Marmor gebildet, der wie ein Band rund um die Gneiskerne herum angeordnet ist.

### 3.2.3 Landschaftsbild

Die Umgebung der Spannagelhöhle ist von hochalpinem Relief geprägt. Als Musterbeispiel eines Trogtals präsentiert sich das Zillertal mit fast ebenem Talgrund und steil aufragenden Talflanken. Fährt man von Mayrhofen aus in das Tuxertal, so muss man bei Finkenberg eine steile Geländestufe überwinden. Diese zeugt von der geringeren Größe des eiszeitlichen

Tuxergletschers gegenüber dem größeren Zillertaler Gletscher. Dadurch war die erodierende Wirkung des Tuxertaler Gletschers kleiner als diejenige des Zillertaler Gletschers, es bildete sich ein Hängetal, und im Mündungsbereich des kleineren in den größeren blieb eine Geländestufe zurück. Die direkte Umgebung der Höhle wird geprägt von den Zeugnissen der Vorstoß- und Rückzugsphasen des Gefroren-Wand-Kees'. Gletschervorfelder und Moränen bestimmen das Landschaftsbild. Daneben sind im Bereich des Hochstegen-Marmors Merkmale der Verkarstung erkennbar.

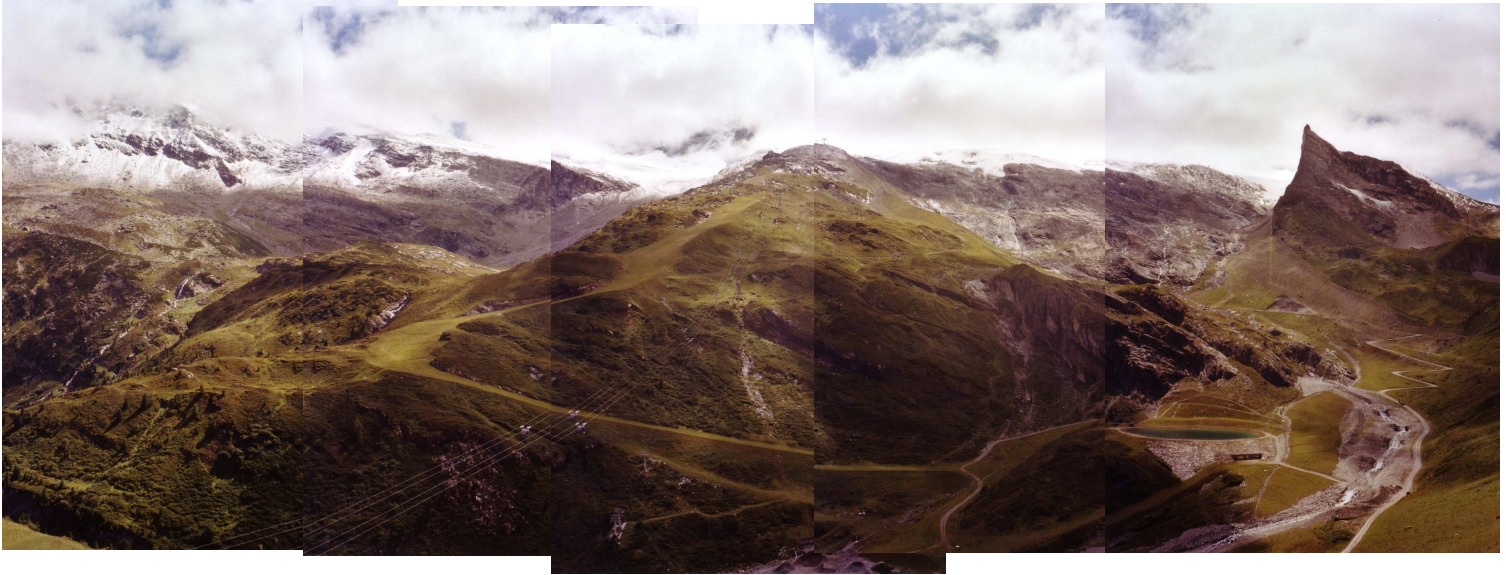
Abb. 24 zeigt einen Blick auf das Untersuchungsgebiet von der Eggalm aus zum Talschluss des Tuxertals hin.



*Abb. 24: Blick auf das Untersuchungsgebiet (Foto: N. Vollweiler)*

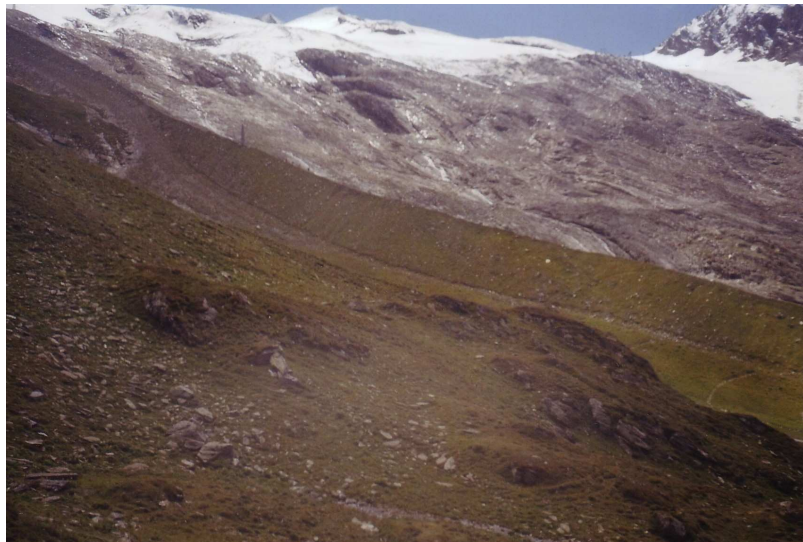
Zwischen der Gefrorenen Wand Spitzen (3286müM) und dem Olperer (3476müM) erstreckt sich der Gefroren-Wand-Kees (Hintertuxer Gletscher). Das Ende der Gletscherzunge befindet sich momentan auf einer Höhe um 2600müM.

Von der Sommerbergalm hat man einen guten Blick auf den Bergrücken, in dessen Innerem sich das Spannagel-Höhlensystem verbirgt. Ebenso erkennt man die beiden Gletschervorfelder des Hintertuxer Gletschers im Bild links und rechts des Rückens. Vom Spannagelhaus (2528müM) führt eine künstlich angelegte Skipiste hinunter zur Sommerbergalm. Dort, wo sich heute der kleine künstliche See (rechts unten in Abb. 25) befindet, lag während der Kleinen Eiszeit die Zunge des Hintertuxer Gletschers.



*Abb. 25: Panoramablick von der Sommerbergalm auf den Hang, unter dem sich das Spannagel-Höhlensystem befindet (Foto: N. Vollweiler)*

Dies belegt die Moräne auf dem folgenden Bild (Abb. 26):



*Abb. 26: Moräne des Gletschervorstoßes von 1850 (Foto: N. Vollweiler)*



Das Spannagelhaus am Eingang der Höhle ist weithin sichtbar (Abb. 27).



*Abb. 27: Blick von der Sommerbergalm auf den Hang, unter dem sich das Spannagel-Höhlensystem befindet (Foto: N. Vollweiler)*

Von dort aus erstreckt sich unter der Geländeoberfläche ein Haupt-Ast der Höhle in Nord-Süd-Richtung, in etwa markiert durch den Verlauf der Seilbahn. Der Ost-West-Höhlenast verläuft vom Spannagelhaus unter der Moräne hindurch in das Gletschervorfeld hinein.

Die folgende Karte (Abb. 28) zeigt die Lage der Höhle in Bezug auf die geologischen Einheiten, die man in der direkten Umgebung findet.

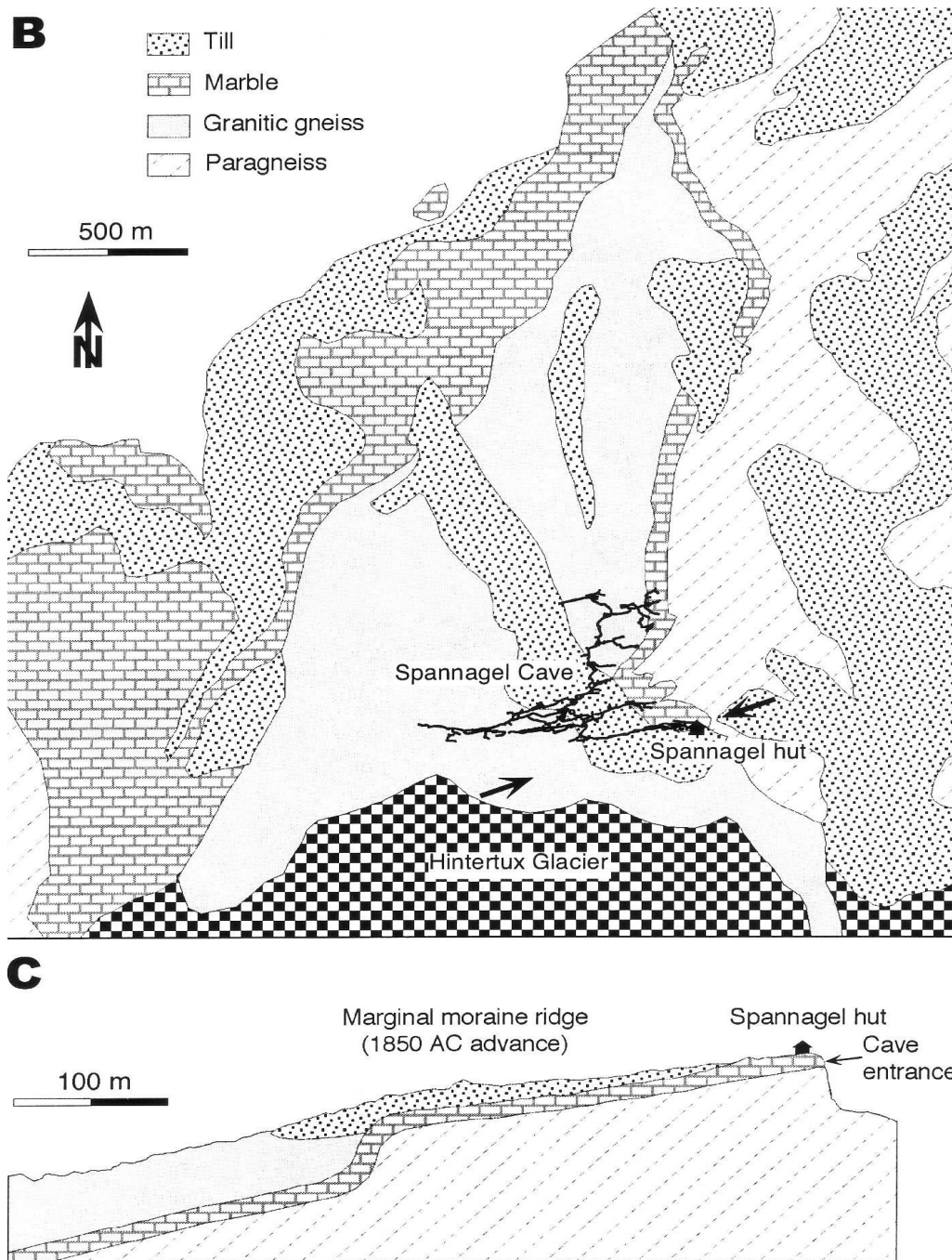


Abb. 28: Geologische Einheiten in der direkten Umgebung der Spannagel-Höhle (Spötl, 2004a)

Zu erkennen sind die Moräne aus der Kleinen Eiszeit, der Hochstegen-Marmor und die Gneise, die den Marmor über- und unterlagern. Im Profilschnitt wird deutlich, dass der Hochstegen-Marmor abtaucht. In diesem etwa 20m mächtigen Schichtpaket bildete sich das Spannagel-Höhlensystem heraus.

Abb. 29 zeigt die Situation oberhalb des Höhleneingangs.



*Abb. 29: Beim Eingang der Spannagel-Höhle (Foto: N. Vollweiler)*

Die Geländeoberfläche über dem Höhlensystem lässt sich grob in zwei Typen einteilen. Zum einen in die Bereiche, die auf dem vegetationsbewachsenen Bergrücken liegen, zum anderen in die Zonen, die vom Gletschervorfeld eingenommen werden.

Der Höhlen-Ast, der in der in Nord-Süd-Richtung verläuft, liegt größtenteils unter dem bewachsenen Bergrücken. Die Vegetationsdecke ist fast geschlossen, die Bodenauflage meist etwa 5cm mächtig.

Ganz anders präsentiert sich die Situation im Bereich des Gletschervorfelds. Dieses Gebiet ist einem Wechsel der Umweltbedingungen unterworfen, da der Gletscher in kälteren Phasen vorrückt und diesen Bereich wie erwähnt noch 1850 bis auf 2000müM hinunter eingenommen hat. Daraus ergeben sich weitreichende Konsequenzen für das Höhlensystem und seine Hydrologie. In der heutigen Warmphase liegt das Ende der Gletscherzunge auf 2600müM, in der Kleinen Eiszeit bei 2000müM, so dass das Höhlensystem in seinem Ost-West-Ausläufer durch wechselnde Eisbedeckung beeinflusst wird.

Die folgenden Fotos (Abb. 30 und 31) zeigen das Landschaftsbild des heute eisfreien Areal:



*Abb 30 und 31: Blick über das Gletschervorfeld in Richtung Lärmstange (Foto: N. Vollweiler)*

Nur einzelne Pionierpflanzen besiedeln den felsigen Untergrund (Abb. 32).



*Abb. 32: Pionierpflanzen auf dem Gletschervorfeld (Foto: N. Vollweiler)*

Den Übergang zwischen bewachsenem Bergrücken und nahezu vegetationsfreiem Gebiet markiert die Moräne. Dieser Blick streift hangabwärts entlang der Moräne bis hinunter zur Sommerbergalm (Abb. 33).



*Abb. 33: Blick hinunter zur Sommerbergalm entlang der Moräne von 1850 (Foto: N. Vollweiler)*

### 3.2.4 Klima und Vegetation

Die Alpen stehen innerhalb des europäischen Klimaraumes unter vielfältigen Einflüssen: Planetarisch liegen die Alpen zwischen 44 und 48°N im Übergangsbereich zwischen dem gemäßigten mitteleuropäischen und dem mediterranen Klima. In West-Ost-Richtung vollzieht sich der Wechsel von feucht-ozeanischen Luftmassen hin zu trocken-kontinentalen. Innerhalb des Alpenkörpers unterscheidet sich der feucht-kühle Alpenrand vom inneralpinen Raum mit höherem Strahlungsgenuss. Und schließlich ändern sich die Bedingungen mit der Höhe, was zur Ausbildung klimabedingter Höhenstufen führt.

Das Wettergeschehen in den Alpen wird großräumig von drei Druckgebilden gesteuert, durch das Islandtief, das Azorenhoch und sibirische Kältehochs im Winter bzw. lokale Hitzetiefs im Sommer. Längerfristige Schwankungen werden außerdem durch die Nordatlantische Oszillation (NAO) hervorgerufen wird (siehe Kapitel 3.5).

### 3.2.5 Entstehung der Spannagelhöhle und Höhlenklima

Für die Entstehung der Spannagel-Höhle ist der Hintertuxer Gletscher von elementarer Bedeutung. Im Innern der Höhle findet man zahlreiche Zeugnisse einer gewaltigen Wasserführung, gegen die die heutigen Höhlenbäche von verschwindend geringem Ausmaß sind. Es müssen sich gewaltige Höhlenbäche durch das System bewegt haben, die Kolke von einigen Metern Tiefe hinterlassen haben (Abb. 34).



*Abb. 34: Kolk in der Spannagel-Höhle (Foto: N. Vollweiler)*

Die Gletscherschmelzwässer der letzten großen Vereisung haben daneben auch kiesig-sandige Sedimente und kopfgroße Gerölle zurückgelassen. Die Ausstattung der Spannagel-Höhle mit Sintern ist aufgrund der niedrigen Temperatur recht spärlich, aber von großer wissenschaftlicher Bedeutung. Es finden sich Tropfsteine und Sinter aus Calcit, daneben auch Gipskristalle (Spötl, 2002).



*Abb. 35: Versinterungen in der Spannagel-Höhle (Foto: N. Vollweiler)*

Wie in Kapitel 2.1 erläutert, kommt bei der Entstehung von Stalagmiten den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck-Unterschieden entscheidende Bedeutung zu: Der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck der Höhlenatmosphäre beträgt  $10^{-2,5}$  bar, derjenige in der überirdischen Atmosphäre  $10^{-3,5}$  bar. Niederschlagswasser, das durch den Boden sickert, nimmt dort  $\text{CO}_2$  auf und löst als

kohlensäurereiches Wasser das Kalkgestein auf. In der Höhle angekommen, entweicht das CO<sub>2</sub>. Es kommt zu einer CaCO<sub>3</sub>-Übersättigung, und Kalk fällt aus (White, 2004).

Stärkeres Sinterwachstum ist also dann möglich, wenn sich über der Höhle Boden und Vegetation als CO<sub>2</sub>-Lieferanten befinden. Die Bedeckung der Spannagel-Höhle ist aufgrund der Höhenlage karg und fehlt im Bereich des Gletschervorfelds fast gänzlich. Dies ist zusammen mit der niedrigen Temperatur für das geringe Sinterwachstum in der Höhle verantwortlich.

Im Gegensatz zur Entstehungszeit der Höhle ist das hydrologische System heute zum größten Teil fossil. Die Höhlenbäche sind Rinnsale im Vergleich zu den reißenden Wassermassen, die durch die Gänge geschossen sein müssen. Mit Färbeversuchen konnte eine durchgängige Fließstrecke von den oberen Höhlenabschnitten bis zur 500m tiefer liegenden Spannagel-Mündungshöhle nachgewiesen werden. Diese Fließrichtung zeichnet die tektonischen Verhältnisse in Süd-Nord-Richtung nach. Auch im Westsystem findet sich eine Entwässerung, die an der tiefsten Stelle versickert. Die pH-Werte der Höhlenwässer liegen zwischen 7,9 und 8,4 (Spötl, 2002).

Der Eingang zur Höhle beim Spannagelhaus ist gleichzeitig der höchste Punkt des Systems. Die Bewetterung der Höhle erfolgt nach dem Kamin-Effekt. Bei Außenluft-Temperaturen, die unter jenen in der Höhle liegen, steigt die Luft in der Höhle auf und entweicht oben am Ausgang und umgekehrt. In der Nähe des Eingangs können saisonale Schwankungen, die mit der Außentemperatur korrelieren, festgestellt werden. Sie nehmen mit zunehmender Entfernung vom Eingang ab und sind an einer automatisch aufzeichnenden Mess-Stelle etwa 400m im Berginnern nicht mehr zu registrieren. Dort beträgt die Temperatur konstant 1,3°C. Die relative Luftfeuchtigkeit liegt ebenfalls konstant bei fast 100%, während der CO<sub>2</sub>-Gehalt der Luft sehr ähnlich dem entsprechenden Wert in der Atmosphäre jener Höhenlage ist, was mit der geringen Boden- und Vegetationsbedeckung der Höhle zusammenhängt (Spötl, 2002).

### 3.3 COMNISPA

#### 3.3.1 Voraussetzungen

Gegenwärtig beträgt die Durchschnittstemperatur in der Spannagelhöhle zwischen 1,8 und 2°C, die relative Luftfeuchte annähernd 100%. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Höhlenluft ist vergleichbar mit derjenigen der Atmosphäre der entsprechenden Höhenlage, was auf die Tatsache zurückzuführen ist, dass sich oberhalb des Höhlensystems nur sehr spärliche Boden- und Vegetationsbedeckung befindet. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, resultiert die Säure, die zum Auflösen des Kalks notwendig ist, nicht in erster Linie aus dem pedogenen CO<sub>2</sub>, sondern in stärkerem Maße aus der Oxidation von Sulfiden im Gestein, was ebenfalls zur Entstehung einer Säure führt, welche den Marmor zu lösen vermag (Spötl et al., 2004a; Spötl et al., 2006b; Holzkämper et al., 2005). Aus diesem Grund unterliegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Stalagmiten anderen Einflussfaktoren als gewöhnlich (vor allem Vegetation) und werden hier nicht zur Klimarekonstruktion herangezogen.

Die drei Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70 (Abb. 37 bis 39) wurden von Christoph Spötl (Universität Innsbruck) im so genannten „Tropfsteingang“ des Spannagelhöhlensystems entnommen (siehe Karte Abb. 36).

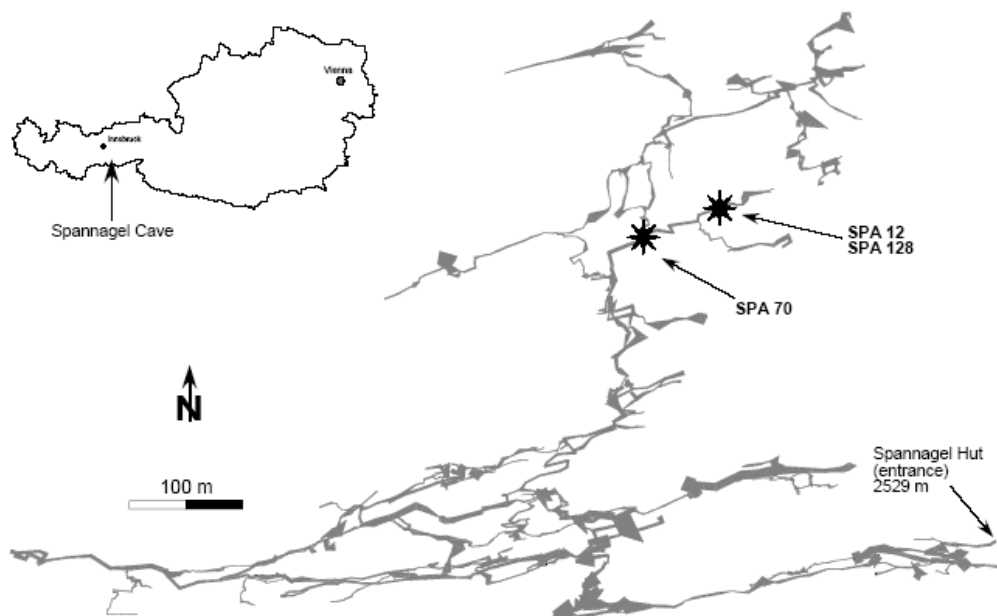


Abb 36: Entnahmestellen der Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70



SPA 12 und SPA 128 waren in unmittelbarer Nähe im Abstand von 8 bis 10m zueinander gebildet worden (auf 2347 müM beziehungsweise 2344 müM), während SPA 70 etwa 50 m davon entfernt und auf 2335 müM gewachsen war. Die Tatsache, dass damit drei holozäne Proben aus ein und demselben Höhlenteil vorliegen, schafft die günstigen Voraussetzungen eines kombinierten Records, der einheitliche Klima-Bedingungen wiedergibt.



*Abb. 37: Stalagmit SPA 12 (Foto: C. Spötl)*



*Abb 38: Stalagmit SPA 128 (Foto C. Spötl)*



Abb. 39: Stalagmit SPA 70 (Foto: C. Spötl)

Alle verwendeten Th/U-Datierungen der Spannagel-Stalagmiten wurden im Labor der Forschungsstelle Radiometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften aufbereitet und dort an einem Thermionen-Massenspektrometer (Finnigan MAT 262 RPQ) mit Doppelfilament-Technik gemessen. Bezugsjahr aller Altersangaben ist 2004 n.Chr. Die Detritus-Korrektur wurde mit einem  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ -Massenverhältnis von 3,8 für den Detritus berechnet (Wedepohl, 1995). Aufgrund sehr geringer  $^{232}\text{Th}$ -Gehalte fielen diese Korrekturen bei allen Proben minimal aus. Sämtliche Alter wurden unter Verwendung der Halbwertszeiten von 75.381 Jahren für  $^{230}\text{Th}$ , 244.000 Jahren für  $^{234}\text{U}$  und  $4,4683 \times 10^9$  Jahren für  $^{238}\text{U}$  berechnet (Cheng et al., 2000). Die Proben für die stabilen Sauerstoff-Isotope wurden von der Arbeitsgruppe Prof. Christoph Spötl an der Leopold Franzens-Universität Innsbruck im Micromilling-Verfahren im 100 $\mu\text{m}$ -Abstand entnommen und unter Verwendung eines automatisierten Carbonat-Aufbereitungs-Systems, das mit einem Gas-Massenspektrometer

verbunden ist, gemessen. Alle Werte beziehen sich auf den Vienna Bee Dee Belemnite Standard. Die Genauigkeit der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (1 $\sigma$  Standardabweichung) beträgt 0,08‰ (Spötl und Vennemann, 2003). Basierend auf einer internen Rekalibration im Frühjahr 2006 wurden die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Vergleich zu den in Mangini et al., 2005 veröffentlichten Daten um -0,13‰ angepasst.

### 3.3.2 Erstellung des kombinierten Records

Der Stalagmit SPA 12 wurde während der letzten 5000 Jahre gebildet, wobei der jüngere Teil von 15 bis 0cm eine höhere Wachstumsrate von etwa 75 $\mu\text{m}/$  aufweist, während der ältere Abschnitt von 15 bis 20cm langsamer wuchs (im Durchschnitt 17 $\mu\text{m}/\text{a}$ ). Der jüngere Teil wurde bereits 2005 von Mangini et al. benutzt, um eine Temperaturrekonstruktion für die letzten 2000 Jahre zu entwickeln (siehe Kapitel 3.4).

SPA 128 umfasst die Periode von 5,5 bis 2,5ka bei einer gleichmäßigen Wachstumsrate von ca. 40 $\mu\text{m}/\text{a}$  mit Ausnahme des Abschnitts von 8,5 bis 10,5 cm Abstand von der Spitze des Stalagmits, in dem der Tropfstein wesentlich langsamer gewachsen ist; daher muss man bei diesem Datierungsstand von einem Hiatus ausgehen. Die Proben des Stalagmiten SPA 70 umfassen die Zeit zwischen 9,8 und 2,3ka mit einem jährlichen Zuwachs von etwa 28 $\mu\text{m}$ . Auch bei diesem Sinter liegt vermutlich ein Hiatus vor und das Altersmodell weist im jüngeren Abschnitt maßgebliche Unsicherheiten auf. Die Altersmodelle für die einzelnen Stalagmiten (Abb. 40) wurden nach der Methode von Akima (1970) erstellt.

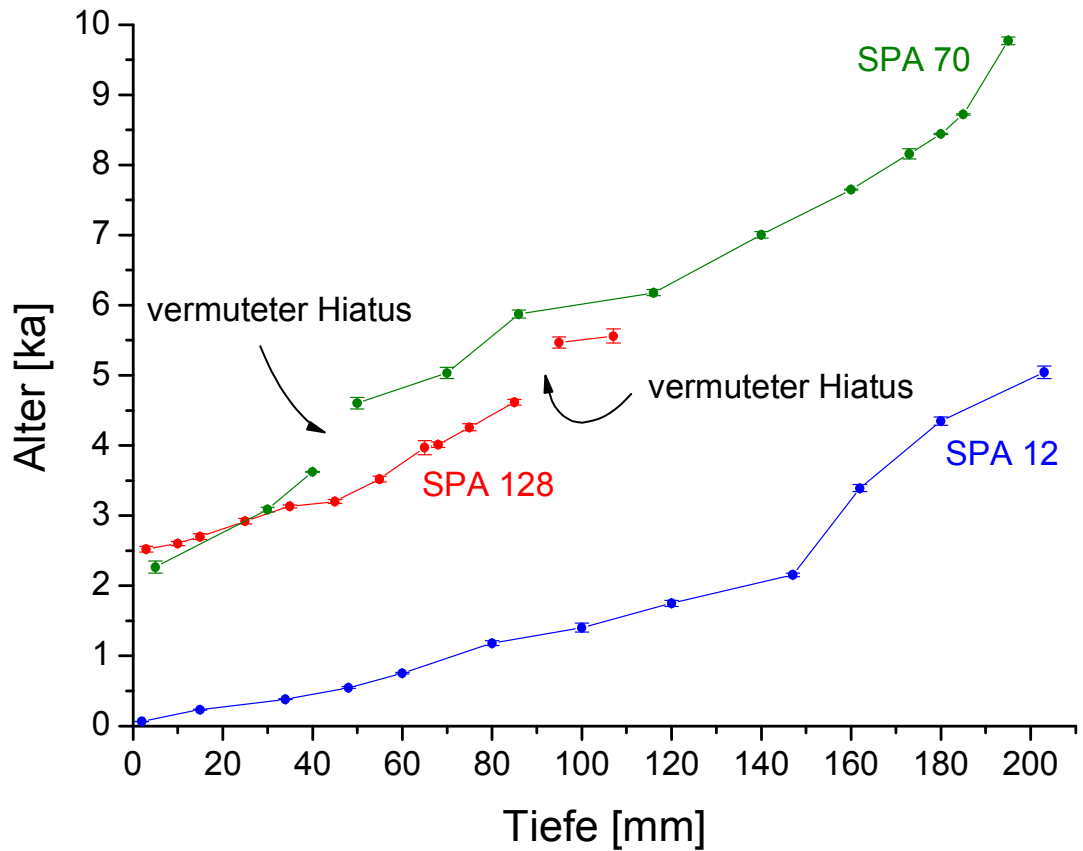


Abb 40: Alter-Tiefen-Beziehungen für die Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70 auf Grundlage der TIMS-Messungen

Die Auswahl der Sauerstoffisotopen-Zeitbereiche erfolgte unter Berücksichtigung der wahrscheinlichen Wachstumsunterbrechungen und der Unsicherheiten in den Altersmodellen. Daraus ergeben sich die folgenden Kurven (Abb. 41):

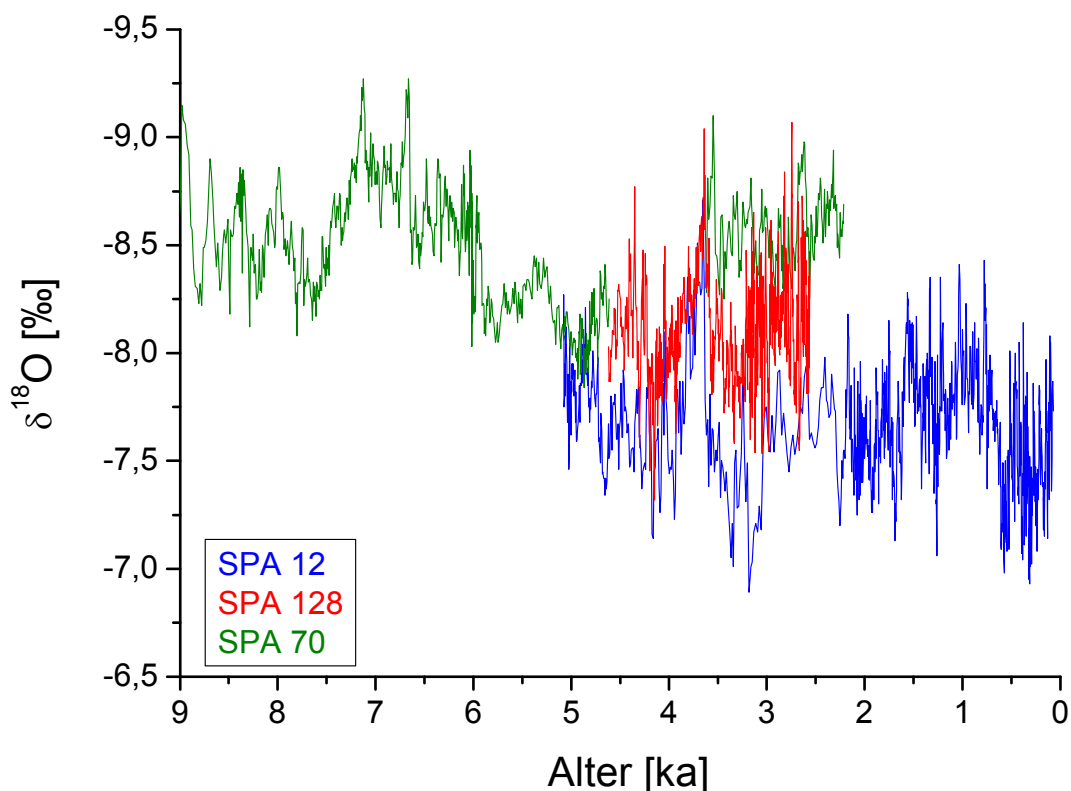


Abb. 41: Isotopen-Profile der Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70.

Insgesamt umfasst der Record die letzten 9000 Jahre, wobei für den Abschnitt von 9 bis 5,5ka ausschließlich SPA 70 verwendet wurde und die letzten 2500 Jahre nur durch SPA 12 aufgezeichnet wurden. Zwischen 5,5 und 2,5ka wuchsen alle drei Stalagmiten, woraus sich das außergewöhnlich gute Potential zur Konstruktion einer kombinierten Kurve ableitet. Da die drei Proben so dicht beieinander entstanden sind, kann man davon ausgehen, dass sie unter denselben klimatischen Bedingungen gebildet wurden.

In einem ersten Schritt wurde der zeitliche Überlappungsbereich von SPA 12 und SPA 128 ermittelt. Auf Basis der Altersmodelle nach der Methode von Akima (1970) überschneiden sich die beiden Kurven zwischen 5,07 und 2,56ka.

Zum Zeitpunkt der Erstellung des ersten COMNISPAs musste bei SPA 128 von einem Hiatus zwischen 5,47 und 4,62ka ausgegangen werden, wodurch das Altersmodell in diesem Bereich so große Unsicherheiten aufwies, dass die Daten dieses Stalagmiten nur im Zeitfenster zwischen 4,62 und 2,56ka verwendet wurden. Im nächsten Schritt wurden die Mittelwerte der einzelnen Records im Überlappungsbereich bestimmt und die Daten von SPA

128 um den Differenzbetrag von -0,48‰ an SPA 12 angeglichen. Wie Abb. 42 zeigt, ist die Übereinstimmung von SPA 12 und SPA 128 außerordentlich gut.

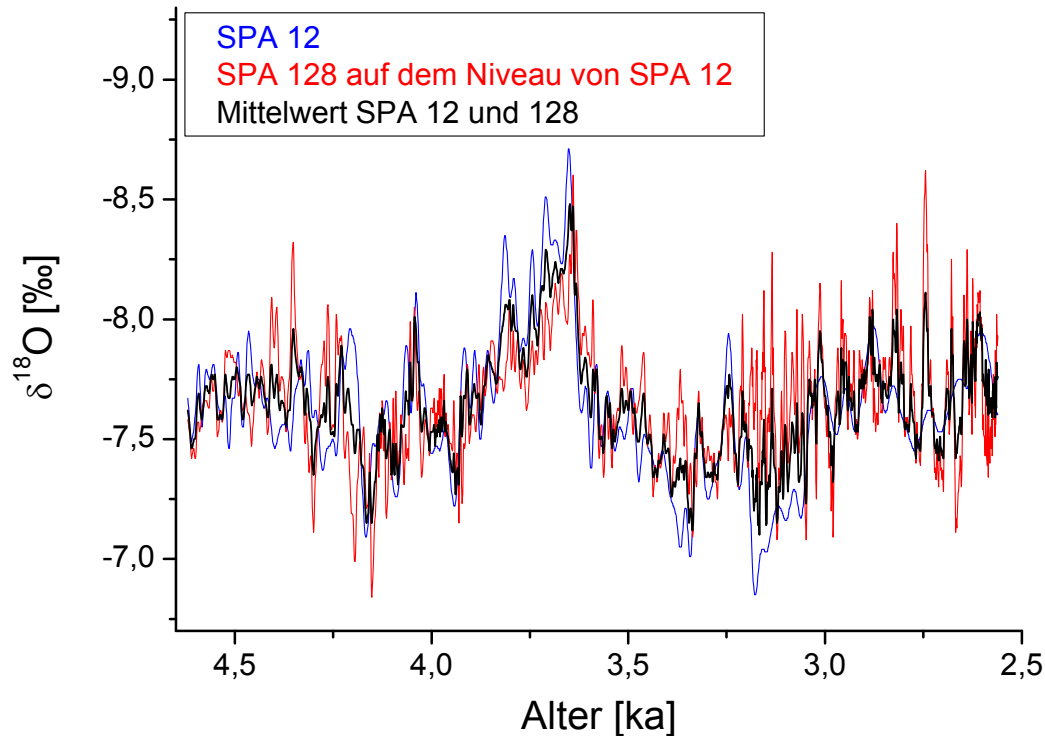


Abb. 42: Überlappungsbereich der Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70

Dies unterstützt die These, dass die verwendeten Einzelkurven allesamt in gleicher Weise in ihrem  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal die Klimageschichte der Umgebung widerspiegeln. Für die gemeinsame Kurve von SPA 12 und SPA 128 wurde dann der Mittelwert aus den beiden Einzelrecords gebildet. SPA 70 wurde anschließend in analoger Weise zu SPA 128 auf das Level von SPA 12 geshiftet. SPA 70 überschneidet sich mit SPA 12 im Zeitbereich von 5,07 bis 2,21ka. Auch bei SPA 70 ist ein Hiatus anzunehmen, hier in der Zeit zwischen 4,6 und 3,6ka. Aus diesem Grund wurde der Record von SPA 70 lediglich für die Perioden von 2,2 bis 3,6 und von 4,6 bis 5,07ka zur Mittelwertbildung verwendet. Der Offset zu SPA 12 beträgt dabei -0,83‰, der wiederum von SPA 70 subtrahiert wurde, um die Kurve auf das Niveau von SPA 12 anzugleichen. Zur Erhöhung der Genauigkeit des kombinierten Records wurden für den jüngeren Zeitbereich ab 5,07ka nur die beiden Stalagmiten SPA 12 und SPA 128 herangezogen, für den älteren Abschnitt SPA 70.

Abb. 43 präsentiert den kombinierten Record COMNISPA (Combined Isotopes Spannagel):

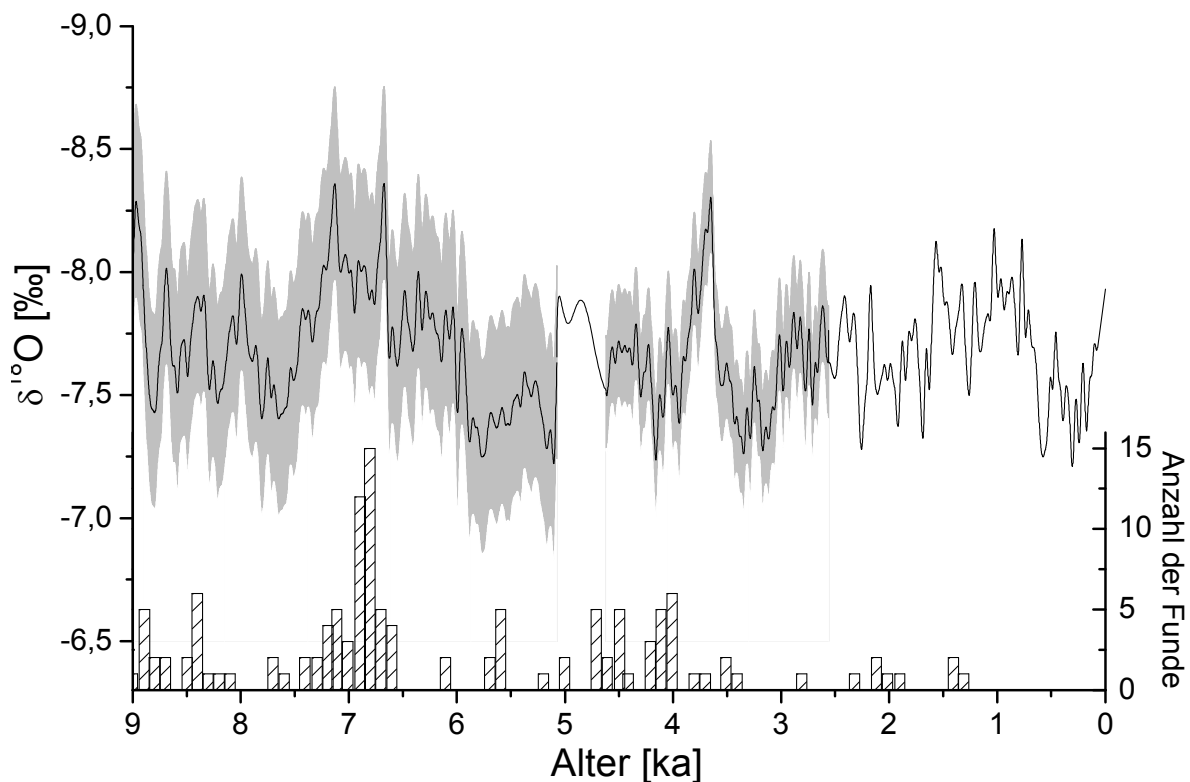


Abb. 43: COMNISPA (Combined Isotopes Spannagel): der kombinierte Record aus den Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70 (Vollweiler et al., 2006). Grau: Unsicherheitsbereich, der durch das Anpassen des absoluten Levels von SPA 128 und SPA 70 entsteht. Histogramme unter der Kurve:  $^{14}\text{C}$ -datierte Holz- und Torffunde, die aus Gletschern zwischen Engadin und Wallis freigegeben wurden (Joerin et al., 2006): Erläuterung weiter unten im Text

Grau hinterlegt ist der Unsicherheitsbereich, der durch das Anpassen des absoluten Levels von SPA 128 und SPA 70 entsteht. Als Standardabweichung von SPA 128 beziehungsweise SPA 70 von der Referenzkurve SPA 12 ergeben sich  $\pm 0,23\text{‰}$  (2,56 bis 4,62ka) beziehungsweise  $\pm 0,39\text{‰}$  (ab 5,07ka).

Das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von Stalagmiten ist im Wesentlichen beeinflusst vom  $\delta^{18}\text{O}$  des Tropfwassers, von der Höhlentemperatur und von Effekten der kinetischen Isotopenfraktionierung (Mickler et al., 2004 und 2006; Lachniet et al., 2009). Aufgrund der niedrigen Temperaturen in der Spannagelhöhle (1,8 bis  $2^{\circ}\text{C}$ ), verbunden mit hohen Tropfraten im Sommer, vollzieht sich das Ausgasen von  $\text{CO}_2$  sehr langsam und die kinetischen Effekte sind dadurch vernachlässigbar



(Hendy 1971; Mickler et al., 2004; Mangini et al., 2005; Mickler et al., 2006). Ein Beleg dafür ist die Unabhängigkeit der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopiewerte voneinander, gezeigt in Abb. 44.

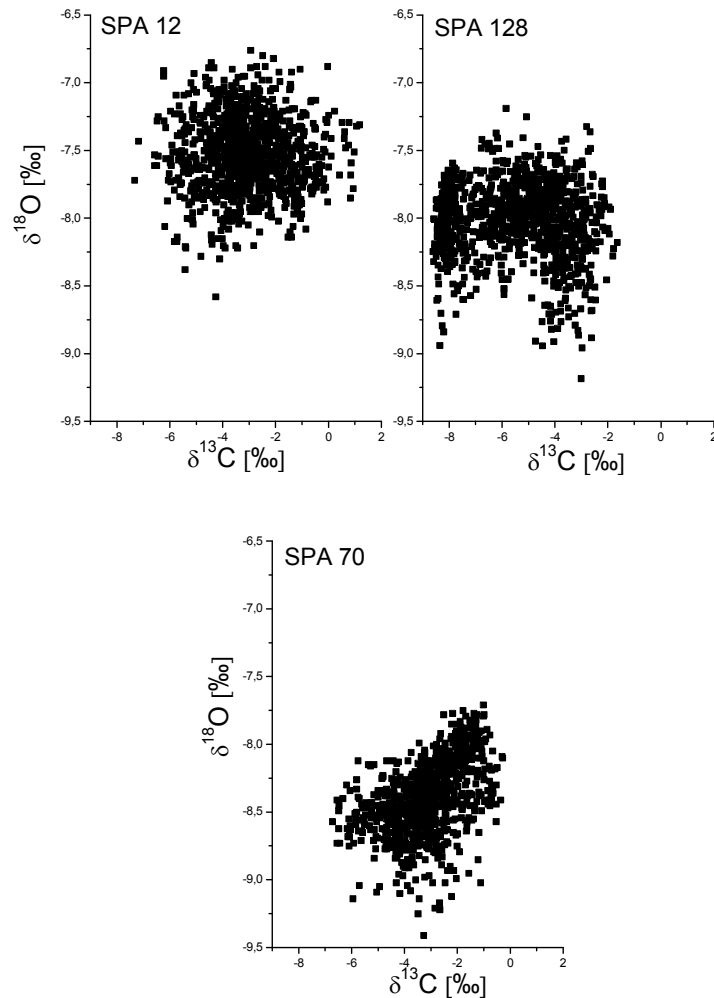


Abb. 44:  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta^{13}\text{C}$  Plots für die Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70 als Test für kinetische Fraktionierung

Aufgrund dieser Tatsache und unterstützt durch die Lage der Entnahmestellen weit im Höhleninnern kann davon ausgegangen werden, dass die drei Stalagmiten dieselben klimatischen Bedingungen in gleicher Weise in ihrem  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal gespeichert haben und diese Information also aus den Werten gewonnen werden kann. Daraus folgt, dass Unterschiede im  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal jeweils auf Differenzen im  $\delta^{18}\text{O}$  des Tropfwassers zurückzuführen sind. Mangini et al. (2005) haben gezeigt, dass das Tropfwasser von SPA 12 einen Mix darstellt aus einer nördlichen Niederschlagskomponente mit niedrigen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und einer südlichen Komponente mit höheren Isotopie-Werten. Das unterschiedliche Level

der  $\delta^{18}\text{O}$ -Kurven kann wahrscheinlich auf unterschiedliche Quellen des Tropfwassers zurückzuführen sein. Da bei dem kombinierten Record die relativen Schwankungen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Vordergrund standen und nicht Absolutwerte, wurden die beiden Kurven von SPA 128 und SPA 70 auf das Niveau von SPA 12 angepasst. Die Entscheidung, als Referenzniveau SPA 12 zu wählen fiel, da für diesen Stalagmiten bereits die Temperaturrekonstruktion für die letzten 2000 Jahre vorgenommen worden war und eben dieser Tropfstein fast bis in die Gegenwart gewachsen war, somit durch ihn am ehesten ein Einhängen von aktuellen Messwerten möglich ist. Daraus resultiert der COMNISPA-Record (Abb. 43) mit den Werten von SPA 12 für die jüngsten 2,56ka, die Durchschnittskurve von SPA 12 und SPA 128 auf dem Level von SPA 12 für die Zeit von 2,56 bis 4,62ka, die Werte aus SPA 12 für den Abschnitt von 4,62 bis 5,07ka und das Signal von SPA 70 auf dem Level von SPA 12 für den ältesten Teil ab 5,07ka. Der graue Fehlerbereich gibt die Unsicherheit bezüglich des absoluten Levels an, welche durch das Angleichen von SPA 128 und SPA 70 an SPA 12 entstanden ist.

### 3.3.3 Interpretation des COMNISPA-Records

Wie aus Abb. 43 hervorgeht, zeigt die COMNISPA-Kurve maßgebliche Variationen innerhalb der letzten 9000 Jahre. Mangini et al. (2005) schlagen zwei mögliche Erklärungen für diese Variabilität vor: zum einen die wechselnden Anteile des Sommer- und Winterniederschlags beim Auffüllen der Grundwasserreservoirs, aus denen sich das Tropfwasser speist. Gegenwärtig hat der Winterniederschlag einen Anteil von 40 %. Eine Reduktion auf 32 % beispielsweise würde einen um 1‰ schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert nach sich ziehen (Mangini et al., 2005). Der zweite Interpretationsansatz bezieht sich auf die Nordatlantische Oszillation. Die Isotopen-Verhältnisse in den Spannagel-Stalagmiten spiegeln demnach die Stärke des jeweilig vorherrschenden NAO-Index wider, woraus sich auch ein direkter Zusammenhang zur Wintertemperatur in den Alpen ergibt. Näheres zu diesem Themenkomplex findet sich in Kapitel 3.5.

In Anlehnung an die Temperaturrekonstruktion von Mangini et al. (2005) kann der COMNISPA-Record in der Weise interpretiert werden, dass niedrige  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte höheren Temperaturen und höhere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte geringeren Temperaturen entsprechen. Da die absoluten Temperaturen auf der Grundlage von rekonstruierten Temperaturwerten der letzten 500 Jahre entstanden sind und bei der Konstruktion des kombinierten COMNISPA-Records

die absoluten Levels der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signale von SPA 128 und SPA 70 an SPA 12 angepasst wurden, soll auf eine Umrechnung der COMNISPA- $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Temperaturen bewusst verzichtet werden.

Die ausgedehnteste Phase niedriger  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte findet sich zwischen 7,5 und 6,5ka und dauert auf leicht höherem  $\delta^{18}\text{O}$ -Niveau an bis 5,9ka. Weitere Abschnitte mit niedrigen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sind zwischen 3,8 und 3,6ka und zwischen 1,2 und 0,7ka (Mittelalterliches Klimaoptimum). In der Zeit zwischen 2,25 und 1,7ka zeigt COMNISPA etwas höhere Werte als für das Mittelalter. Diese Periode ist in etlichen alpinen Archiven mit einem Gletscherrückzug belegt und wird in der Literatur als Römerzeitliches Optimum bezeichnet (Veit, 2002). Im Kontrast zu diesen Klimagunstphasen können mit Hilfe des COMNISPA-Records auch einige markante kühle Perioden belegt werden. Höhere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte finden sich zwischen 7,9 und 7,5ka, 5,9 und 5,1ka, zwischen 3,5 und 3ka und während der so genannten Kleinen Eiszeit vor 600 bis 150 Jahren. Die kühle Phase zwischen 5,9 und 5,1ka ist in zahlreichen Archiven aus verschiedenen Regionen der Nord- und Südhemisphäre belegt (Magny und Haas, 2004).

### 3.3.4 Vergleich mit anderen alpinen Klima-Archiven

Diese in COMNISPA gezeigten Variabilitäten zeigen gute Übereinstimmung mit den in anderen alpinen Archiven belegten Klimaschwankungen (Haas et al., 1998; Nicolussi und Patzelt, 2000; Hormes et al., 2000; Magny, 2004; Magny und Haas, 2004; Mayewski et al., 2004; Holzhauser et al., 2005). Exemplarisch kann dies an den Vergleichen mit Gletscher (Holzhauser et al., 2005)- und Seespiegel (Magny, 2004)-Records für die letzten 3500 Jahre und mit einer aus  $^{14}\text{C}$ -datierten Holz- und Torffunden rekonstruierten Gletscherausdehnung für die letzten 9000 Jahre (Joerin et al., 2006) demonstriert werden (Abbildungen 43 und 45).

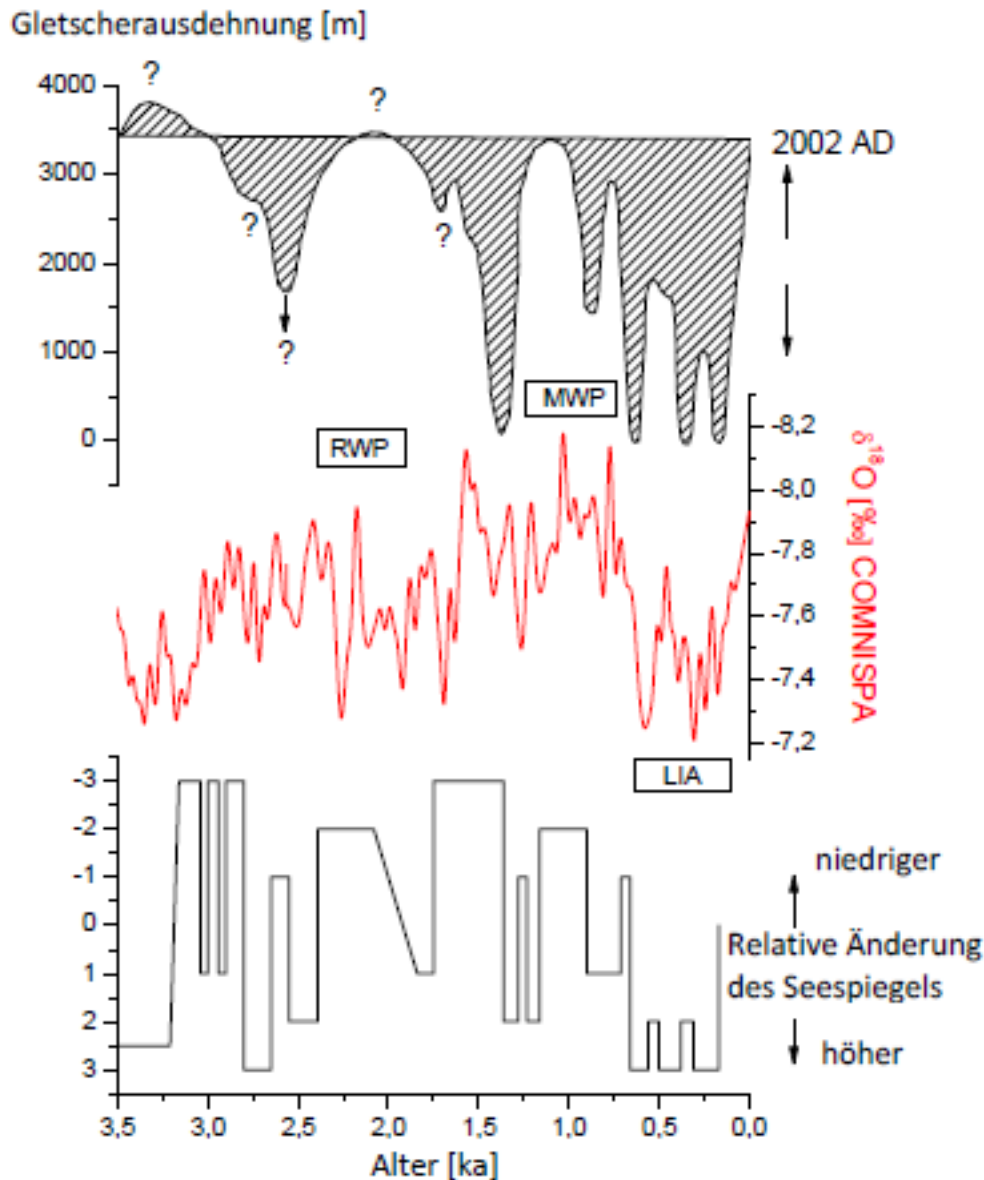


Abb. 45: Vergleich von COMNISPA mit einem Record vom Großen Aletschgletscher (Holzhauser et al., 2005) und einem Seespiegel-Record (Magny, 2004)

Holzhauser et al. (2005) verglichen die Vorstoß- und Rückzugsphasen des Großen Aletschgletschers mit dem Timing von Seespiegeländerungen verschiedener Seen aus dem Schweizer und französischen Jura mit dem Ziel, daraus einen paläoglazologischen und paläohydrologischen Record für die letzten 3,5ka abzuleiten. Die Autoren diskutieren dabei einige Abweichungen der beiden Archive voneinander. Wenn man COMNISPA dazu in Beziehung setzt, zeigt sich eine Korrespondenz von niedrigen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in der Stalagmitenkurve mit niedrigen Seespiegelständen und Gletscherrückzug, während höhere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte höheren Wasserständen in den Seen und weiter vorgerückten Gletschern entsprechen. Diese Tatsache unterstützt die in Mangini et al. (2005) formulierte These, dass

die  $\delta^{18}\text{O}$ -Signale der Spannagel-Stalagmiten im Kontext mit dem hydrologischen Geschehen zu sehen sind. Der Vorteil des COMNISPA-Records ist seine wesentlich höhere Auflösung, so dass auch kurzfristigere Schwankungen abzulesen sind. Während der letzten 1500 Jahre stimmen die drei Records sehr gut überein und zeigen sowohl das Mittelalterliche Klimaoptimum als auch die Kleine Eiszeit. In der Periode zwischen 1,5 und 3,5ka korrespondiert COMNISPA besser mit dem Seespiegelarchiv als mit dem Gletscher-Record; so findet sich beispielsweise die Zeit des hohen Seespiegels zwischen 3,5 und 3,2ka auch in COMNISPA als Abschnitt höherer  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, während es im Gletscherarchiv keine Entsprechung für diese Klimaschwankung gibt.

Als weiteres Vergleichsarchiv wurden die  $^{14}\text{C}$ -datierten Holz- und Torffunde, die aus Gletschern zwischen Engadin und Wallis freigegeben wurden, herangezogen (Joerin et al., 2006). In Abb. 43 ist die Häufigkeit dieser Proben in Form von Balkendiagrammen unterhalb der COMNISPA-Kurve eingezeichnet. Joerin et al. (2006) geben an, dass diese Funde auf jeweils kleinere Gletscherstände als 1985 n.Chr. hindeuten. Die Übereinstimmung zwischen durch COMNISPA belegten wärmeren Abschnitten und Phasen von deutlichem Gletscherrückzug passen gut zueinander, besonders im frühen Holozän zwischen 7,3 und 6,5ka. Zu dieser Zeit zeigt COMNISPA die niedrigsten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und der Torf- und Holz-Record die meisten Funde. Auch der COMNISPA-Peak bei 3,8 – 3,6ka hat eine Entsprechung bei 4ka im Gletscher-Record.

Ein interessanter Punkt ist, dass das in vielen Archiven belegte 8,2ka-Event (siehe beispielsweise Alley und Ágústsdóttir 2005 für nähere Informationen) in COMNISPA nicht als klarer Peak sichtbar ist, sondern weniger ausgeprägt und etwas länger andauernd sich über 200 Jahre von 8,3 bis 8,1ka erstreckt. Mittlerweile hat sich gezeigt, dass in zahlreichen Archiven dieses Event nicht klar ausgeprägt erscheint; vor allem für die Alpen treten immer deutlichere Zweifel auf, welchen Impact diese Klimabeeinflussung in dieser Region hatte. Kofler et al. (2005) analysierten subfossile Pollen in den Ostalpen und vermuten anhand ihrer Befunde eine Reaktion der Vegetation zwischen 8,1 und 7,9ka und damit kühlere Sommertemperaturen. Darüber hinaus wurde von Kerschner et al. (2006) eine um 8,4ka verfestigte Moräne im Silvretta-Massiv in Zusammenhang mit dem 8.2ka-Event gebracht und würde damit ebenfalls auf eine weniger punktuelle Klimabeeinflussung hindeuten. Im Gegensatz dazu fehlt in einem alpinen Stalagmiten-Record aus der Grotta Savi (Frisia et al., 2005) ein klarer Hinweis auf das 8,2ka-Event im  $\delta^{18}\text{O}$ - und im  $\delta^{13}\text{C}$ -Signal. Allgemein scheint das Event in Archiven aus größeren Höhenlagen weniger Impact zu haben. Außerdem handelt

es sich offenbar nicht unbedingt immer um eine einzelne kurze Klimaverschlechterung, sondern häufiger um zwei Einbrüche, wie zum Beispiel von Ellison et al. (2006) für den subpolaren Nord-Atlantik gezeigt. Hier lassen sich zwei Kälteevents um 8,49 und 8,29ka belegen.

### 3.4 Temperatur-Rekonstruktion auf Grundlage des $\delta^{18}\text{O}$ -Profils von SPA 12

Der Stalagmit SPA 12 war bei seiner Entnahme im Jahre 1998 an der Spitze feucht, wuchs aber zu dieser Zeit offensichtlich extrem langsam. Für die letzten 2000 Jahre liegen die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -8,33 und -6,93‰, wobei der Wert an der Spitze des Stalagmiten mit -7,63‰ dem entspricht, der aktuell bei Calciten, die in der Höhle ausfallen, vorzufinden ist und damit im Gleichgewicht mit der Tropfwasser-Isotopie ( $-11,3 \pm 0,2\text{‰}$  VSMOW) bei den momentan vorherrschenden Temperaturen steht (Mangini et al., 2005). Mit Hilfe der in Abb. 46 präsentierten Transferfunktion wurde das Isotopen-Profil in Temperaturen überführt.

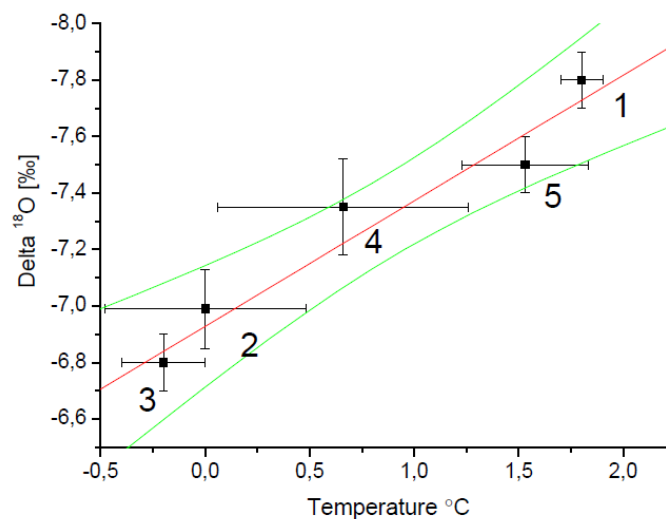


Abb. 46: Transferfunktion zur Ermittlung absoluter Temperaturwerte anhand der Sauerstoff-Isotopie-Daten. Es gehen gemessene und rekonstruierte Temperaturen (Luterbacher et al., 2004) ein (Mangini et al., 2005)

Die Funktion beruht auf fünf rekonstruierten Temperaturwerten für die Alpen, entnommen aus der Arbeit von Luterbacher et al. (2004) und den Isotopie-Werten von SPA 12 an den entsprechenden Stellen. Der oberste Punkt stellt die aktuellen Verhältnisse bei +1,8°C und  $\delta^{18}\text{O} = -7,8\text{‰}$  dar (Hinweis: dieser Wert wurde im Frühjahr 2006 intern im Innsbrucker Labor

wie die anderen Isotopiedaten um  $-0,13\text{‰}$  auf  $-7,93\text{‰}$  korrigiert). Die Durchschnittstemperatur während einer der kältesten Perioden im Holozän in den Alpen zwischen 1688 und 1698 fällt zusammen mit dem Maunder-Minimum. Luterbacher et al. (2004) rekonstruieren für diesen Zeitraum eine Temperatur, die um etwa  $1,8^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) unter derjenigen der Periode 1995 bis 1998 n.Chr. Der Abschnitt des Stalagmiten SPA 12, der während dieser Zeit wuchs, weist ausgesprochen schwere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf, im Schnitt  $-6,99\text{‰}$ , dargestellt als zweiter Punkt im Transfer-Plot. Der schwerste gemessene  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert während der letzten 2000 Jahre wird gleichgesetzt mit nahe bei beziehungsweise knapp unter  $0^{\circ}\text{C}$  mit einem Fehler von  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  (Punkt 3). Die beiden weiteren Werte beziehen sich zum einen auf die rekonstruierte alpine Temperatur der Periode von 1800 bis 1890 n.Chr., die Luterbacher et al. mit  $1,15 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  tiefer als zwischen 1995 und 1998 n.Chr. angeben, mit dem entsprechenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von  $-7,35\text{‰}$  (Punkt 4) und zum anderen auf den Top des Stalagmiten (Punkt 5). An dieser Stelle wird der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von  $-7,5\text{‰}$  der Temperatur des Jahres 1950 n.Chr. gegenübergestellt. Zu diesem Zeitpunkt war es  $0,3^{\circ}\text{C}$  kühler als 2005 und die alpinen Gletscher zeigten positive Massenbilanzen: Die resultierende Transferfunktion hat eine Steigung von  $-0,44\text{‰}/^{\circ}\text{C}$  und die um den Temperatureffekt bei Calcit ausfällung im Gleichgewicht korrigierte Nettosteigung beträgt  $-0,22\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ .

Dieser damit beobachtete Zusammenhang zwischen  $\delta^{18}\text{O}$  und Temperatur wird als eine Folge der variablen Mischung von schwererem Sommer- und leichterem Winterniederschlag erklärt (Mangini et al., 2005). Auf Basis dieser Rekonstruktion muss von einer Temperaturamplitude von  $2,7^{\circ}\text{C}$  für die letzten 2000 Jahre in der Spannagelhöhle ausgegangen werden. Bezieht man die Unsicherheitsbereiche der Transferfunktion mit ein, bedeutet dies einen Fehlerbereich von  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ . Während der letzten 2000 Jahre zeigt SPA 12 die niedrigsten Temperaturwerte während der Kleinen Eiszeit zwischen 1400 und 1850 n.Chr. und die höchsten während des Mittelalterlichen Klimaoptimums zwischen 800 und 1300 n.Chr. Diese Werte liegen damit über jenen an der Spitze des Stalagmiten (1950 n.Chr.) und auch leicht über den aktuellen.

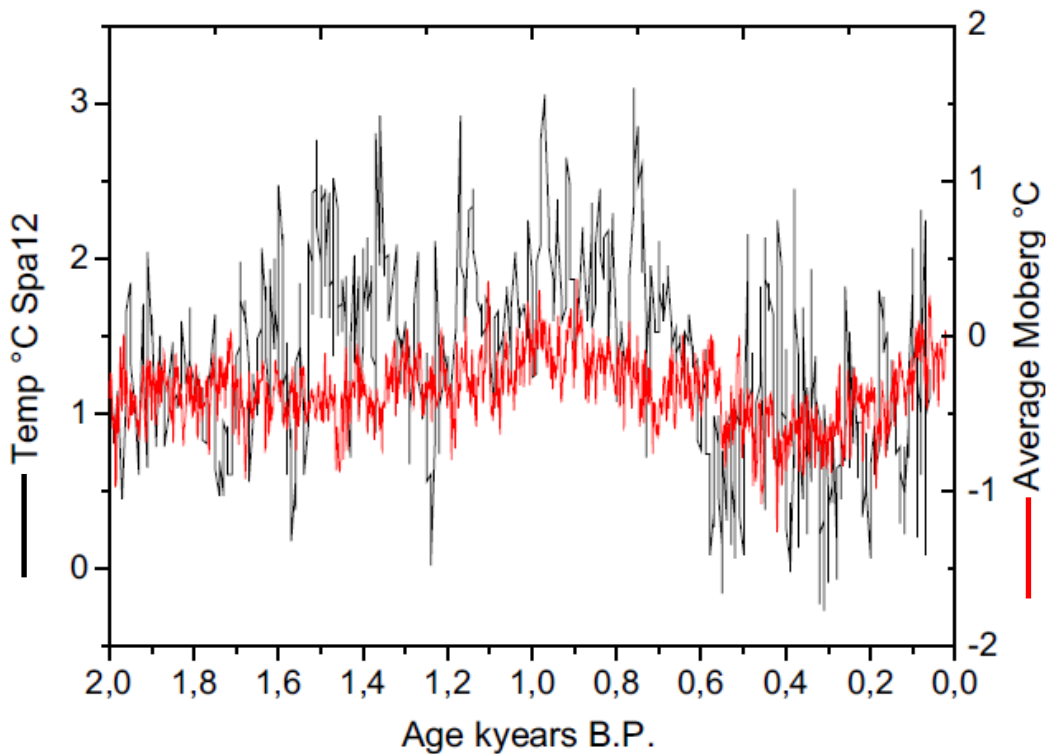


Abb. 47: Vergleich der Temperatur-Rekonstruktion auf der Basis von SPA 12 mit der Multi-Proxy-Rekonstruktion von Moberg et al. (2005) (Mangini et al., 2005)

In Abb. 47 ist die gute Übereinstimmung der SPA 12-Temperaturkurve mit der Multi-Proxy-Rekonstruktion von Moberg et al., (2005) demonstriert, wobei erwartungsgemäß die Amplitude mit  $0,9^{\circ}\text{C}$  bei der Kombination mehrerer Archive geringer ausfällt. SPA 12 gibt aufgrund der wesentlich höheren Auflösung auch Events wieder, die sich in geringer aufgelösten Archiven und bei der Durchschnittsbildung mehrerer Klimakurven eliminieren.

Mangini et al. (2005) weisen auf einige interessante Details im SPA 12-Record hin: Während des Mittelalterlichen Optimums gibt es Perioden von 20 bis 50 Jahren Dauer mit Temperaturen, die über dem Durchschnitt der letzten 2000 Jahre lagen. Ursachen könnten im Zusammenhang mit der Stärke der Nordatlantischen Oszillation liegen (siehe Kapitel 3.5). Die aus SPA 12 rekonstruierte Temperatur passt besser zu den in Luterbacher et al. (2004) entwickelten Wintertemperaturen als zum Ganzjahresdurchschnitt der Temperaturen in den Alpen. Dies unterstützt stark die Hypothese, dass die Spannagel-Stalagmiten im Wesentlichen ein Archiv der Wintertemperaturen darstellen.

Zwischen den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten aus SPA 12 und  $\Delta^{14}\text{C}$  (Stuiver und Braziunas, 1993), welches die Radiokarbon-Menge in der oberen Atmosphäre und damit die Stärke der Sonnenaktivität



wiedergibt, besteht eine hohe Korrelation. Tunt man das  $\delta^{18}\text{O}$ -Profil am baumringkalibrierten  $\Delta^{14}\text{C}$ -Profil, ergibt sich eine Korrelation von  $r=0,61$  (Abb. 48).

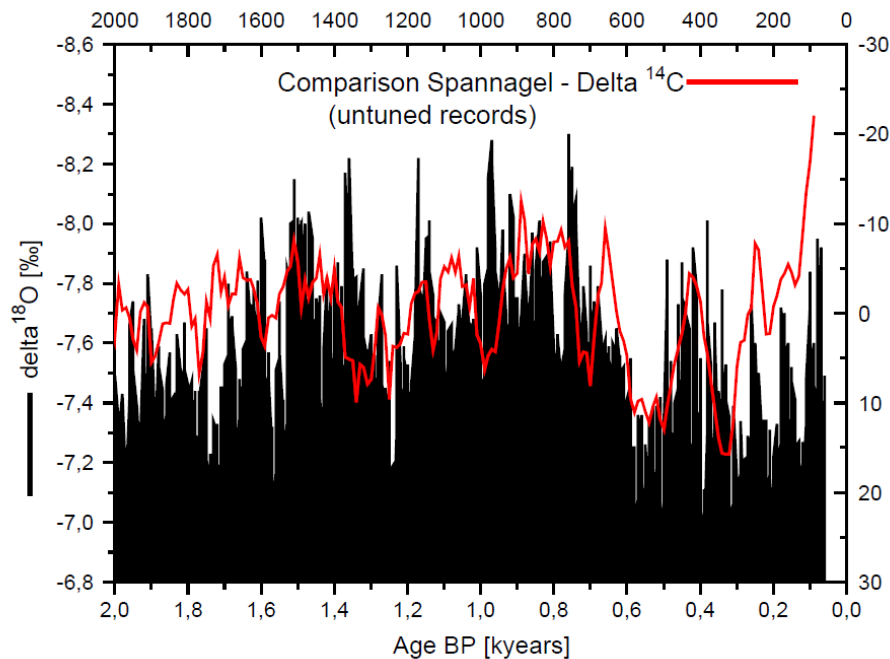


Abb. 48: Vergleich der SPA12-Daten (schwarz) mit der Radiokarbon-Menge (Stuiver und Braziunas, 1993) in der oberen Atmosphäre (rot) (Mangini et al., 2005)

Die Maxima im  $\delta^{18}\text{O}$  fallen zusammen mit solaren Minima (Dalton, Maunder, Sporer, Wolf und weitere Minima um 700, 500 und 300 n.Chr.), was einen Zusammenhang zwischen Sonnenaktivität und Klima nahelegt. Dies wurde bereits für Stalagmiten aus dem Oman und aus Deutschland gezeigt (Neff et al., 2002, Niggemann et al., 2003a und 2003b).

Die Möglichkeit, aus Stalagmiten- $\delta^{18}\text{O}$  eine Temperaturskala abzuleiten, eröffnet sich selten, da häufig kinetische Effekte die direkte „Umrechnung“ erschweren. Im vorliegenden Fall hat man mit der besonderen Lage (Höhenlage, niedrige Temperatur, geringe Boden- und Vegetationsbedeckung) einen besonderen Glücksfall vorliegen. Nichtsdestotrotz muss selbstverständlich im Auge behalten werden, dass neben der Temperatur auch Menge und Herkunft des Niederschlags eine wichtige Rolle bei der Zusammensetzung der Isotopenkomposition spielen. Die Mischung dieser unterschiedlichen Niederschlagskomponenten variiert mit der Temperatur. Der Niederschlag wird mit zunehmender Entfernung vom Meer über Europa leichter. Außerdem zeichnet sich Winterniederschlag durch leichtere Isotopie aus als Sommerniederschlag und Niederschläge,

die über Zentraleuropa fallen, sind leichter als jene, die aus südlichen Trajektorien und über das Mittelmeer heranziehen. Als Beispiele seien die Werte für Stuttgart (-8,1‰) und Genua (-5,6‰) genannt. Für Spannagel scheint es eine enge Abhängigkeit der Sauerstoff-Isotopie von der Hydrologie zu geben, in dem Sinne, dass der Anteil des Winterniederschlags beim Auffüllen des Grundwasser-Reservoirs, aus dem sich das Tropfwasser speist, eine gewichtige Rolle spielt.

Die zweite Argumentationslinie betrifft den Zusammenhang mit der Nordatlantischen Oszillation: Die Temperatur korreliert über Nord- und Mitteleuropa mit dem NAO-Index, während sie über Südeuropa antikorreliert (Thompson et al., 2001; Wanner et al., 2003). Die vorgefundene Abhängigkeit der Sauerstoff-Isotopie in den Spannagel-Stalagmiten von der Temperatur könnte dadurch erklärt werden, dass sich im  $\delta^{18}\text{O}$  der jeweilige Anteil des Niederschlags aus nördlichen beziehungsweise südlichen Trajektorien zeigt. Dies bedeutet eine Reaktion auf den NAO-Zustand: im Falle von NAO<sup>+</sup>-Lagen gelangt mehr isotopisch leichter Niederschlag aus nördlichen Zugbahnen zur Spannagel-Region, bei NAO<sup>-</sup>-Situationen ist dieser Einfluss entsprechend geringer, was zu schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Tropfwasser und damit im Stalagmiten-Kalk führt (siehe folgendes Kapitel).

## 3.5 COMNISPA als überregionales Klima-Archiv

### 3.5.1 Die Verlinkung mit der Nordatlantischen Oszillation

Aus der Beobachtung der europäischen Winterwitterung lässt sich ableiten, dass es offensichtlich Folgen von milden, feuchten und ganze Serien von kalten, eher trockenen Wintern gibt. Verantwortlich für die jeweilige Witterung ist in hohem Maße die Nordatlantische Oszillation (NAO) (Rogers, 1984; Hurrell und van Loon, 1997; Wanner et al., 1997; WMO, 1998). Hurrell (1995) definierte den NAO-Index (NAOI) als Differenz zwischen dem gemessenen Luftdruck der Stationen Lissabon und Stykkisholmur (Island). Neben diesem sehr häufig benutzten Index gibt es weitere Ansätze, wie beispielsweise jenen von Jones et al. (1997), in den die Daten ab 1821 aus Gibraltar und einer Zusammenstellung von Stationsdaten aus SW-Island eingehen.

Während einer NAO<sup>+</sup>-Lage sind sowohl das Azorenhoch, als auch das Islandtief stark ausgeprägt, was zu verstärkten Westerlies über dem östlichen Nordatlantik und dem europäischen Kontinent führt.

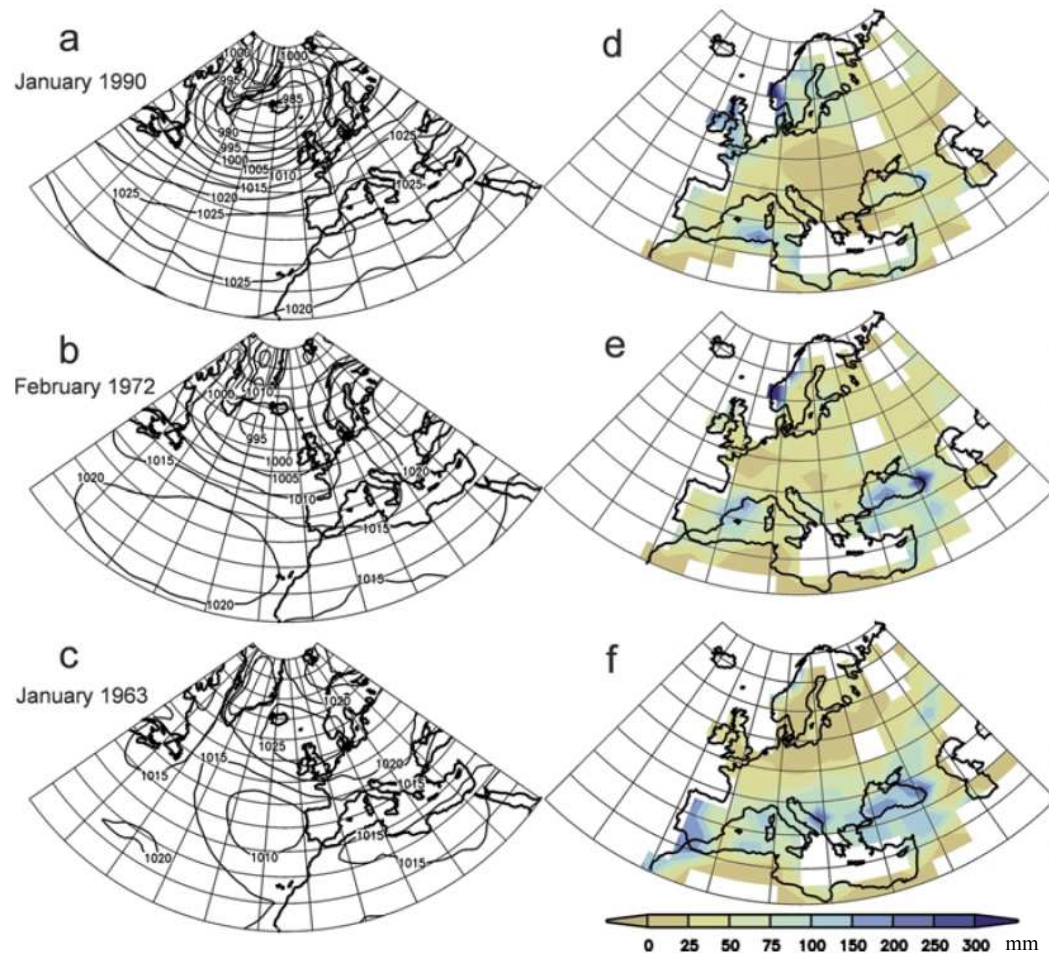


Abb. 49: a) starker Druckgradient zwischen Island und den Azoren (NAO<sup>+</sup>); b) typische NAO<sup>-</sup>-Situation; c) extrem negativer NAOI mit Umkehrung der Druckverhältnisse; d-f Niederschläge im betreffenden Monat in mm (Wanner et. al., 2001)

Abb. 49a zeigt ein Beispiel für Januar 1990 mit einem starken Druckgradienten zwischen Island und den Azoren (NAO<sup>+</sup>), wohingegen in Abb. 49b eine typische NAO<sup>-</sup>-Situation (Februar 1971) mit schwachen Druckgebilden sowohl im Norden als auch im Süden zu sehen ist, was zu einer Abschwächung der Westwinde führt. Was aus der Karte deutlich wird, ist die Tatsache, dass auch in dem negativen Modus die Druckverhältnisse nicht umgekehrt sein müssen. Dass es tatsächlich zu einer Umkehrung kommt, ist sehr selten (extrem negativer NAOI). In Abb. 49c ist dies der Fall, verbunden mit einer ausgeprägten Ostlage. Die unterschiedlichen NAO-Situationen ziehen bestimmte Niederschlagsverteilungsmuster nach sich. Bei NAO<sup>+</sup> (Abb. 49d) fallen stärkere Niederschläge über Schottland und Südwest-Norwegen, bei der kompletten Druckumkehr (Abb. 49f) kommt es zu großen Niederschlagsmengen im Mittelmeerraum und um das Schwarze Meer. Betont werden muss, dass der NAO-Index ein kontinuierliches Maß ist, das heißt es gibt unendlich viele „Zwischenzustände“ (Wanner et al., 2001).

Abb. 50 zeigt beispielhaft und vereinfacht die räumlichen Auswirkungen der Nordatlantischen Oszillation in ihrem positiven beziehungsweise negativen Modus.

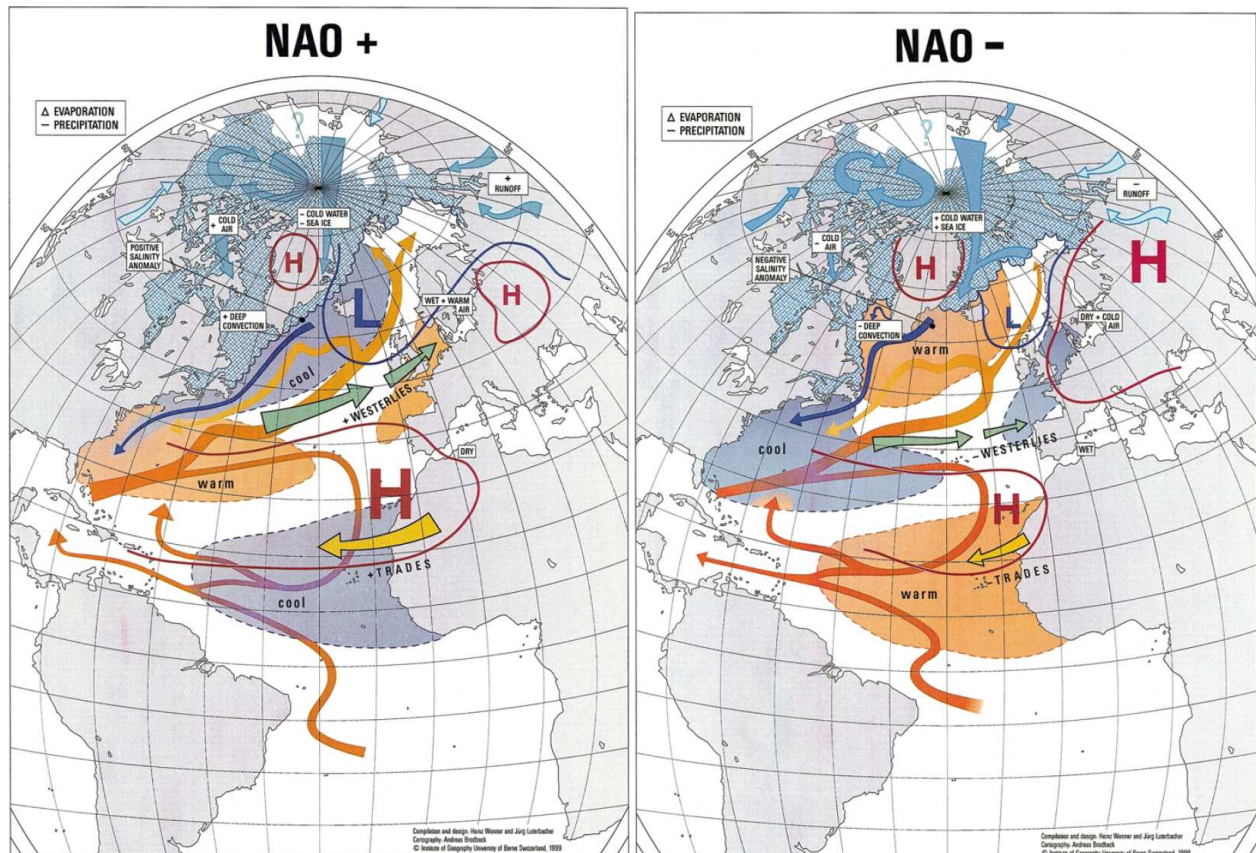
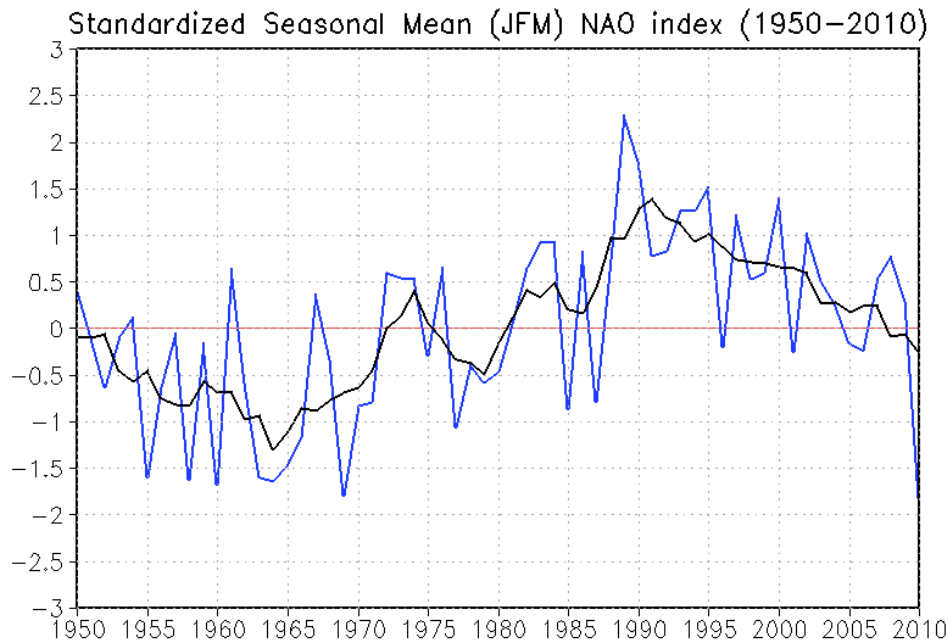


Abb. 50: Unterschiedliche NAO-Situationen und deren Auswirkungen: links:  $NAO^+$ , rechts:  $NAO^-$  (Wanner et al., 2001)

Zu einer Intensivierung der Druckgebilde kommt es im Verbund mit deren Verlagerung in Richtung Norden. Während  $NAO^+$ -Lagen herrschen über großen Teilen Nord- und Mitteleuropas höhere Temperaturen als im Mittel, was dadurch zustande kommt, dass durch die verstärkte Westdrift vergleichsweise milde Atlantikluft weit in den Kontinent hinein transportiert wird. Im Gegensatz dazu liegen die Temperaturen in Nord- und Mitteleuropa während  $NAO^-$ -Situationen unter dem Durchschnitt, da aufgrund der abgeschwächten Westwinde der Kaltlufteinfluss vom Innern des eurasischen Kontinents dominieren kann. Auch die Niederschlagstätigkeit ist mit dem Zustand der NAO gekoppelt:  $NAO^+$  geht einher mit überdurchschnittlichen Niederschlagsmengen über Nord- und Mitteleuropa, während in der Mittelmeer-Region negative Abweichungen vom Durchschnitt zu verzeichnen sind. Da bei  $NAO^-$  die Westdrift nicht nur schwächer ist, sondern auch weiter südlich verläuft, fallen im Mittelmeer-Raum in diesem Fall überdurchschnittliche Niederschlagsmengen (Wanner et al., 2001).

Zeitreihen für den NAOI stehen auf Basis von instrumentellen Messwerten für die letzten knapp 200 Jahre zur Verfügung. Aktuelle Werte können über die National Oceanic and Atmospheric Administration bezogen werden (Abb. 51):



*Abb. 51: NAO-Index 1950 – 2010 jeweils für die Monate Januar bis März (National Oceanic and Atmospheric Administration: Climate Prediction Center  
[http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/pna/JFM\\_season\\_ao\\_index.shtml](http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/pna/JFM_season_ao_index.shtml) Stand 19.4.2010)*

Während der letzten 50 Jahre bewegte sich der NAOI zunächst mehrheitlich im negativen Bereich (1950er bis 1970er Jahre), um ab circa 1980 in eine Phase positiver Mittelwerte einzutreten mit einem Maximum in den 1990er Jahren.

Jones et al. (1997) berechneten den NAOI auf Basis der instrumentellen Daten von Gibraltar und SW-Island für die Zeit zwischen 1823/24 bis 1996/97, in Abb. 52 sind jeweils die Monate November bis März dargestellt:

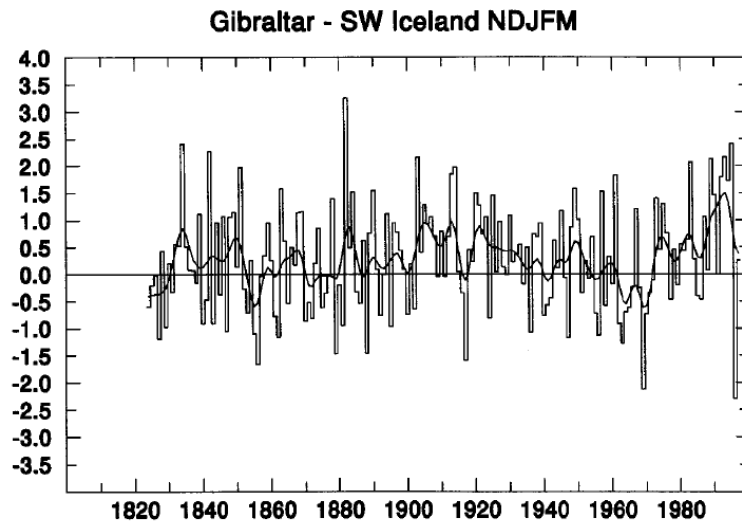


Abb. 52: NAO-Index für November bis März auf Basis der instrumentellen Daten von Gibraltar und SW-Island für die Zeit zwischen 1823/24 bis 1996/97 (Jones et al., 1997)

Verlässt man die Epoche der instrumentellen Aufzeichnungen, ist man auf Rekonstruktionen angewiesen. Luterbacher et al. veröffentlichten 2004 einen solchen Record, der den NAOI bis zurück in das Jahr 1500 zeigt und auf instrumentellen Daten und historischen Quellen beruht (Abb. 53):

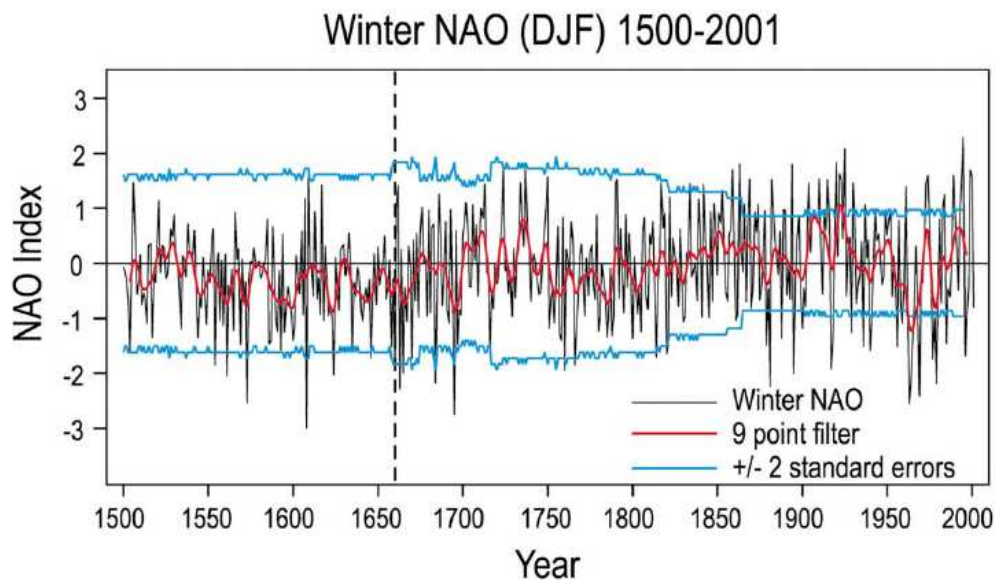


Abb. 53: NAO-Rekonstruktion bis in das Jahr 1500 n.Chr. (Luterbacher et al., 2004)

Noch weiter in die Vergangenheit reicht die Rekonstruktion von Trouet et al., (2009). Die Autoren entwickelten auf Grundlage eines Stalagmiten-Records aus Schottland als Proxy für das Einzugsgebiet des Islandtiefs und eines baumringbasierten Dürre-Records aus Marokko als Proxy für die Verhältnisse im Bereich des Azorenhochs eine NAO-Rekonstruktion für die

letzten 1000 Jahre. Ein Fokus dieser Studie liegt auf dem Einfluss der NAO auf das Phänomen der Mittelalterlichen Klima-Anomalie. Es ist eine nachweisliche Korrelation der NAO vorhanden mit den instrumentellen Niederschlags-Daten (Dezember bis März) in Schottland beziehungsweise Marokko. Trouet et al. (2009) wählten die Klima-Archive so aus, dass sie die Winter-Niederschläge in den beiden Regionen gut wiedergeben und leiteten den von ihnen so genannten  $NAO_{ms}$  ab, der ein Maß für die NAO auf Basis der rekonstruierten Daten von Marokko versus Schottland darstellt (Abb. 54):

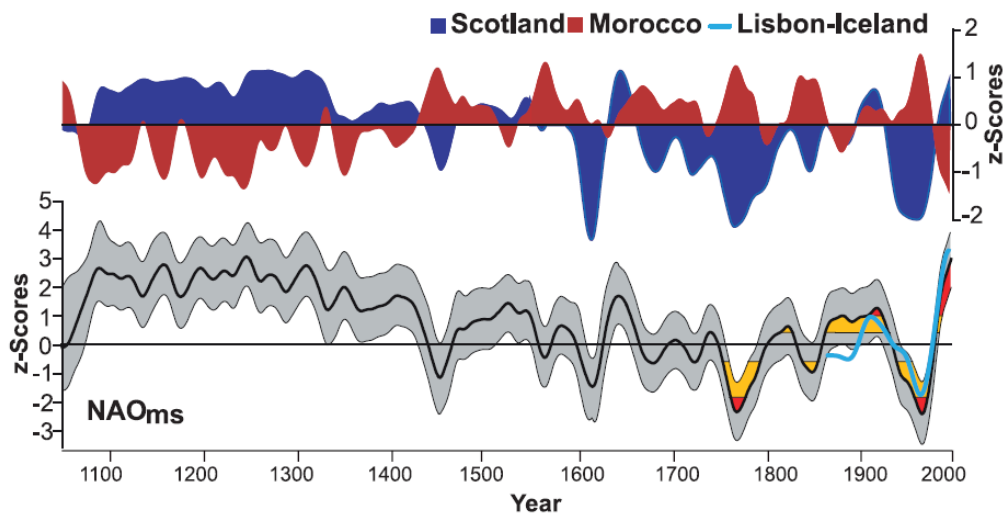


Abb. 54: Rekonstruierter NAO-Index auf Basis von Stalagmiten aus Schottland und eines Dürre-Records aus Marokko ( $NAO_{ms}$ ) (Trouet et al., 2009): oben: rekonstruierter Niederschlag (blau: Schottland, rot: Marokko), unten: rekonstruierter NAO-Index (schwarze Linie) mit Unsicherheitsbereich (graue Fläche); gelbe und rote Bereiche: 10 bzw. 33% höchste bzw. niedrigste Werte seit 1700 n.Chr.; hellblaue Linie: instrumentelle NAO-Daten (Lissabon – Island)

Vergleicht man die Sauerstoffisotopen-Daten aus der Spannagel-Höhle (SPA 12) mit der NAO-Rekonstruktion von Trouet et al. (2009), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Die Proxy-Daten sind allesamt nicht hoch genug aufgelöst, um jährliche Vergleiche zuzulassen. Hinzu kommen die zu berücksichtigenden Datierungsfehler. Dennoch sind die Mittelalterliche Klima-Anomalie und der Übergang in die Kleine Eiszeit ab dem 14. Jahrhundert n.Chr. in beiden Records zu erkennen (Abb. 55):

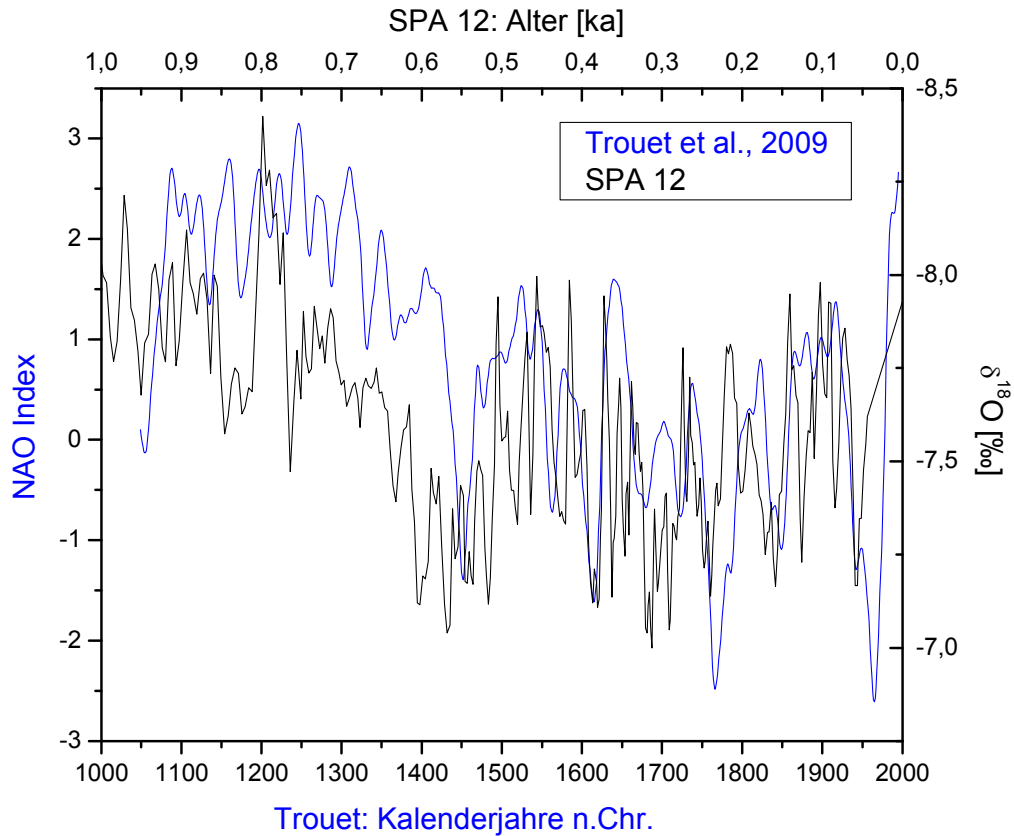


Abb. 55: Vergleich der Spannagel-Stalagmiten-Daten (SPA 12 in schwarz) mit den rekonstruierten NAOms-Daten (in blau) von Trouet et al. (2009)

Bei Vergleichen dieser Art muss berücksichtigt werden, dass mehrere Proxy-Records gegenübergestellt werden. Jeder von ihnen bringt seine eigene Fehlerbreite bezüglich der Datierung, eine Beschränkung bezüglich der zeitlichen Auflösung (NAO ist ein jährliches beziehungsweise saisonales Phänomen, die Stalagmiten-Kurven haben eine mehrjährige Auflösung) und vor allem auch eine Unsicherheit im Bezug auf die Güte der „Stellvertreter“-Eigenschaft des untersuchten Proxies im Hinblick auf den zu beschreibenden Klima-Parameter mit. Aus diesem Grund ist es keinesfalls möglich, Bedingungen für einzelne Jahre quasi an den Kurven „abzulesen“, sondern es kann lediglich um das Sichtbarmachen vermuteter Zusammenhänge und um einen grob aufgelösten zeitlichen Ablauf gehen.



### 3.5.2 COMNISPA und holozänes Klima über dem Nordatlantik

Der in den vorangehenden Kapiteln hergestellte Zusammenhang der Sauerstoff-Isotopen-Zusammensetzung in den Stalagmiten aus der Spannagelhöhle mit der Nordatlantischen Oszillation wurde in einem nächsten Schritt mit Hilfe des etablierten Records von Bond et al. (2001) näher untersucht. Das große Potential, was sich hinter dieser Verlinkung verbirgt, ist die Beantwortung der Frage nach der überregionalen Bedeutung des COMNISPA-Records. Ein präzises Archiv für einen eng umgrenzten Raum zu haben, ist bereits ein Mehrwert für die Paläoklimaforschung, aber ungleich größer ist der Zugewinn, wenn mit Hilfe einer Klimakurve Aussagen über großräumige Bedingungen über eine bestimmte Zeitspanne hinweg getroffen werden können. Für die Witterung und das Klima über Mitteleuropa nimmt dabei der Nordatlantik eine überaus wichtige Rolle ein. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, COMNISPA mit einem Record aus diesem Bereich zu vergleichen.

Bond et al. (2001) präsentierten einen Record, der auf der Grundlage von hämatitischen Sedimentpartikeln (HSG = Hematite Stained Grains) aus dem Nordatlantik die Eisdrift während des Holozäns rekonstruiert. Die untersuchten Gesteinspartikel sind kontinentaler Herkunft, stammen von der grönländischen Landmasse und können nur auf dem Wege der Verdriftung mit Eis an die jeweiligen Stellen, an denen die Sedimentkerne gezogen wurden, gelangt sein. Je weiter südlich man die Partikel findet, desto weiter müssen also die Eisberge nach Süden gelangt sein, was wiederum kühlere Temperaturen voraussetzt. Die Menge der hämatitischen Sedimentpartikel antikorreliert also mit der Temperatur. Aus einer großen Menge lässt sich auf geringe Temperaturen schließen.

Das Vorhandensein der kontinentalen Sedimentpartikel korreliert mit den Zyklen des  $\Delta^{14}\text{C}$ - und  $^{10}\text{Be}$ -Fluxes in den grönländischen Eiskernen, so dass Bond et al. (2001) auf einen Zusammenhang zwischen der nordatlantischen Hydrographie und der Sonnenaktivität schließen.

Aus der HSG-Kurve (Bond et al. 2001) wurde zunächst der Trend herausgerechnet (-13%/9ka) und die Sedimentkurve an COMNISPA getuned (Abb. 56, Mangini et al., 2007b).

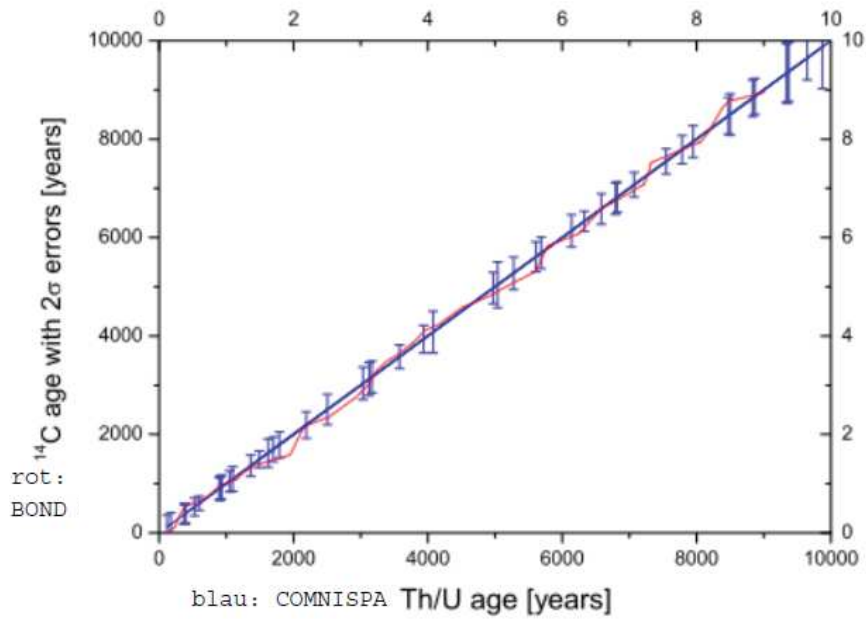


Abb. 56: Tuning des HSG-Records (Bond et al., 2001) an COMNISPA (Mangini et al., 2007b)

Die resultierende Korrelation der beiden Records ist mit  $r=0,71$  außergewöhnlich hoch (Abb. 57).

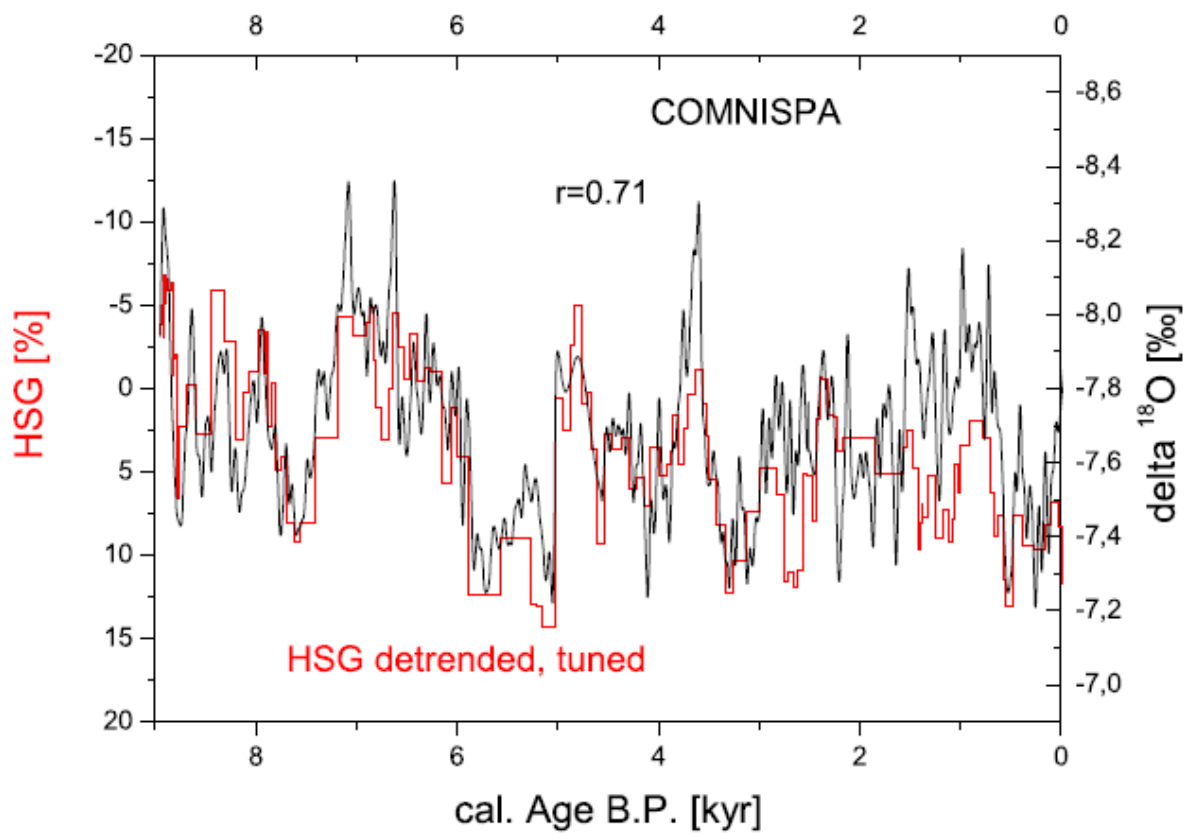


Abb. 57: Der Vergleich von COMNISPA mit dem nordatlantischen HSG-Record (Bond et al., 2001) ergibt eine sehr gute Korrelation (Mangini et al., 2007b)

Diese gute Übereinstimmung führt zu dem Schluss, dass der vermutete Kontext zwischen dem alpinen Stalagmiten-Record und dem nordatlantischen Klima in der Tat eine naheliegende Interpretation von COMNISPA darstellt. Ein geringerer Anteil von HSG in den Nordatlantik-Sedimenten korrespondiert mit leichteren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Dies kann mit der Tatsache erklärt werden, dass während milderer Winter, in denen die Eisberge weiter nördlich schon abschmelzen, das Gebiet der Spannagelhöhle mehr Winterniederschlag aus nördlichen Trajektorien erhält. Dieser ist isotopisch leichter als jener aus südlicheren Zugbahnen. Die beschriebene Situation entspricht einer  $\text{NAO}^+$ -Lage mit milden, feuchten Wintern über Nord- und Mitteleuropa. Die überaus gute Übereinstimmung der beiden Klima-Archive – alpine Stalagmiten und nordatlantische Sedimente – bringt für den COMNISPA-Record die wichtige Ausweitung der Bedeutung über den regionalen Bezugsrahmen hinaus als Klima-Archiv für den Nord- und mitteleuropäischen Raum, der über das System der Nordatlantischen Oszillation verlinkt ist.

Zur Überprüfung der Hypothese wurde ein weiterer Vergleich vorgenommen mit einer Klima-Kurve, die ebenfalls als winterdominiert gilt. Der von Niggemann et al. (2003a, 2003b) untersuchte Stalagmit AH-1 aus der sauerländischen Attahöhle wurde zwischen 1,5 und 5,5ka vor heute gebildet und hat Zyklen kinetischer Anreicherung von Isotopen als Folge reduzierter Grundwasserbildung während kühlerer und trockenerer Winter archiviert (Abb. 58).

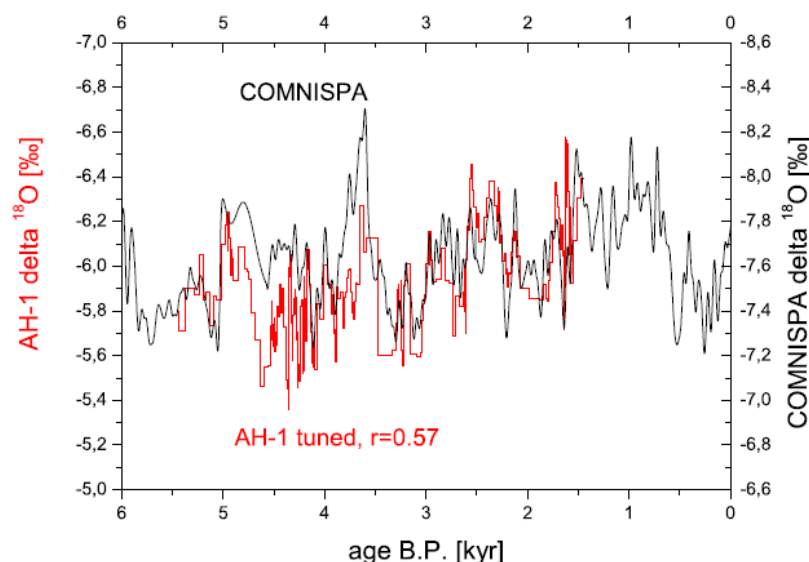


Abb. 58: Vergleich von COMNISPA mit dem Stalagmit AH-1 aus der sauerländischen Attahöhle (2003a, 2003b)

Damit ist die These, dass COMNISPA mehr als nur lokales alpines Klima archiviert hat, weiter unterstützt. Eine Frage, die sich anschließt, ist, warum COMNISPA größere holozäne Klimaschwankungen zeigt, als Multiproxy-Rekonstruktionen, die aber letzten Endes meist fast ausschließlich auf Baumring-Daten beruhen (siehe Kapitel 1). Der wichtigste Erklärungsansatz bezieht sich auf die Tatsache, dass die Baumring-Archive wie erwähnt im Wesentlichen Frühjahr- und Sommerbedingungen aufzeichnen, während sowohl COMNISPA als auch HSG vor allem das Winterklima widerspiegeln. Wie im Abschnitt über SPA 12 gezeigt, passen die Spannagel-Daten sehr gut mit den Winter-Temperaturen, die Luterbacher et al. (2004) für die letzten 500 Jahre rekonstruiert haben. Dies bedeutet, dass die Baumring-dominierten Records offensichtlich eben diese durch die stärkere Wintervariabilität hervorgerufene Schwankungsbreite nicht aufzeichnen und damit die daraus entwickelten Klimakurven ein stabileres Klima vortäuschen. Hinzu kommt der ebenfalls bereits angeführte Effekt, dass Multi-Proxy-Rekonstruktionen geringere Amplituden ausgeben, da sich beim Zusammenführen der Einzelkurven extreme Ausschläge abdämpfen.

## **3.6 COMNISPA2 – Entwicklung und Anwendung einer neuen Methode zur Verknüpfung von Isotopenprofilen**

### **3.6.1 Voraussetzungen**

Nachdem mit dem COMNISPA-Record eine Klimakurve für die letzten 9000 Jahre erarbeitet worden war (Vollweiler et al., 2006), wurden in einem nächsten Schritt folgende Erweiterungen und Verbesserungen vorgenommen:

- An den drei Stalagmiten SPA 12, SPA 128 und SPA 70 wurden zur Abklärung der Datierungsunsicherheiten zusätzliche Th/U-Proben gemessen.
- Es wurden mit SPA 127 und SPA 133 zwei weitere Stalagmiten aus der Spannagelhöhle in den kombinierten Record aufgenommen.
- Damit konnte eine Erweiterung der Kurve bis 11.000 Jahre vor heute erreicht werden.
- Zur Verknüpfung der Isotopenprofile wurde eine neue und hier erstmals angewendete Methode entwickelt, die auf statistischer Basis die Einzelrecords kombiniert.

SPA 133 stammt wie SPA 12, SPA 128 und SPA 70 aus dem Tropfsteingang, SPA 127 wurde in der Blockhalle nördlich des Tropfsteingangs entnommen (Abb. 59 - 61):

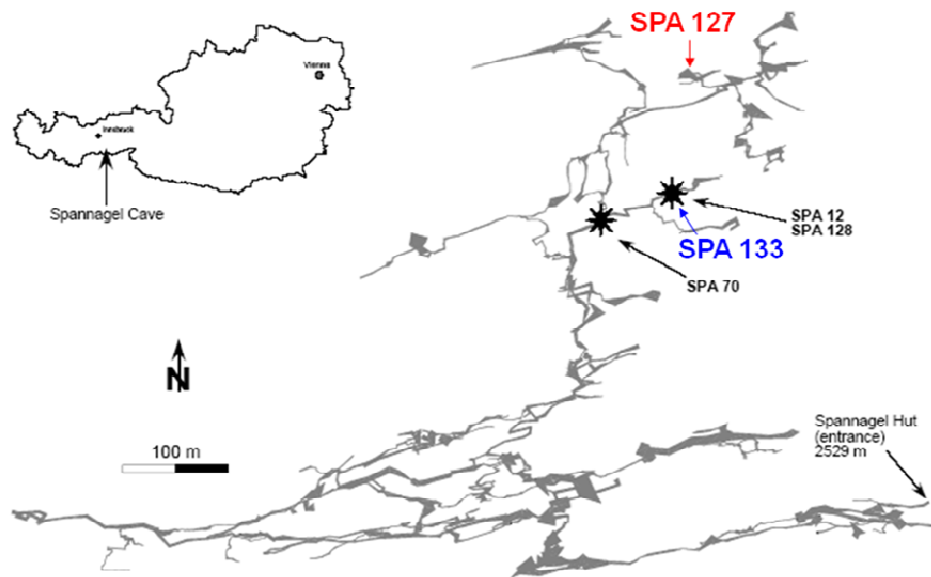
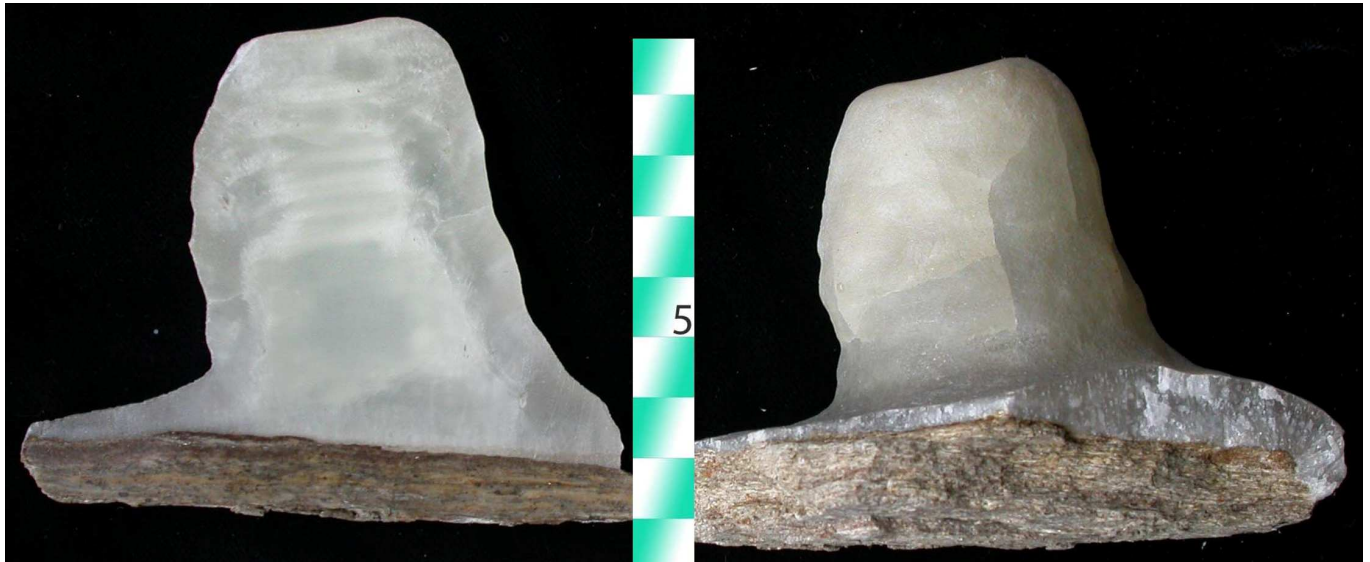


Abb. 59: Entnahmestellen der Stalagmiten SPA 127 und SPA 133



Abb. 60: Stalagmit SPA 127



*Abb. 61: Stalagmit SPA133*

Die folgenden Plots präsentieren die Th/U-Datierungen (analog zu COMNISPA beziehen sich alle angegebenen Alter auf das Jahr 2004) und Isotopiewerte, die in die Konstruktion des COMNISPA2-Records eingegangen sind.

Für SPA 12 liegen 16 Alterswerte zwischen 0,06ka und 5,04ka vor, wobei zwischen den Punkten bei 2,20 und 3,39ka der schon in Kapitel 3.3 erwähnte Wechsel in der Wachstumsgeschwindigkeit stattgefunden hat (Abb. 62 und 63).

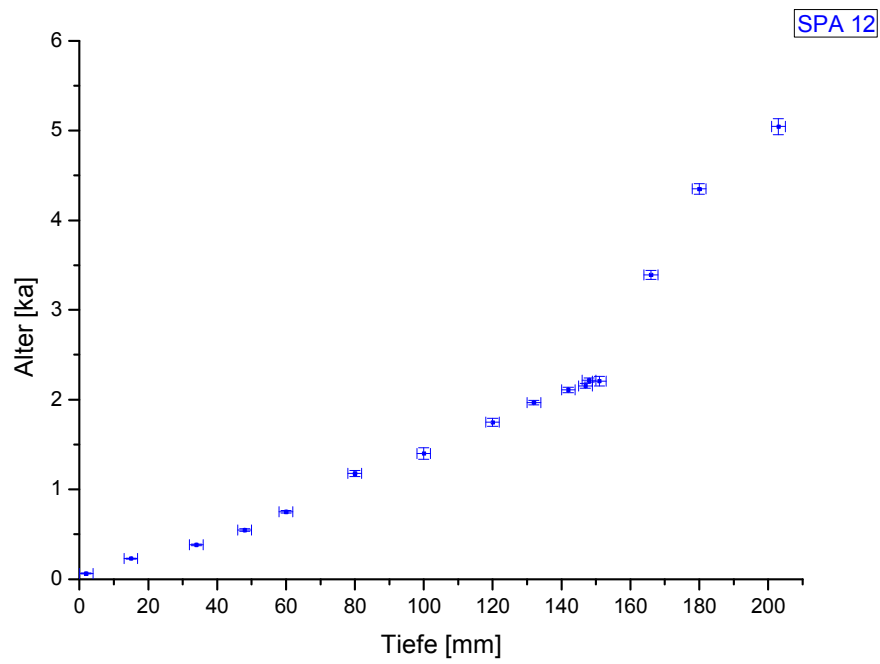


Abb. 62: Th/U-Datierungen SPA 12

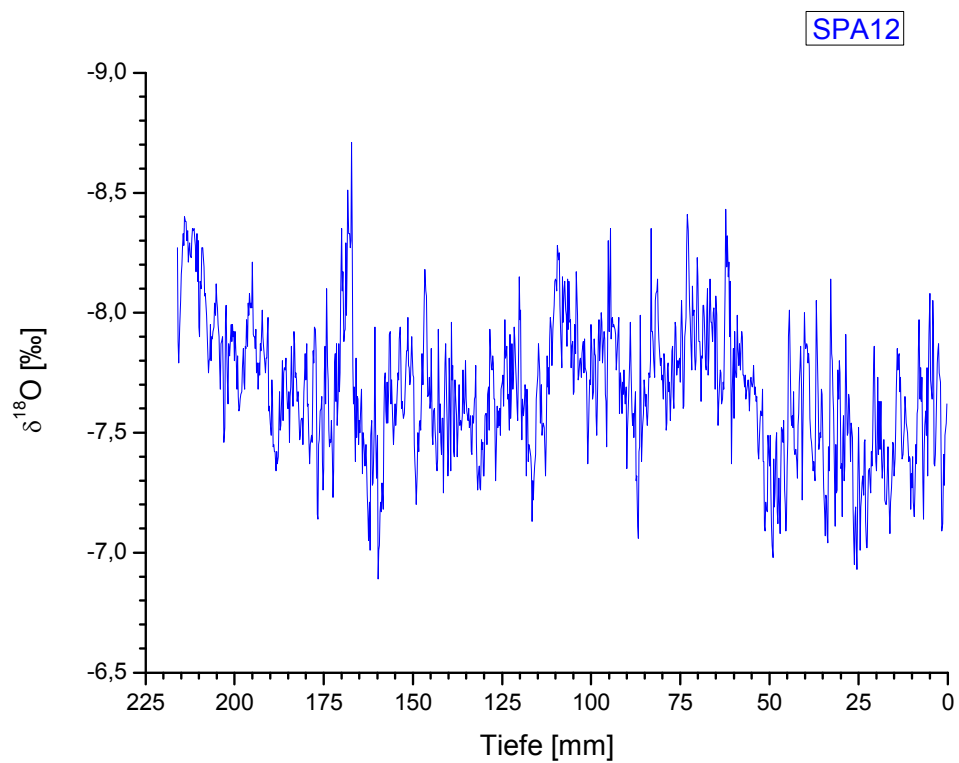


Abb. 63: Sauerstoff-Isotopenprofil SPA 12



Der Stalagmit SPA 128 ist mit 15 Proben zwischen 2,52ka und 5,85ka ebenfalls sehr gut datiert. Durch die neu vorgenommenen Nachdatierungen konnte gegenüber COMNISPA 2006 der vermutete Hiatus nicht verifiziert werden, so dass in den COMNISPA2-Record das komplette Isotopenprofil eingeht (Abb. 64 und 65).

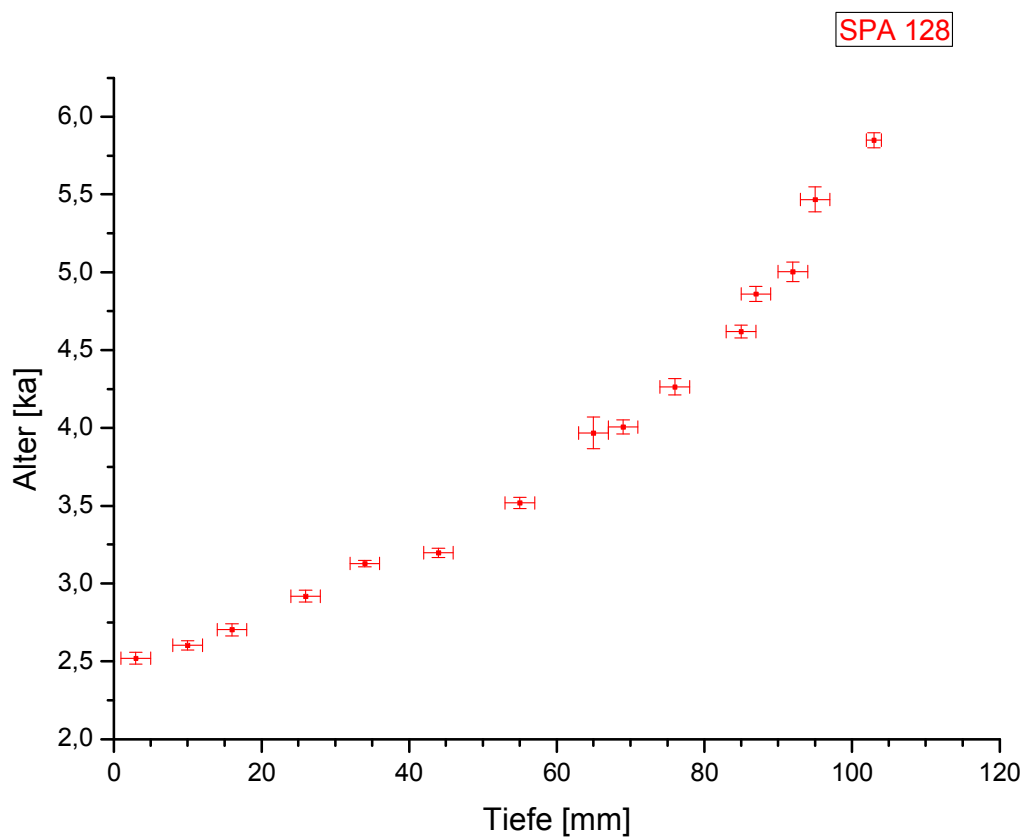
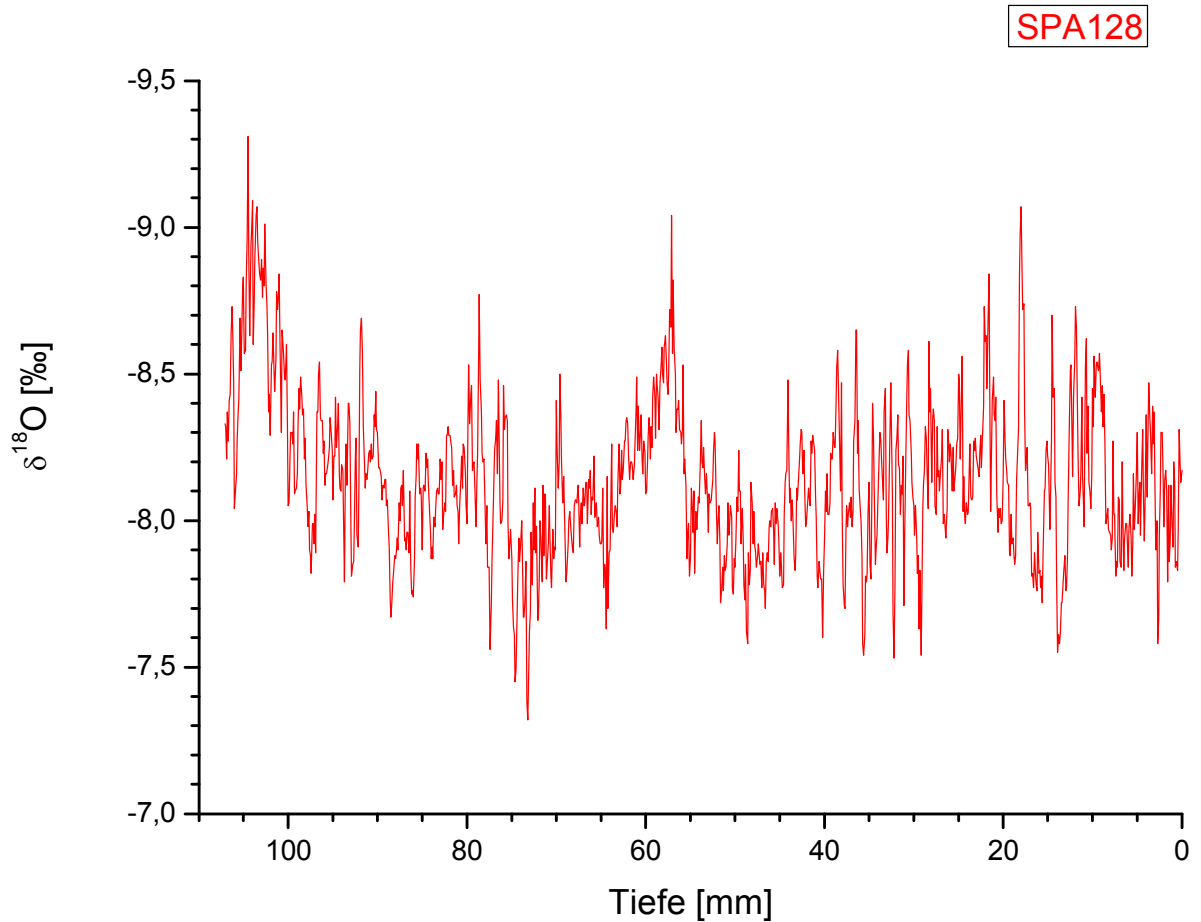


Abb. 64: Th/U-Datierungen SPA 128



*Abb. 65: Sauerstoff-Isotopenprofil SPA 128*

Mit dem Tropfstein SPA 127 konnte ein weiterer holozäner Stalagmit aus der Spannagelhöhle hinzugenommen werden. Seine besondere Bedeutung liegt in der Tatsache, dass er mit dem Altersbereich von etwa 8500 bis 2500 Jahren vor heute ein langes, kontinuierliches Archiv darstellt, das zudem den bisher ausschließlich durch SPA 70 vertretenen Bereich des frühen Holozäns einschließt. SPA 127 wurde an neun Stellen zwischen 2,74 und 8,45ka datiert und weist eine durchschnittliche Wachstumsrate von etwa 25µm/a auf (Abb. 66 und 67).

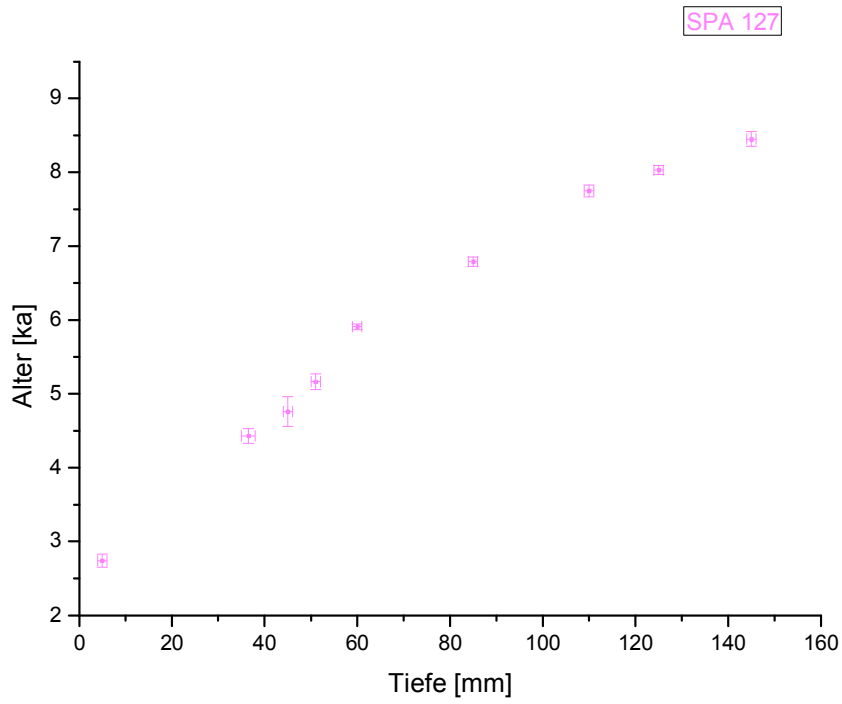


Abb. 66: Th/U-Datierungen SPA 127

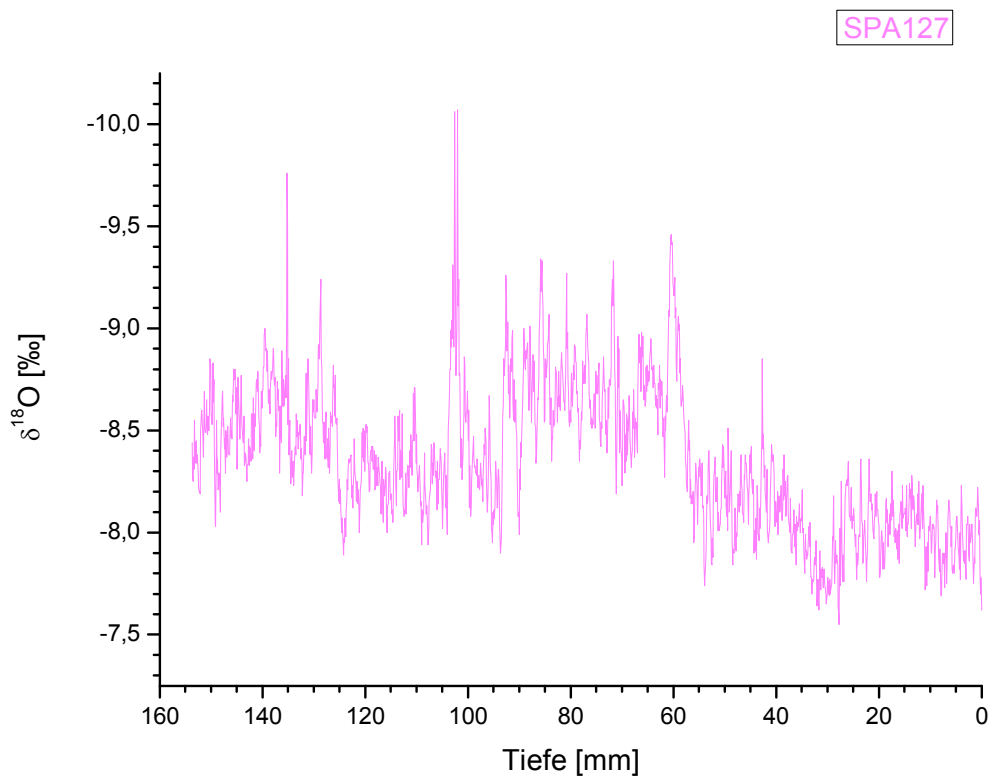


Abb. 67: Sauerstoff-Isotopenprofil SPA 127

Nach wie vor problematisch gestaltet sich die altersmäßige Zuordnung des jüngeren Teils des Stalagmiten SPA 70. Auch hier wurden weitere Messpunkte ergänzt, die jedoch die Unsicherheiten im Bereich zwischen 4,5ka und dem Top des Tropfsteins (rot markiert in Abb. 68) nicht eliminieren konnten. Dies führte zu der Entscheidung, die Isotopenserie von SPA 70 erst ab 4,5ka zu verwenden und auf den jüngeren Bereich zu verzichten, da dieser Zeitraum mit guter Präzision von den Proben SPA 12, SPA 128 und neu von SPA 127 abgedeckt ist. Auch im älteren Abschnitt wurden drei Alterswerte nicht verwendet (rot markiert in Abb. 68), da diese ebenfalls mit zu großen Unsicherheiten behaftet sind.

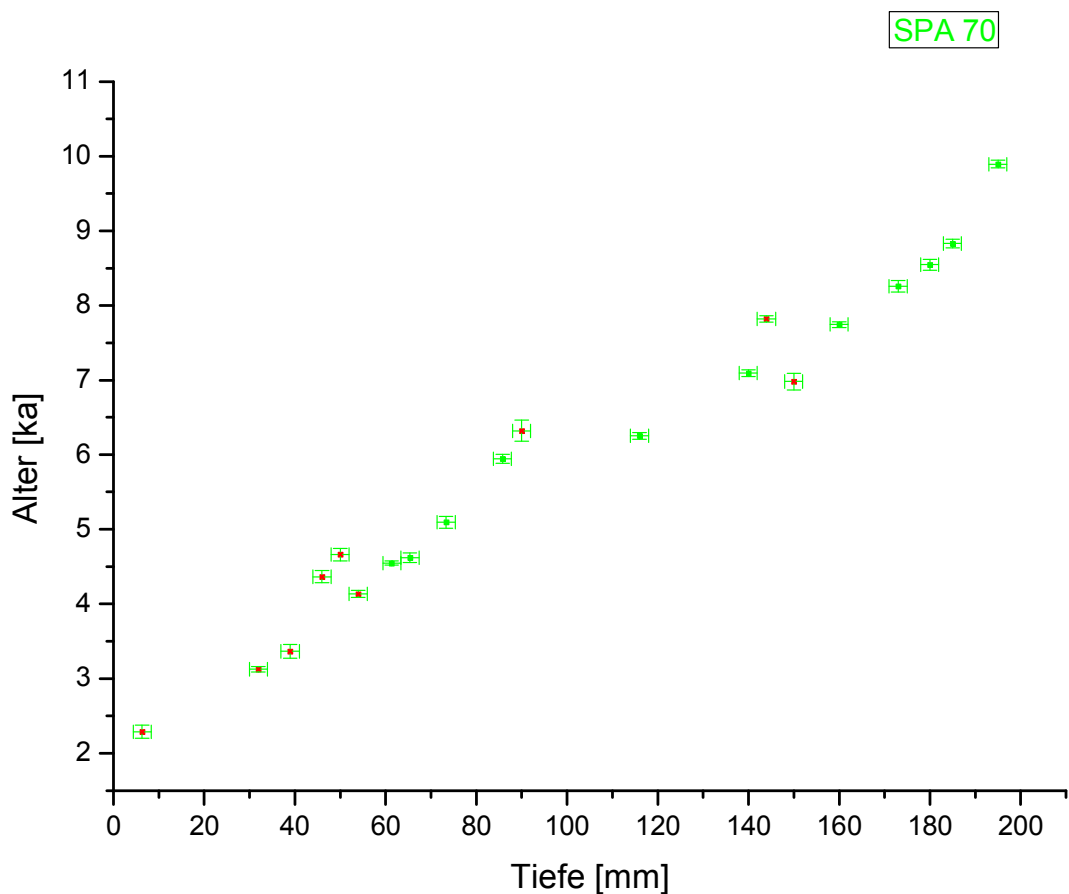
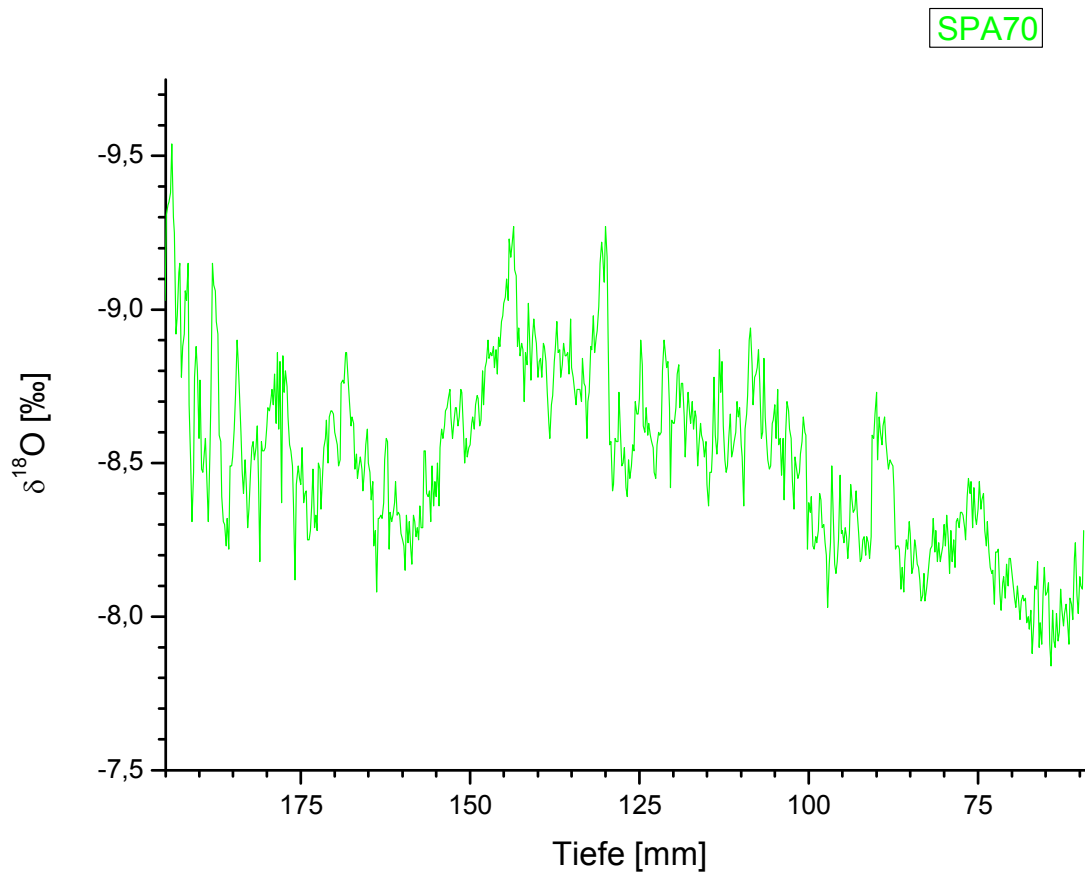


Abb. 68: Th/U-Datierungen SPA 70

Ebenso wurden die Isotopie-Werte nur bis zum ältesten gemessenen Datierungspunkt bei einer Tiefe von 19,5 cm verwendet, da andernfalls eine zu unsichere Extrapolation hätte zugelassen werden müssen. In die Konstruktion der kombinierten Kurve fließen die folgenden Isotopiewerte ein (Abb. 69):



*Abb. 69: Sauerstoff-Isotopenprofil SPA 70*

Neben der Integration von SPA 127 und dem Nachmessen einiger Alterswerte erfährt die COMNISPA-Kurve durch die Hinzunahme des Stalagmiten SPA 133 eine weitere maßgebliche Erweiterung. SPA 133 umfasst den interessanten Zeitabschnitt von 11 bis 9,9ka vor heute und damit das früheste Holozän. Innerhalb dieser Zeitspanne konnte aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit von knapp 70µm/a eine sehr hohe Auflösung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte erreicht werden (Abb. 70 und 71).

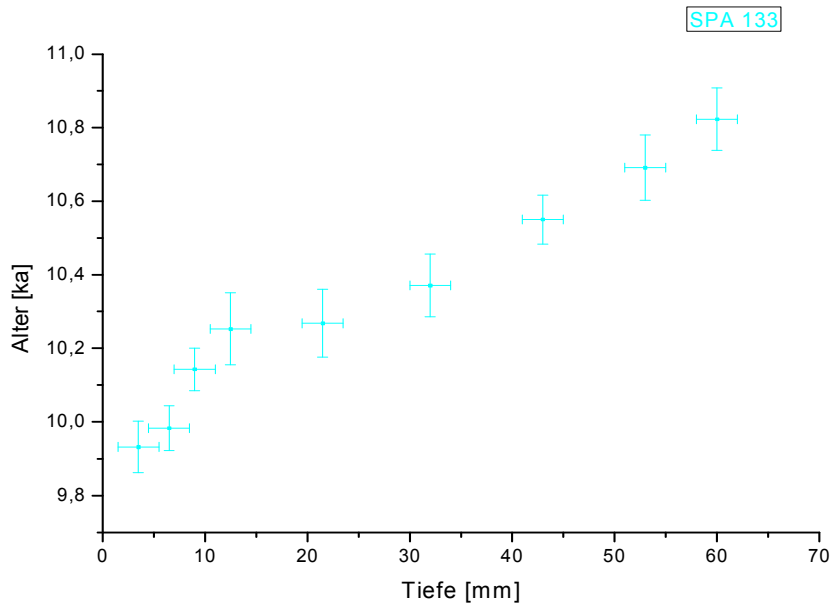


Abb. 70: Th/U-Datierungen SPA 133

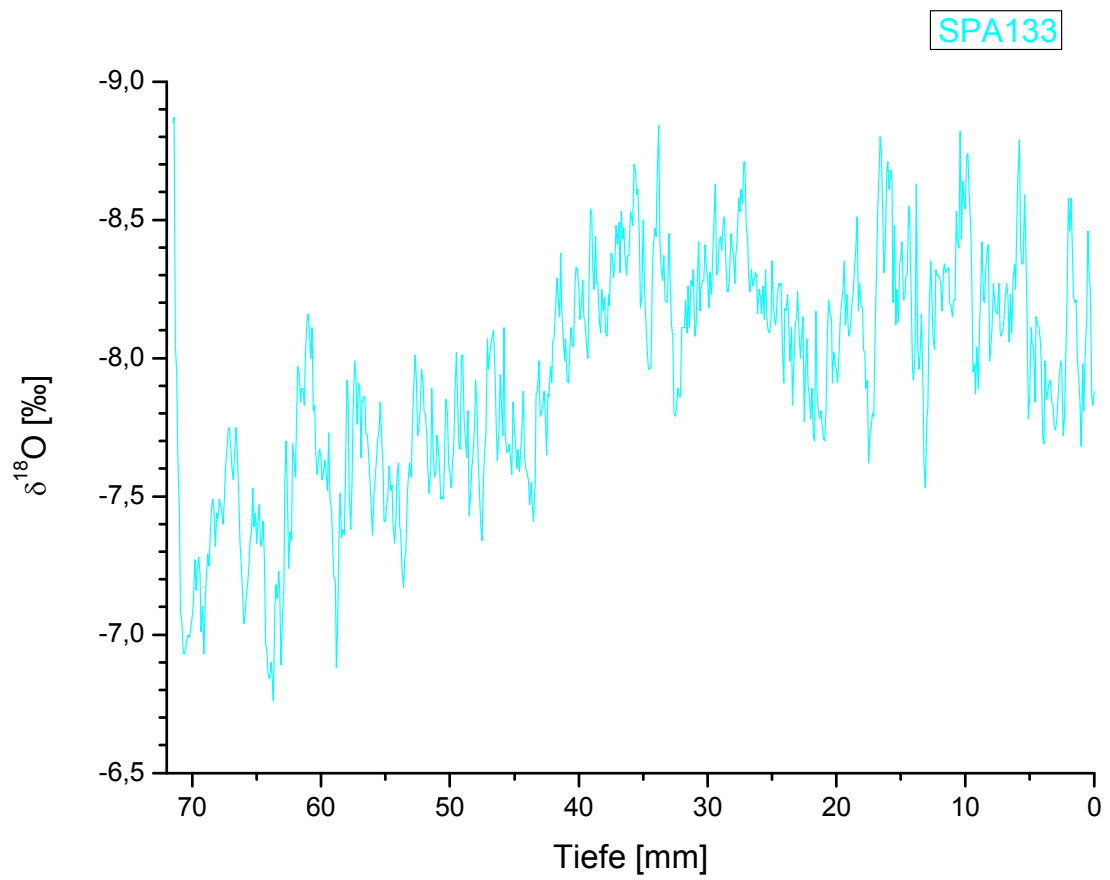


Abb. 71: Sauerstoff-Isotopenprofil SPA 133

### 3.6.2 Erstellung des COMNISPAA2-Records aus fünf Stalagmiten

Für die Konstruktion des neuen Spannagel-Stalagmiten-Records (COMNISPAA2) wurde in Zusammenarbeit mit Jens Fohlmeister von der DAPHNE-Forschergruppe eine neue Methode der Verknüpfung der einzelnen Isotopie-Zeitreihen entwickelt. Das Grundprinzip der Methode stützt sich auf die Annahme, dass die einzelnen Stalagmiten aus der Spannagelhöhle von denselben Klimabedingungen beeinflusst wurden, die kinetischen Einflüsse vernachlässigbar sind (siehe Kapitel 3.3) und somit die Tropfsteine in ihren  $\delta^{18}\text{O}$ -Profilen zumindest in groben Zügen dieselben Effekte widerspiegeln sollten. Diese kontinuierliche Klimainformation ist damit in den hochaufgelösten Isotopenreihen enthalten, wohingegen die Altersdatierungen im Vergleich dazu an relativ wenigen Punkten vorliegen. Daher wird in dem hier vorgestellten und erstmals angewendeten Verfahren aus der Korrelation der Isotopiewerte das Altersmodell berechnet. Der Algorithmus sucht im jeweiligen Überlappungsbereich zweier Stalagmiten-Records diejenigen Altersmodelle, die im Rahmen der Alters- und Tiefen-Messfehler die beste Korrelation der beiden Kurven ergeben. In den Altersabschnitten, in denen nur ein Stalagmit vorliegt, verbindet das Modell die Messpunkte durch lineare Interpolation.

Die Verknüpfung der einzelnen Isotopen-Profile wurde schrittweise in der Reihenfolge SPA 12 – SPA 128 – SPA 127 – SPA 70 vorgenommen. Als Referenzniveau wurde wie schon bei der Erstellung des COMNISPAA-Records (Vollweiler et al., 2006) das Level von SPA 12 verwendet.

Es wurden für jede einzelne Verknüpfung 1 Million Monte-Carlo-Zufallssimulationen durchgeführt. Der erste Schritt in den Simulationen besteht darin, den Fehlerbereich der Tiefe und des Alters (2 $\sigma$ ) jeweils in 10 gleich große Abschnitte zu unterteilen und im Rahmen einer Zufallssimulation einen der 11 möglichen Punkte der Tiefen-Altersbeziehung auszuwählen. Die Kontrolle der Ergebnisse hat gezeigt, dass zwischen 50 und 80% der resultierenden und später verwendeten Werte im 1 $\sigma$ -Bereich liegen. Die zufällig ausgewählten Punkte werden jeweils linear miteinander verbunden. Durch diese Operation werden allen Werten der Isotopenprofile Alter zugeordnet. Um hochfrequente Schwankungen zu eliminieren, wird jede der beiden Isotopenkurven auf die Schrittweite von 1 Jahr interpoliert, eine Box mit der Größe von 50 Jahren darübergelegt und der Mittelwert der enthaltenen Werte gebildet.

Anschließend wird von der so berechneten Isotopie-Zeitreihe wieder auf die ursprünglich vorhandenen Alterswerte interpoliert, so dass also nur geglättete Isotopendaten an den tatsächlich gemessenen Tiefen vorhanden sind und keine neuen Isotopie-Alter Wertepaare entstehen. Nach diesem Glätten werden die Isotopiewerte desjenigen Stalagmiten, der im Überlappungsbereich mehr Messpunkte aufweist, auf denjenigen interpoliert, der weniger Werte hat. Auch dieser Schritt dient dazu, keine in den Messdaten nicht vorliegenden Punkte zu erzeugen, sondern auf die geringere Auflösung herunterzurechnen. Nun folgt die entscheidende Rechenoperation: aus den durchgeführten Zufallsläufen wird für die beiden Stalagmiten jeweils die Version des Altersmodells ausgegeben, welche die beste Korrelation untereinander erzeugt. Das als zweites ins Modell gegebene Isotopenprofil wird danach um die Differenz der Mittelwerte aus dem Überlappungsbereich beider Kurven auf das Referenzprofil geschoben und die resultierende gemeinsame Kurve berechnet.

Das kombinierte Profil der ersten beiden Stalagmiten ergibt ein quasi neues „künstliches“ Altersmodell dadurch, dass die Datierungen des zweiten Stalagmiten in das Tiefen-Altersprofil des ersten integriert werden, wobei dafür kein Tiefen-, sondern lediglich der ursprüngliche Altersfehler übernommen wird.

Es folgt die Verknüpfung des dritten Stalagmiten mit der kombinierten Kurve aus den ersten beiden in analoger Weise. Auf diese Art können nach und nach weitere Isotopenreihen korreliert und eine gemeinsame Kurve berechnet werden.

Im Folgenden sind die einzelnen Schritte der Verknüpfung von SPA 12, SPA 128, SPA 127 und SPA 70 gezeigt.

Ausgangsprofil ist wie bei der ersten COMNISPA-Version SPA 12, weil sich mit diesem Stalagmiten die Anknüpfung an die Gegenwart herstellen lässt. Mit SPA 128 wird als erstes die oben beschriebene Verknüpfungsoperation durchgeführt. Abb. 74 zeigt die beiden Profile als Ergebnis der 1 Million Zufallsläufe. Sowohl für das SPA 12- als auch für das SPA 128-Isotopenprofil wurde eine Variation innerhalb der Altersfehler zugelassen. Aus den Abbildungen 72 und 73 werden die resultierenden Altersmodelle für SPA 12 und SPA 128 ersichtlich:



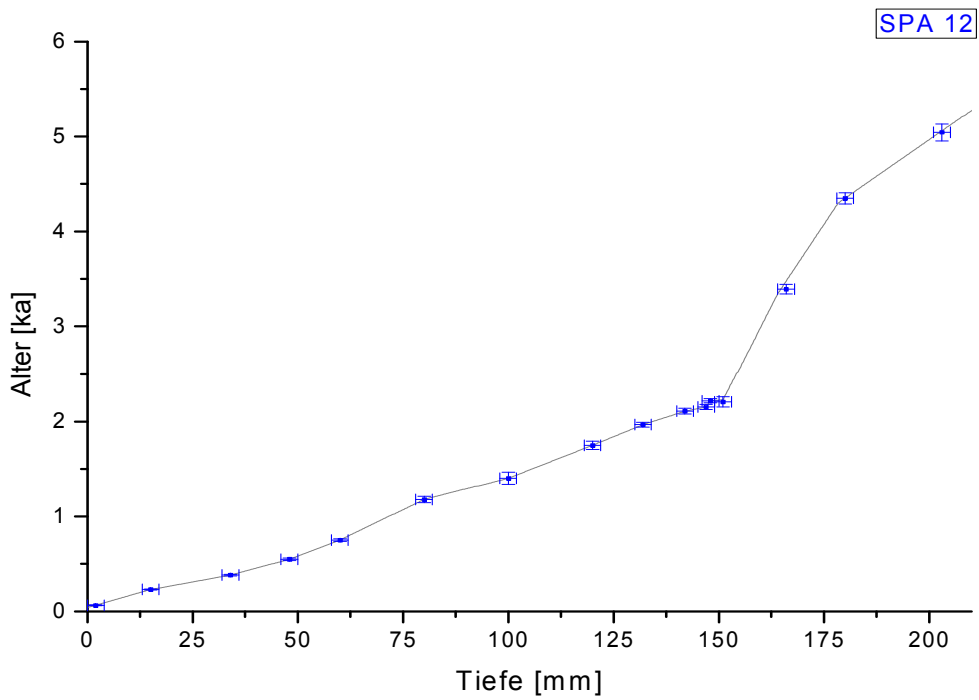


Abb. 72: Mit Hilfe der neu entwickelten Methode (Erläuterungen siehe Text) berechnetes Altersmodell für SPA 12

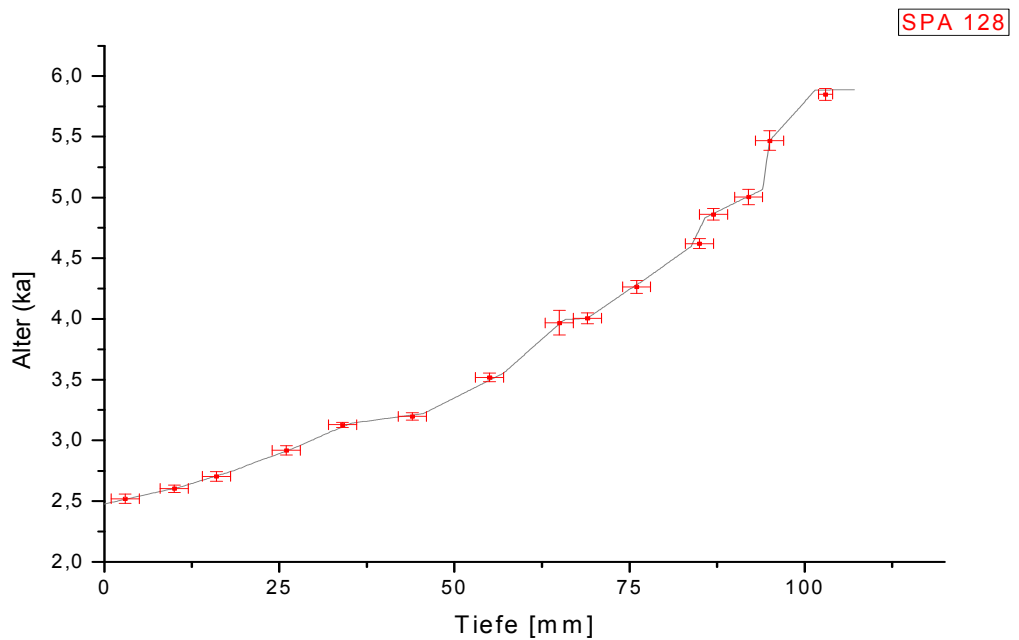


Abb. 73: Mit Hilfe der neu entwickelten Methode (Erläuterungen siehe Text) berechnetes Altersmodell für SPA 128

Für SPA 12 und SPA 128 wurde im Überlappungsbereich jeweils der Mittelwert der Isotopiedaten berechnet und im Anschluss daran SPA 128 um den Offset von  $-0,42\text{‰}$  auf das Niveau von SPA 12 verschoben. Es zeigt sich die gute Übereinstimmung der beiden Kurven (Abb. 74), ablesbar am Korrelationskoeffizienten von  $r = 0,65$  ( $p = 3,4 \times 10^{-37}$ ).

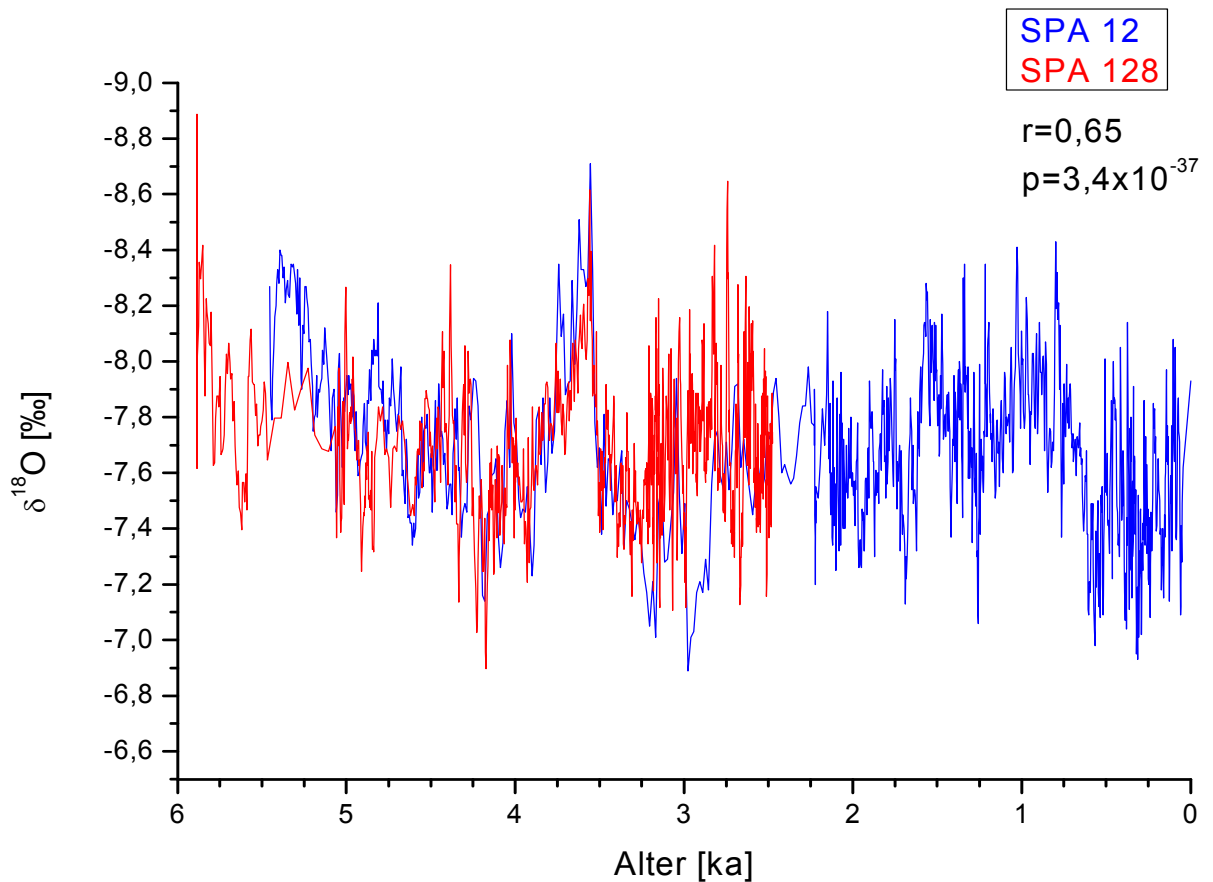


Abb. 74: SPA 12 und SPA 128 (auf dem Level von SPA 12) im Überlappungsbereich

Der auffällige Peak bei circa 3,6ka ist in beiden Kurven gleichermaßen ausgeprägt. Der Mittelwert aus SPA 12 und 128 ist in der folgenden Abbildung (Abb. 75) violett dargestellt, im Hintergrund in grau die beiden Ausgangs-Records:

resultierende Kurve aus SPA 12 und SPA 128

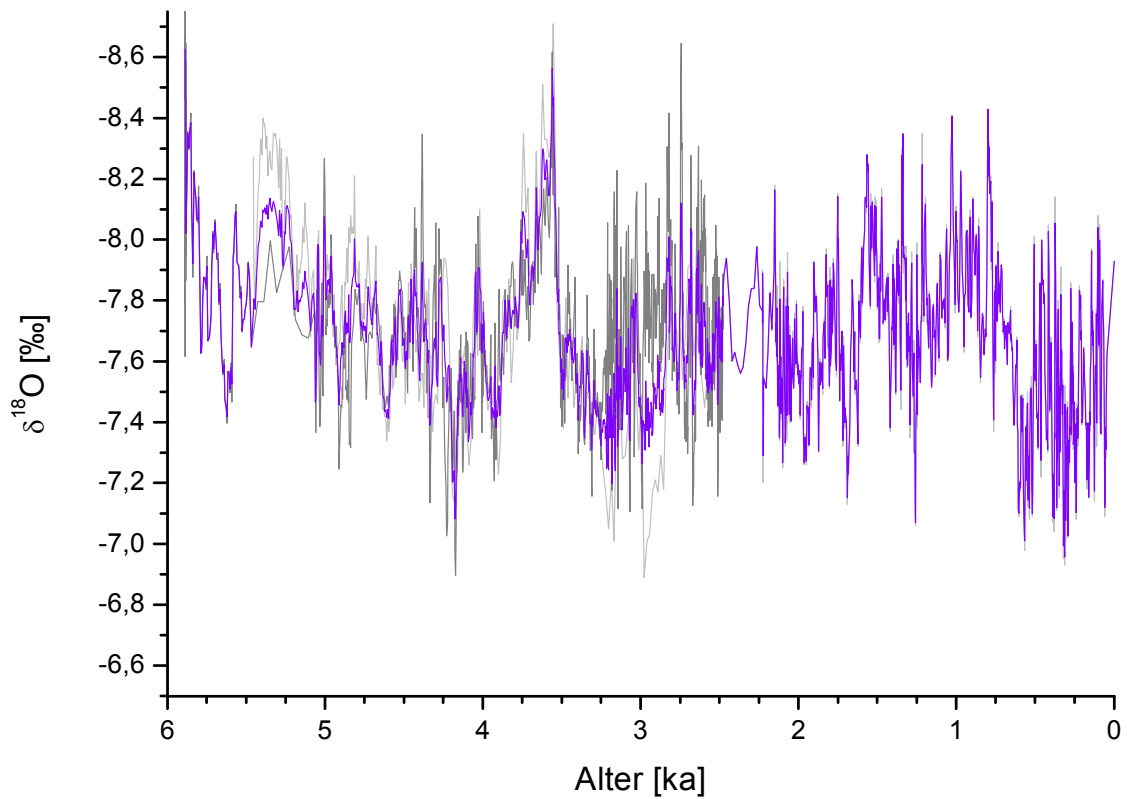
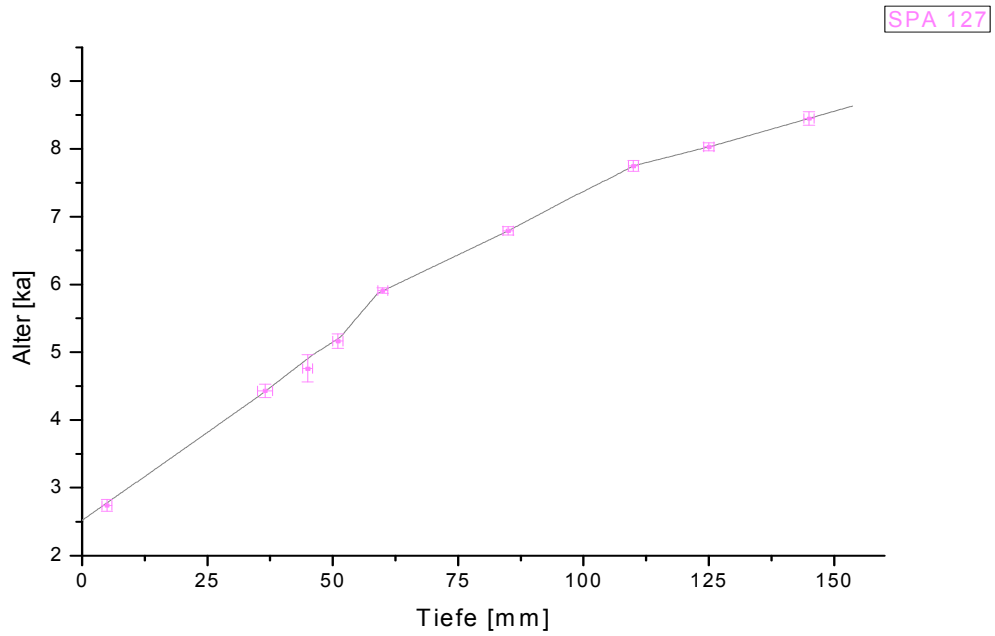


Abb. 75: Resultierende Kurve aus SPA 12 und SPA 128

Nach dem oben beschriebenen Verfahren wurde im nächsten Schritt SPA 127 zu dieser resultierenden Kurve aus SPA 12 und SPA 128 kombiniert. Das aus der besten Korrelation mit der Kurve SPA 12 / SPA 128 hervorgegangene Altersmodell für SPA 127 sieht wie folgt aus (Abb. 76):



*Abb. 76: Mit Hilfe der neu entwickelten Methode (Erläuterungen siehe Text) berechnetes Altersmodell für SPA 127*

SPA 127 wurde analog zu SPA 128 auf der Grundlage der Mittelwerte im Überlappungsbereich im Niveau angeglichen, in diesem Fall um -0,38% (Abb. 77).

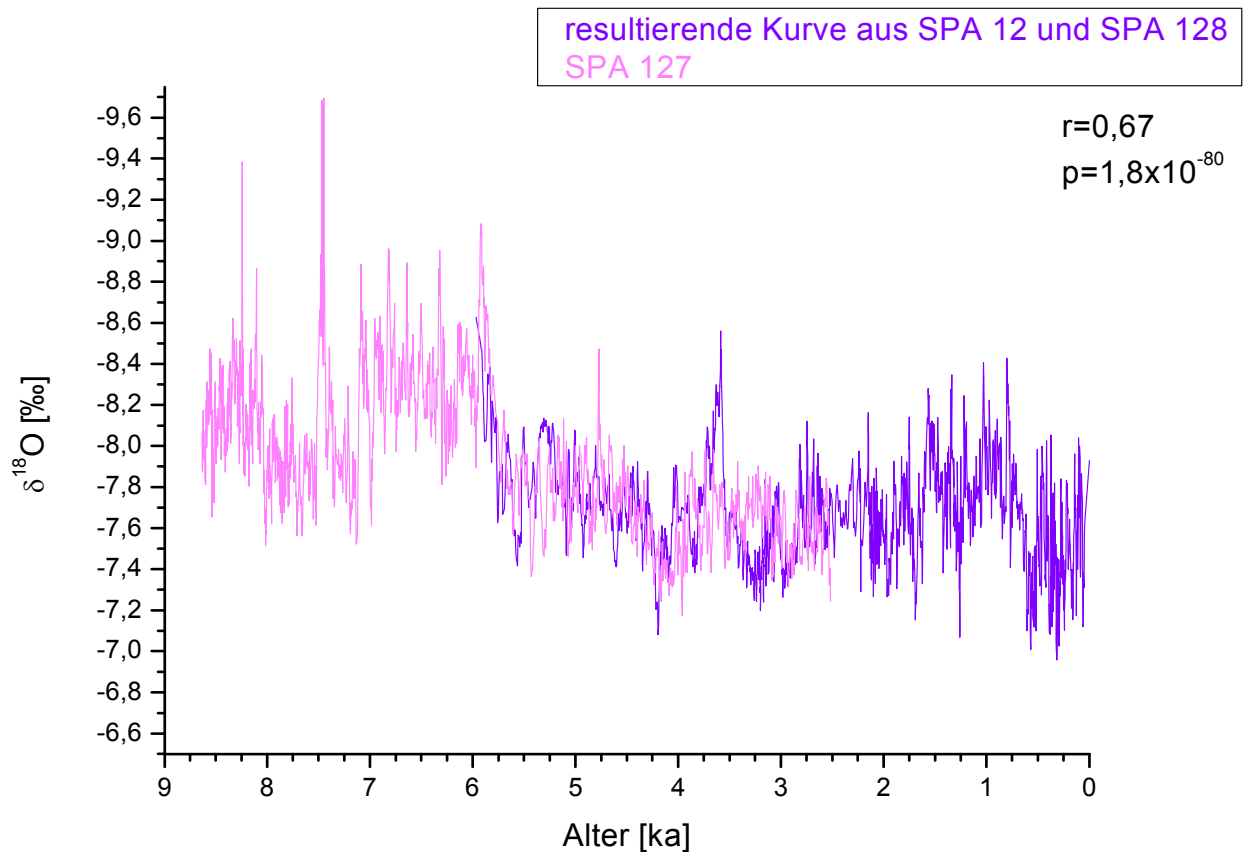


Abb. 77: Verknüpfen von SPA 127 mit der resultierenden Kurve aus SPA 12 und SPA 128. SPA 127 ist im Niveau angeglichen an den Mittelwert von SPA 12 im Überlappungsbereich

Der Korrelationskoeffizient von  $r = 0,67$  ( $p = 1,8 \times 10^{-80}$ ) zeigt die gute Übereinstimmung, optisch vor allem am Übergang von SPA 127 vom Niveau um  $-8,4\text{‰}$  vor 6ka auf einen Mittelwert um  $-7,7\text{‰}$  nach 5,5ka. Diesen Trend zu schwereren Isotopiewerten vollziehen die Records synchron. Die auffälligsten Unterschiede liegen zwischen 3,6 und 3ka, wo SPA 127 einen mehr oder weniger konstanten Verlauf beibehält, während SPA 12 und SPA 128 sehr deutlich den Peak mit einem darauf folgenden starken Trend zu schwereren Werten hin zeigen. In der kombinierten Kurve der drei Stalagmiten ist daher der 3,6ka-Peak etwas abgeschwächt, aber dennoch gut erkennbar (Abb. 78):

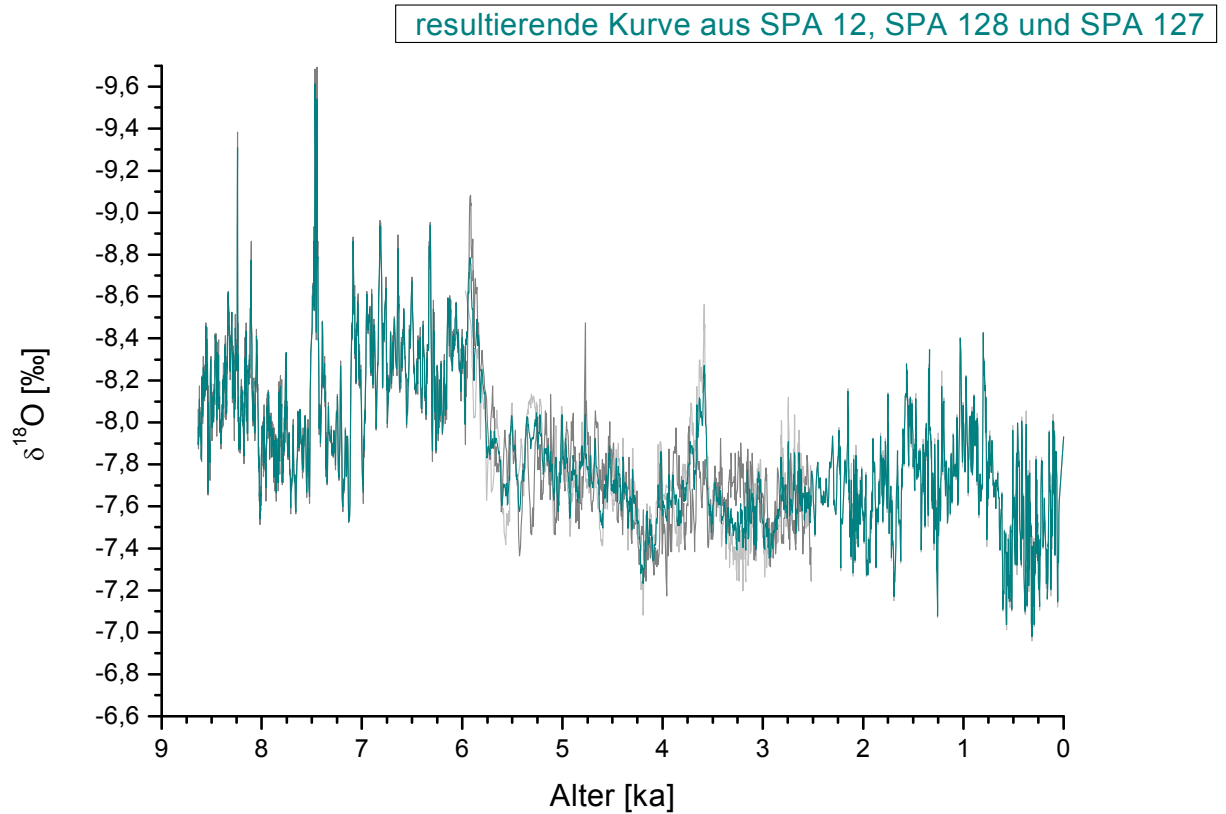
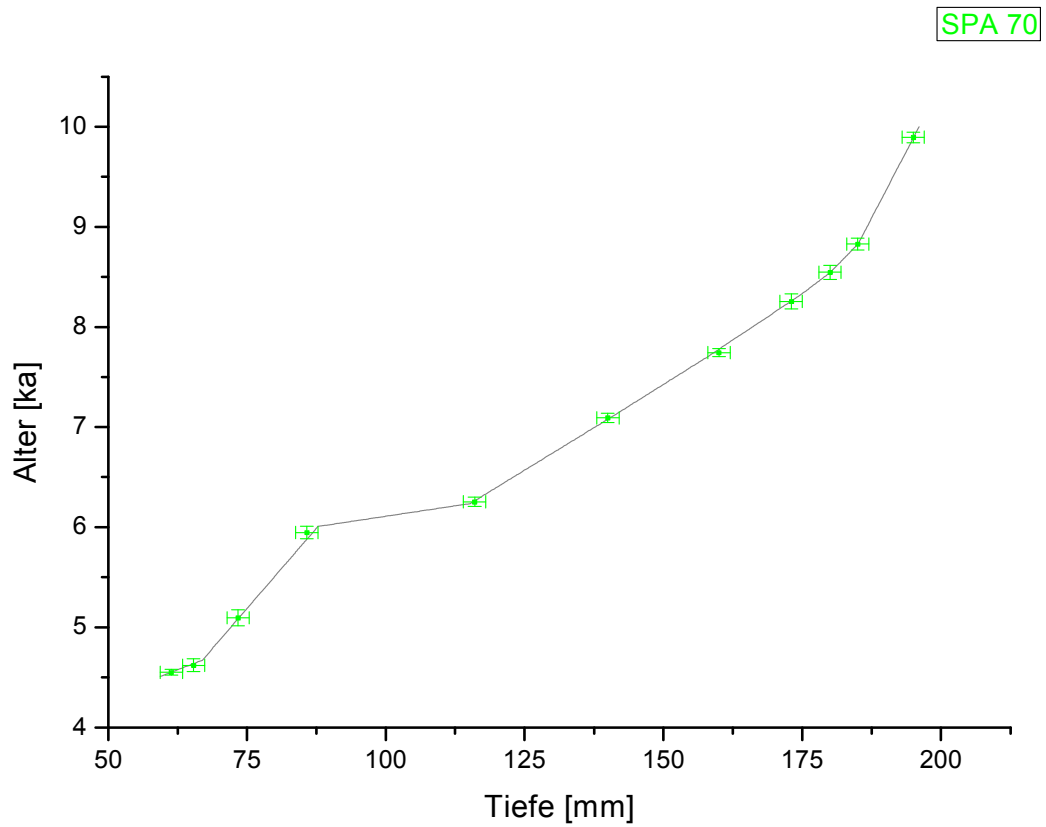


Abb. 78: Resultierende Kurve aus SPA 12, SPA 128 und SPA 127

Mit SPA 127 wurde bereits der Übergang aus dem frühen ins mittlere und junge Holozän hergestellt, so dass im folgenden Arbeitsschritt SPA 70 für den Abschnitt von 10 bis 4,5ka hinzugefügt wurde, wobei das Altersmodell für SPA 70 in der besten Korrelation folgenden Verlauf nimmt (Abb. 79):



*Abb. 79: Mit Hilfe der neu entwickelten Methode (Erläuterungen siehe Text) berechnetes Altersmodell für SPA 70*

Der Offset für SPA 70 beträgt -0,39%. Der Korrelationskoeffizient ist mit  $r = 0,53$  ( $p = 2 \times 10^{-45}$ ) etwas niedriger als bei den übrigen Verknüpfungen (Abb. 80):

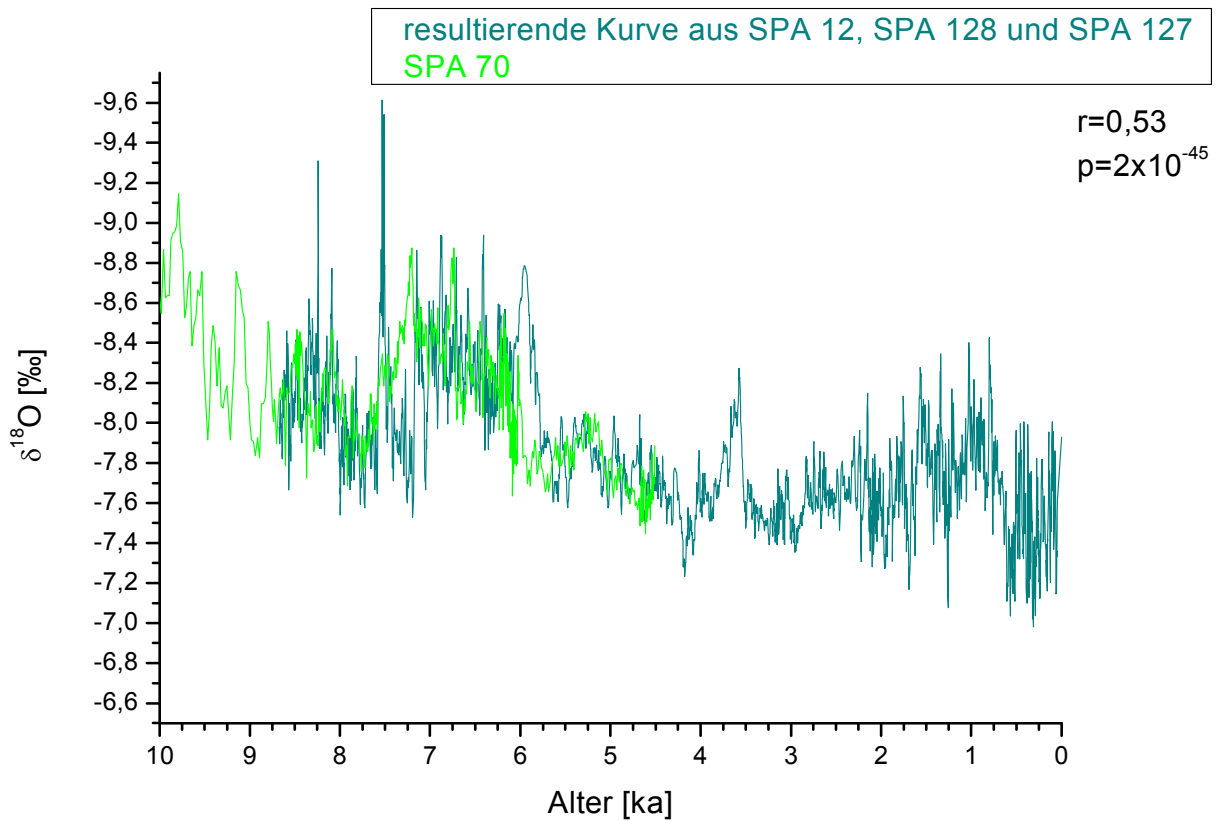


Abb. 80: Verknüpfen von SPA 70 mit der resultierenden Kurve aus SPA 12, SPA 128 und SPA 127. SPA 70 ist im Niveau angeglichen an den Mittelwert von SPA 12 im Überlappungsbereich

Zwischen 7 und 6ka liegen bei SPA 127 und SPA 70 leichte  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vor, SPA 70 vollzieht den Übergang zu den schwereren Werten etwa 250 Jahre früher als SPA 127 und SPA 128. Es resultiert aus den vier Stalagmiten SPA 12, SPA 128, SPA 127 und SPA 70 die folgende Kurve (Abb. 81):



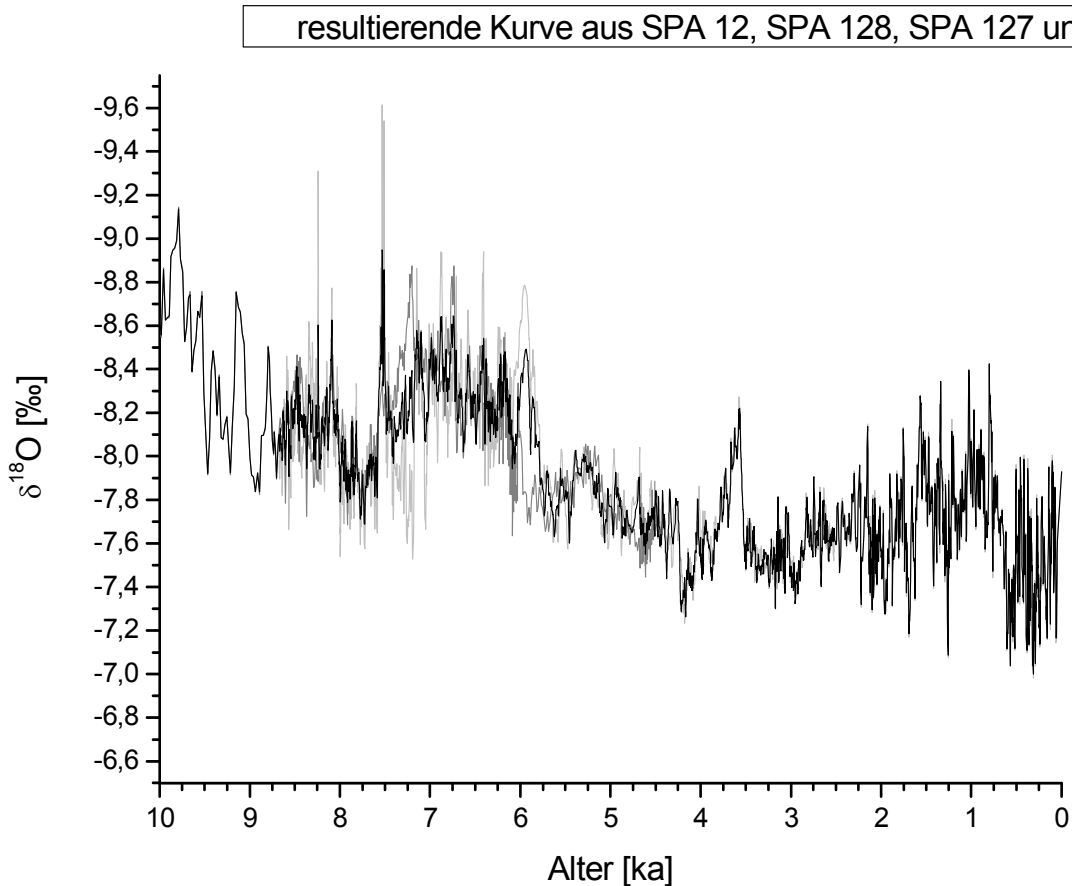


Abb. 81: Resultierende Kurve aus SPA 12, SPA 128, SPA 127 und SPA 70

Es zeigt sich, dass an dem eben angesprochenen Punkt um 6ka die neu entwickelte Methode ihre Stärke ausspielt: Die resultierende Kurve orientiert sich wesentlich dichter am Verlauf des an dieser Stelle aus SPA 127 und SPA 128 zusammengesetzten Records als an der von SPA 70 vorgegebenen früheren Bewegung zu den schwereren Werten, da die Datierungsunsicherheit von SPA 70 an dieser Stelle das größere Verschieben innerhalb des Altersfehlers ermöglicht.

Aufgrund der Tatsache, dass SPA 70 die älteste Datierung bei 9,89ka und SPA 133 die jüngste bei 9,93ka hat und für SPA 70 wegen der nicht eindeutigen Zuordnungsmöglichkeit der Isotopie-Werte nicht extrapoliert wurde, gibt es für SPA 133 nicht die Option, einen Überlappungsbereich als Grundlage einer gemeinsamen Kurve in diesem Abschnitt zu nehmen. Daher wurde das Isotopen-Profil ohne Mittelwert-Berechnung an die kombinierte Kurve aus SPA 12, SPA 128, SPA 127 und SPA 70 angehängt. Offensichtlich bewegen sich die Profile an dieser Stelle ohnehin auf demselben absoluten Level. Als Altersmodell wurde

für SPA 133 eine einfache lineare Interpolation gewählt, da die Berechnung über die Korrelation wegfällt (Abb. 82 und 83):

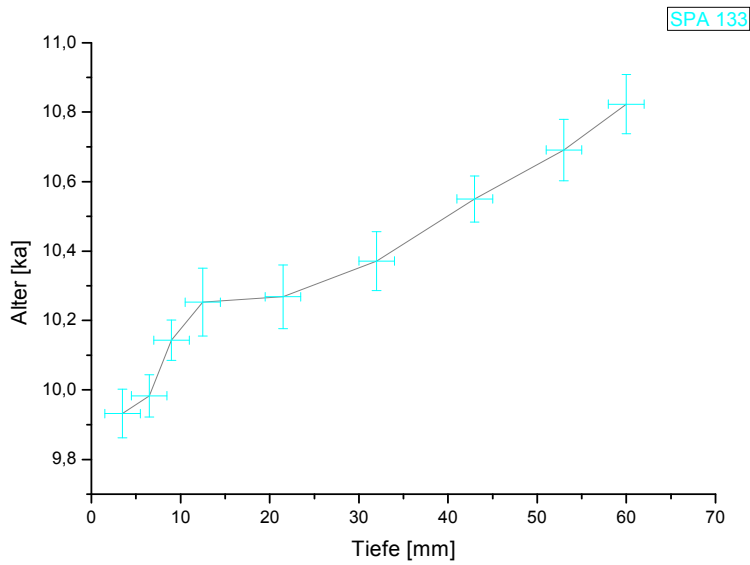


Abb. 82: Auf linearer Interpolation beruhendes Altersmodell für SPA 133

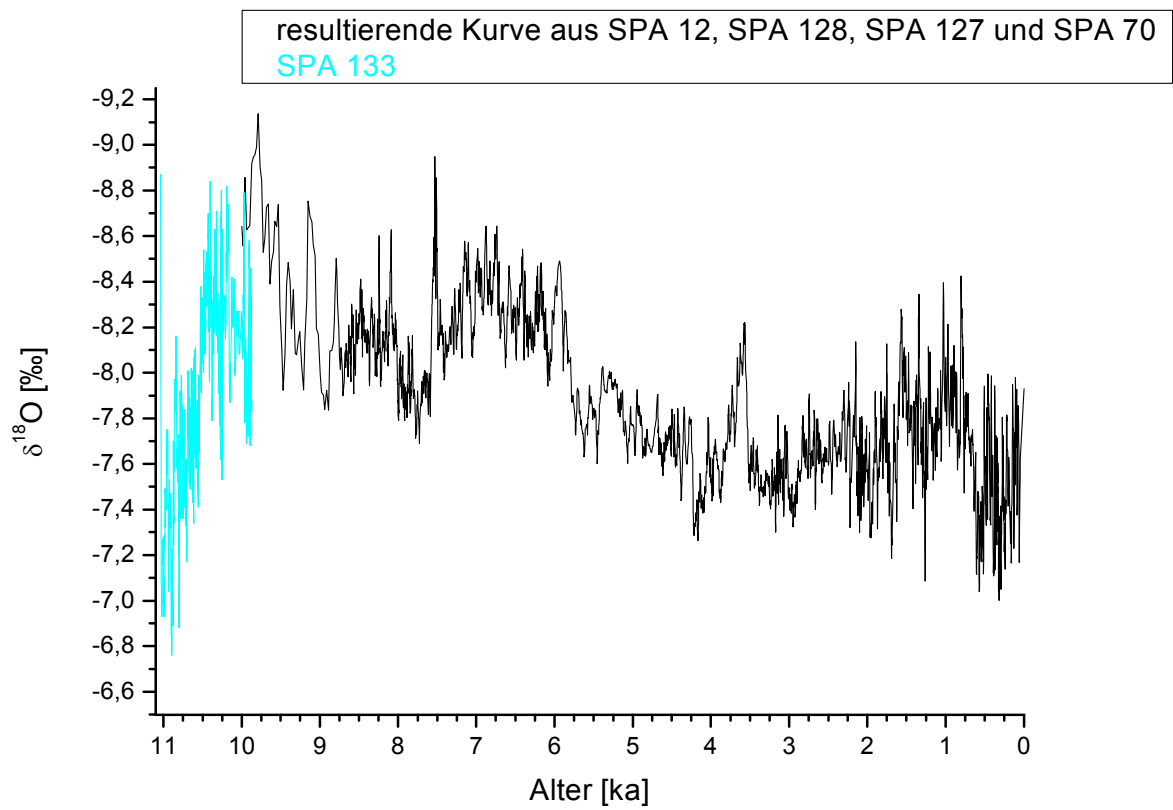


Abb. 83: Anhängen des Profils von SPA 133

Eindrucksvoll ist, wie SPA 133 innerhalb von 1000 Jahren einen Wechsel um 1,7‰ von circa 6,9‰ auf 8,6‰ vollzieht und damit den Eintritt in das Holozän markiert.

Nach Anhängen von SPA 133 präsentiert sich der neue Record COMNISP2 wie folgt (Abb. 84):

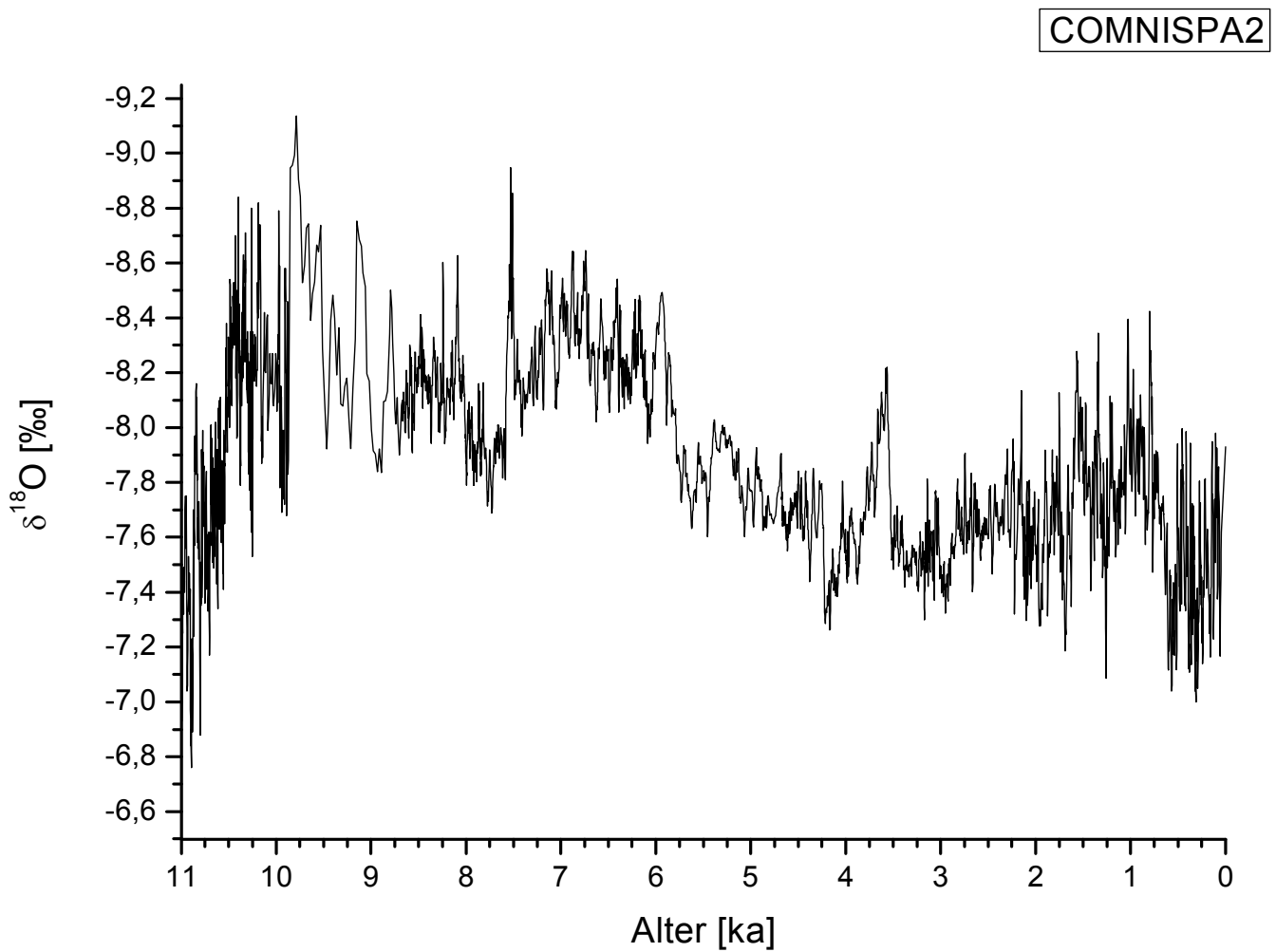


Abb. 84: COMNISP2: Resultierende Kurve aus SPA 12, SPA 128, SPA 127, SPA 70 und SPA 133

### 3.6.3 Ergebnis

COMNISPA2 ist durch die folgenden Eigenschaften charakterisiert:

- Es handelt sich um einen präzise datierten Record auf der Grundlage von Th/U-Altersmessungen.
- Die Auflösung der Sauerstoffisotopen-Werte ist mit einem Abstand von 0,1 beziehungsweise 0,2 mm (was circa 2 bis 3 Jahren entspricht) sehr hoch und ermöglicht dadurch eine kontinuierliche Klimainformation.
- Fünf Stalagmiten konnten aus ein und demselben Höhlensystem entnommen werden. Die Fundstellen liegen nahe beieinander, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Proben unter denselben Klimabedingungen entstanden sind.
- Nachdem beim COMNISPA-Record in der Version von 2006 noch einige Datierungsunsicherheiten bestanden hatten, wurden diese durch Nachmessungen an weiteren Tiefenpunkten wesentlich verkleinert und eine völlig neue Methode der Verbindung der einzelnen Isotopen-Profile entwickelt. Dieser Ansatz stellt die Tatsache in den Vordergrund, dass Isotopen-Records, die unter Gleichgewichtsbedingungen in derselben Höhle entstanden sind, die Klimaparameter zur Bildungszeit in analoger Weise aufgezeichnet haben. Daher wird im Rahmen der Berechnung des kombinierten Records das Altersmodell der jeweils zu verknüpfenden Stalagmiten-Kurven über die beste Korrelation der Isotopie-Daten untereinander entwickelt. Dies jedoch streng im Bereich des  $2\sigma$ -Altersfehlers und objektiv auf statistischer Basis im Gegensatz zu den häufig angewandten Verfahren des Tunens von Kurven durch das Zusammenführen von Peaks. Somit wird mit dieser Methode eine maximale Exaktheit bezüglich der gemessenen Th/U-Daten beibehalten, aber dennoch die Variationsbreite im Rahmen der Fehler ausgeschöpft, mit dem Ziel, die Information, die in der Abfolge der Isotopie-Werte enthalten ist, zu nutzen. Denn oberste Prämisse war, einen kombinierten Record zu erstellen, der möglichst gut die Klimageschichte während der Bildungszeit der Stalagmiten nachzeichnet.
- Die große Höhenlage der Spannagel-Höhle schafft einzigartige Bildungsbedingungen für die Sinter: dank der niedrigen Temperaturen von aktuell 1,8 bis 2,0°C und aufgrund der hohen Tropfraten sind störende kinetische Einflüsse gering und die Verfälschung des Klimasignals ist vernachlässigbar. Unter diesen

Gleichgewichtsbedingungen können aus den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten direkte Klima-Informationen abgeleitet werden.

- Die fünf untersuchten und kombinierten Stalagmiten decken ohne Unterbrechung das gesamte Holozän von 11.000 Jahren vor heute bis in die Gegenwart ab. Es gibt deutliche zeitliche Überlappungsbereiche der Isotopenprofile, innerhalb derer die Kurven korreliert werden konnten. Die resultierenden Korrelationskoeffizienten sind in einer Größenordnung, die sicherstellt, dass die einzelnen Records tatsächlich vergleichbare relative Schwankungen aufweisen. Die absoluten Levels wurden über Mittelwertbildungen in den Überlappungsbereichen angeglichen, so dass wie schon beim COMNISPА-Record aus dem Jahre 2006 auch COMNISPА2 nicht für absolute Temperaturrekonstruktionen verwendet werden sollte, sondern das Hauptaugenmerk auf den relativen Schwankungen liegt.

COMNISPА2 ist somit ein präzise datierter Sauerstoffisotopen-Record mit einer Auflösung von zwei bis drei Jahren (berücksichtigt werden müssen selbstverständlich die Altersfehler!), der kontinuierlich das gesamte Holozän abdeckt und aufgrund der besonderen Bedingungen in der Spannagelhöhle direkt ableitbare Klima-Information enthält.

Im Vergleich mit der Version aus dem Jahre 2006 zeigen sich Abweichungen vor allem im frühen Holozän (Abb. 85):

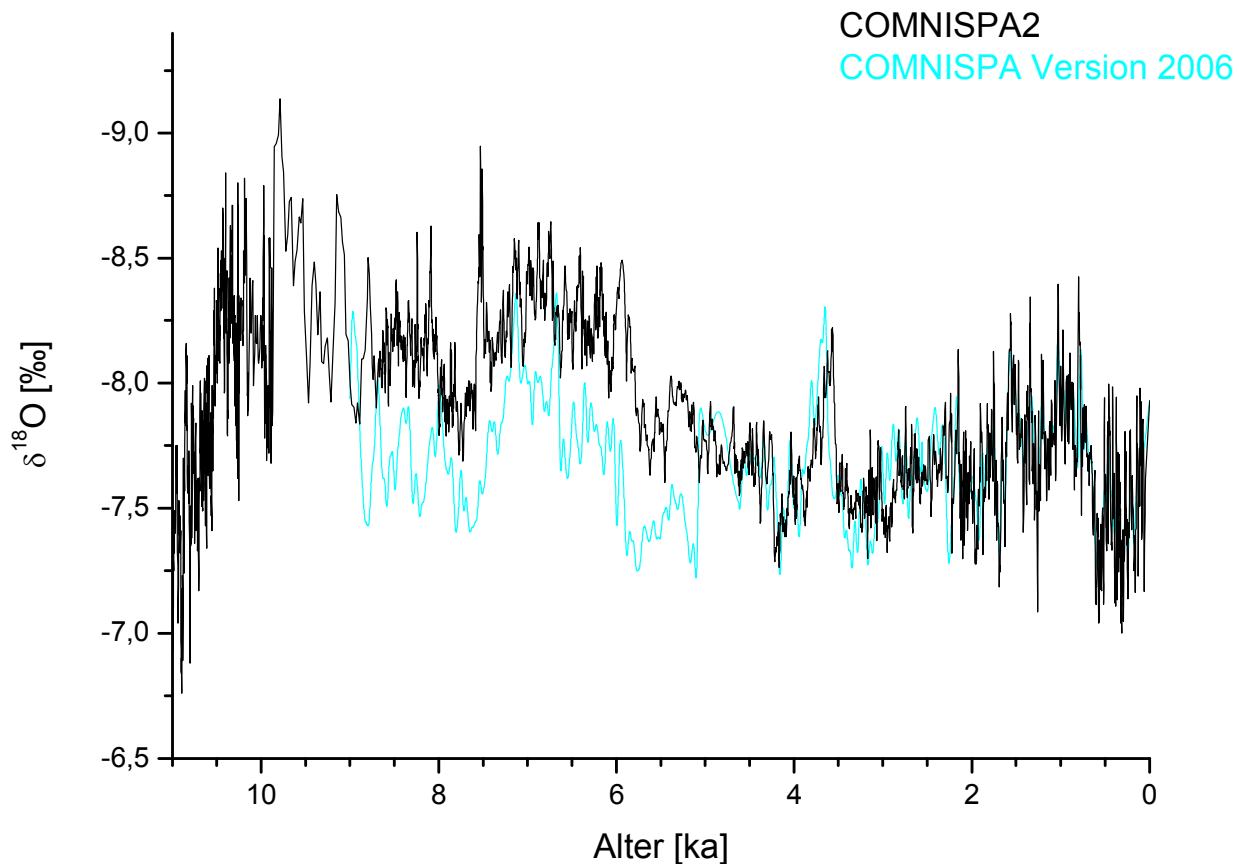


Abb. 85: Vergleich von COMNISPA und COMNISPA2

Das absolute Level von SPA 70 war in der 2006er-Version deutlicher an SPA 12 angeglichen worden, da nicht nur der Mittelwert des Überlappungsbereichs, sondern der gesamten Records zu Grunde gelegt worden war. Aus diesem Grund liegen bei COMNISPA2 die Werte bis 6ka deutlicher im leichten Isotopie-Bereich mit einem Mittel von etwa -8,3%. Zwischen 6 und 5,5ka vollzieht sich dann der markante Übergang auf ein schwereres Niveau, welches um circa -7,6‰ pendelt. Innerhalb des frühen Holozäns rührt die Abweichung von COMNISPA2 gegenüber COMNISPA 2006 aus der Hinzunahme des Stalagmiten SPA 127. Die resultierende Kurve gibt den Mittelwert von SPA 70 und SPA 127 wieder, wobei nach wie vor das Holozäne Klima-Optimum eine Periode besonders leichter  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ist. Zwischen 9 und 10ka wird COMNISPA2 von dem nun bis 10ka verwendeten SPA 70-Profil gebildet und dadurch der Anschluss an den neu integrierten Tropfstein SPA 133 hergestellt. SPA 133 selbst zeigt in beeindruckender Weise den abrupten Eintritt in das Holozän durch den Shift der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um -1,7‰ innerhalb von 1000 Jahren.

### 3.7 Einbettung von COMNISP2 in den paläoklimatologischen Kontext

Bei der Suche nach den Zusammenhängen innerhalb des Klima-Systems nimmt die Sonne als Antriebskraft der Energieflüsse eine bedeutende Rolle ein. Vor allem für den nun in COMNISP2 deutlich sichtbaren Shift um 6000 Jahre vor heute kommt die Sonne als Verursacher in Frage. Als Ergebnis der Kombination der verschiedenen Erdbahnparameter stand die Nordhalbkugel im frühen Holozän unter einem Strahlungsmaximum. Abbildung 86 stellt COMNISP2 und die Insolation bei 60°N (Berger und Loutre, 1991) gegenüber.

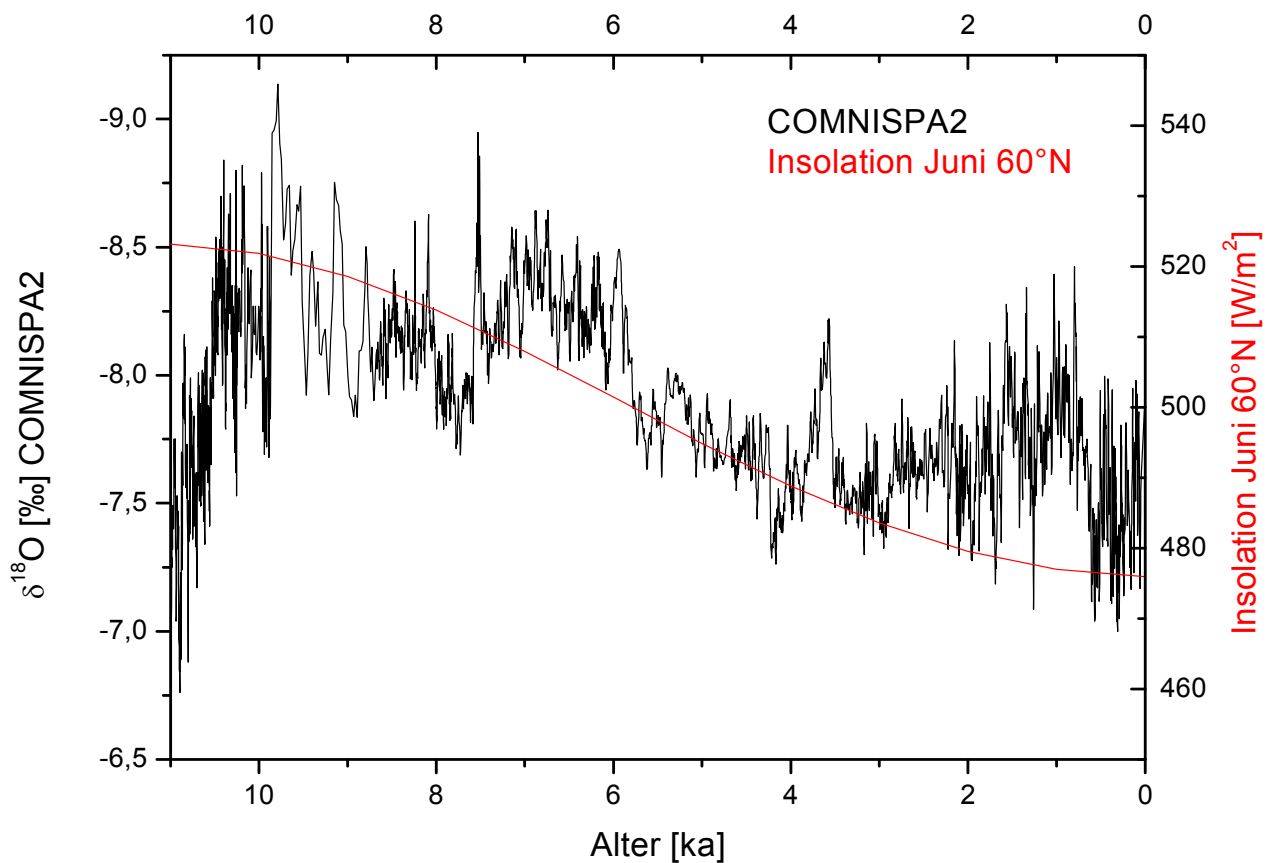


Abb. 86: Vergleich von COMNISP2 mit der Insulationskurve für Juni bei 60° nördlicher Breite (Berger und Loutre, 1991)

Nach Ende des letzten Glazials kam es zu umfassenden Reorganisationen des Systems Ozean-Kryosphäre-Atmosphäre, die Eisschilde tauten ab (bis 6ka), der Meeresspiegel stieg - ausgehend von einem Level von 50 m unter dem heutigen vor 11,7ka - immer weiter an, die Vegetationszonen wanderten polwärts (Mayewski et al., 2004; Kaplan und Wolfe, 2006; Battarbee und Binney, 2008; Spötl et al., 2010).

Als Folge des Einstrahlungsmaximums (Berger und Loutre, 1991) kam es zu einer Nordwärts-Verlagerung der Innertropischen Konvergenzzone und einer Feuchtperiode in Nordafrika zwischen 9 und 5,5ka vor heute (Ritchie et al., 1985; Gasse, 2000; deMenocal et al., 2000; Adkins et al., 2006; Tjallingii et al., 2008; Spötl et al., 2010). Aus vielen Klima-Archiven ist eine Reaktion der abnehmenden Insolation um 6ka beschrieben. Andersen und Koc (2004) geben für den Nordatlantik auf Grundlage von Untersuchungen an Sedimentkernen vom Vøring Plateau und vom Nordisländischen Schelf einen Temperaturrückgang von 2 bis 4°C zwischen 6,5 und 3ka vor heute und stellen dies in den Kontext mit dem Rückgang der Insolation (Abb. 87).

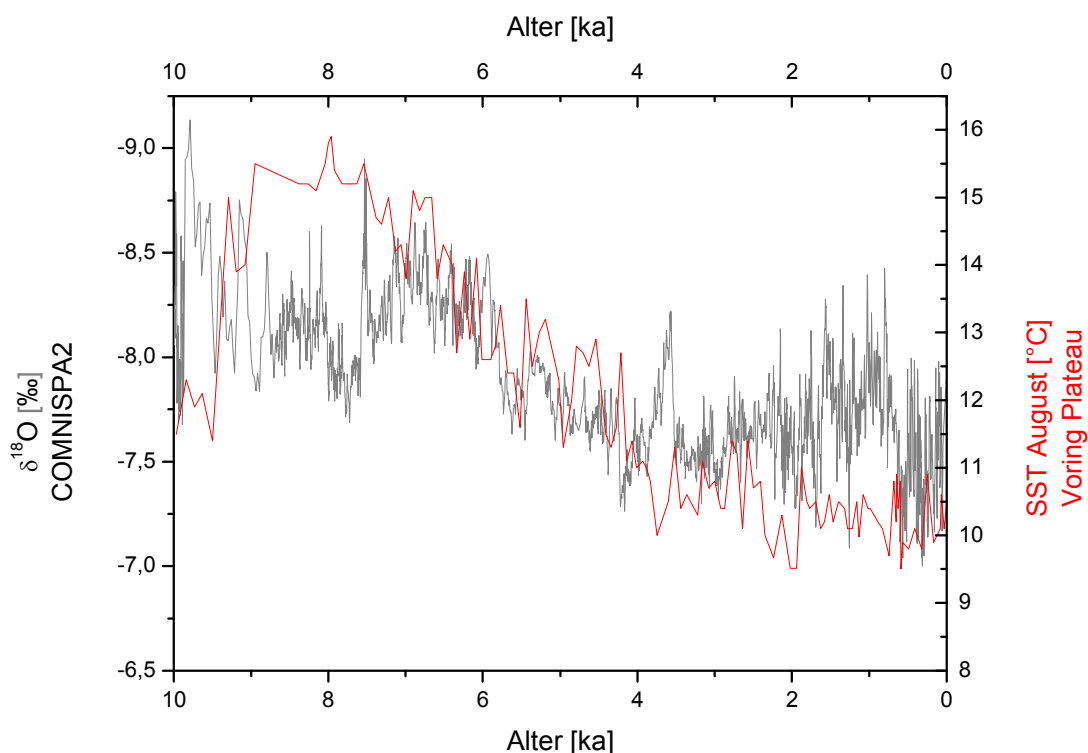


Abb. 87: Vergleich von COMNISP2 mit dem Sedimentdaten vom Vøring Plateau, Nordatlantik (Andersen und Koc, 2004)

Dieser Wechsel könnte der Grund dafür sein, dass die Spannagel-Stalagmiten zu dieser Zeit einen Wechsel im Niveau der δ<sup>18</sup>O-Werte aufweisen. Der gezeigte Zusammenhang von



Sauerstoffisotopie in den Spannagel-Tropfsteinen mit dem Klima-Geschehen im Nordatlantik und damit der NAO wurde in Kapitel 3.5 gezeigt. Versteht man COMNISPA als Archiv der NAO, so bedeutet dies für das frühe Holozän eine generelle Tendenz zu positiven NAO-Werten und um 6ka einen Shift zu einem Muster, welches aus dem periodischen Wechsel zwischen Phasen mit positivem und Phasen mit negativem NAOI besteht.

### 3.8 Vergleich von COMNISPA2 mit dem Stalagmit OBI 12 aus der Obirhöhle (Süd-Kärnten, Österreich)

Abschließend wurde ein Stalagmit aus einem anderen Höhlensystem zum Vergleich herangezogen. Es handelt sich um einen Tropfstein aus der Obirhöhle. Das Obir-Höhlensystem liegt in Süd-Kärnten in der Gemeinde Bad Eisenkappel nahe der slowenischen Grenze (Abb. 88).

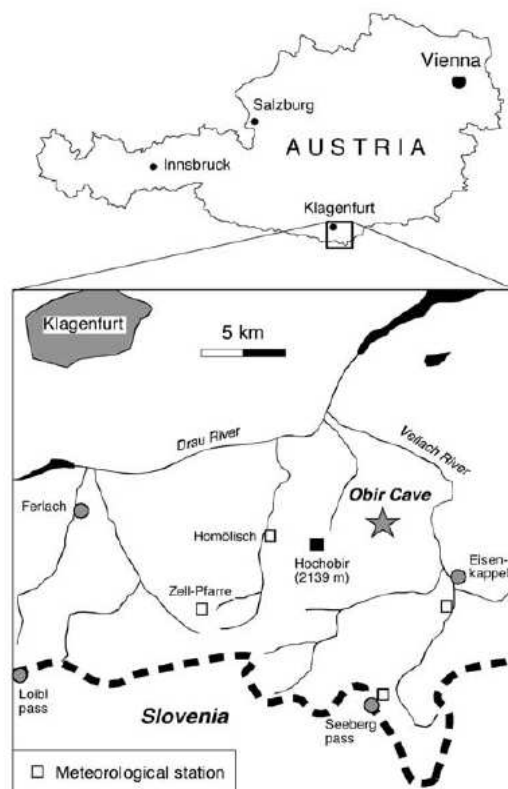


Abb. 88: Lage der Obirhöhle. (Spötl et al., 2005)

Ab 1870 wurden im Revier Unterschäftler-Alpe beim Vortrieb des Markusstollens die Obir-Tropfsteinhöhlen entdeckt, die keinen natürlichen Zugang von der Erdoberfläche her besaßen und daher bis dahin unbekannt waren. Im Hochobir-Massiv gelegen, gehört das Gebiet geologisch zu den Nordkarawanken; die Obirhöhle erstreckt sich im Wesentlichen im Wettersteinkalk. Der Höhleneingang befindet sich auf 1087müM, die Jahresmitteltemperatur in der Höhle beträgt 5,5°C. Das Gebiet um die Obir-Höhle erhält 1100 - 1600mm Jahresniederschlag mit einem Maximum in der zweiten Jahreshälfte. Als Vegetation über der Höhle dominiert auf einer meist weniger als 30cm mächtigen Bodenzone Fichtenwald, durchsetzt mit Buchen. Die mittlere Jahrestemperatur beim Höhleneingang liegt bei 6,2°C, wobei die Monatsmittel zwischen November und März unter dem Gefrierpunkt liegen und häufig zwischen Dezember und Februar eine Schneedecke anzutreffen ist. Anders als die Spannagelhöhle ist die Obirhöhle reich versintert. Ein, von der Gruppe um Prof. Christoph Spötl seit etlichen Jahren unterhaltenes, umfassendes Monitoring-Programm ergab zahlreiche Aufschlüsse über die rezenten Bedingungen, beispielsweise die Tatsache, dass der Großteil der Sinterbildung im Winter vonstatten geht (Spötl et al., 2005). Grund dafür ist die jahreszeitlich gebundene Bewetterungsrichtung der Höhle: während der kalten Jahreszeit fließt die CO<sub>2</sub>-arme Außenluft durch die Höhle hinauf, so dass das Topfwasser größere Tendenz zur CO<sub>2</sub>-Ausgasung entwickelt, da der CO<sub>2</sub>-Partialdruck-Gradient entsprechend hoch ist. (Spötl, 2004b; Spötl et al., 2005)

Durch das Monitoring wurden auch Details über die Dynamik des Tropfwassers offenkundig: Die Daten legen ausgedehnte Speicherungs- und Mischvorgänge nahe, das heißt der infiltrierende Niederschlag braucht lange, bis er im Höhlenraum ankommt. Durch die Atombombentests in die Höhle gelangtes Tritium spricht für mittlere Verweilzeiten der Höhlenwässer von mindestens einigen Jahren beziehungsweise für ein Mischen von mindestens zwei Wasserkomponenten, einem möglicherweise zehn bis 15 Jahre alten und einem recht jungen. Aufzeichnungen an unterschiedlichen Tropfstellen ergaben an manchen Orten eine mehr oder weniger gleich bleibende Tropfrate, was offensichtlich zur Bildung von schneeweißen Stalaktiten führt, wohingegen durch Tonpartikel braun gefärbte Stalaktiten meist inaktiv sind, aber eine hohe Schüttung nach Starkregenereignissen vor allem im Spätherbst zu deren Wachstum führt. Dies scheint ein Hinweis zu sein, dass diese Tropfstellen Klüfte mit sehr kurzer Verweildauer des Wassers anzapfen (Spötl, 2004b).

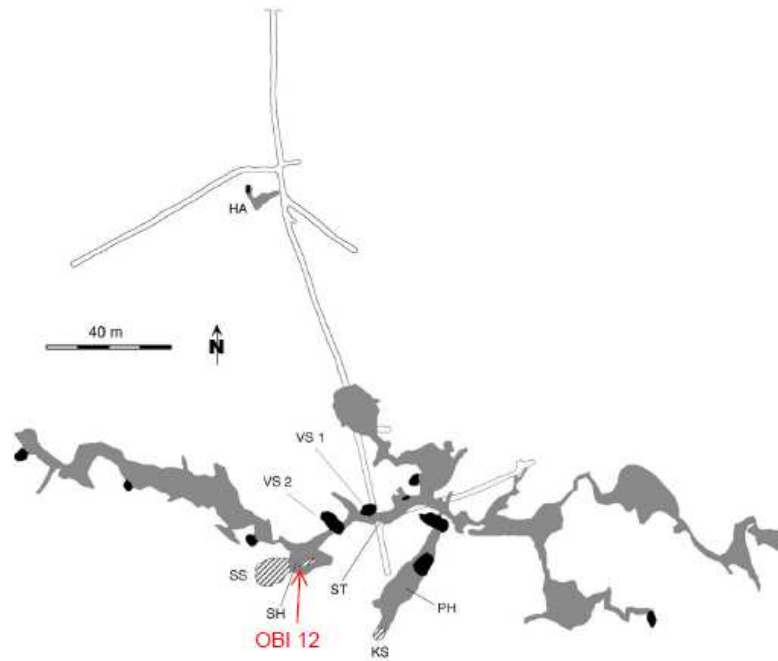


Abb. 89: Entnahmestelle des Stalagmiten OBI 12 (Karte aus Spötl et al., 2005)

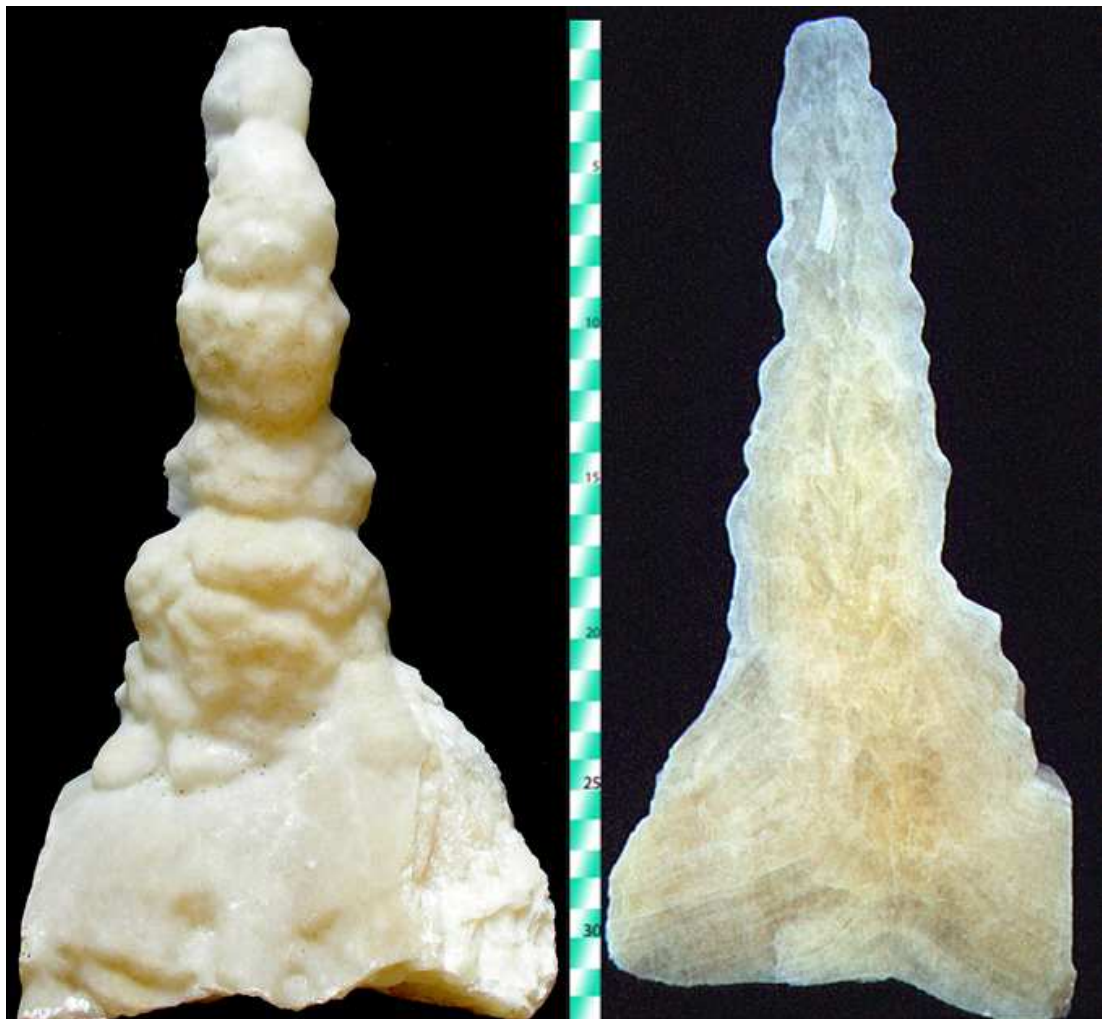


Abb. 90: Stalagmit OBI 12 (Foto: C. Spötl)

Der Stalagmit OBI 12 (Abb. 90), von Christoph Spötl aus der Säulenhalle (Abb. 89) entnommen, deckt fast das komplette Holozän ab.

Das Altersmodell beruht auf einer linearen Verbindung der Messpunkte, wobei die vier Punkte bei 43, 56, 75 und 90mm im Labor der Bristol Isotope Groupe (School of Geographical Sciences, University of Bristol) von Dirk Hoffmann, Denis Scholz und Claudia Fensterer aufbereitet und mit einem ThermoFinnigan Neptune MC-ICPMS gemessen wurden, die übrigen von René Eichstädter am Finnigan MAT 262 RPQ TIMS in Heidelberg analog zu den Spannagel-Proben (Abb. 91).

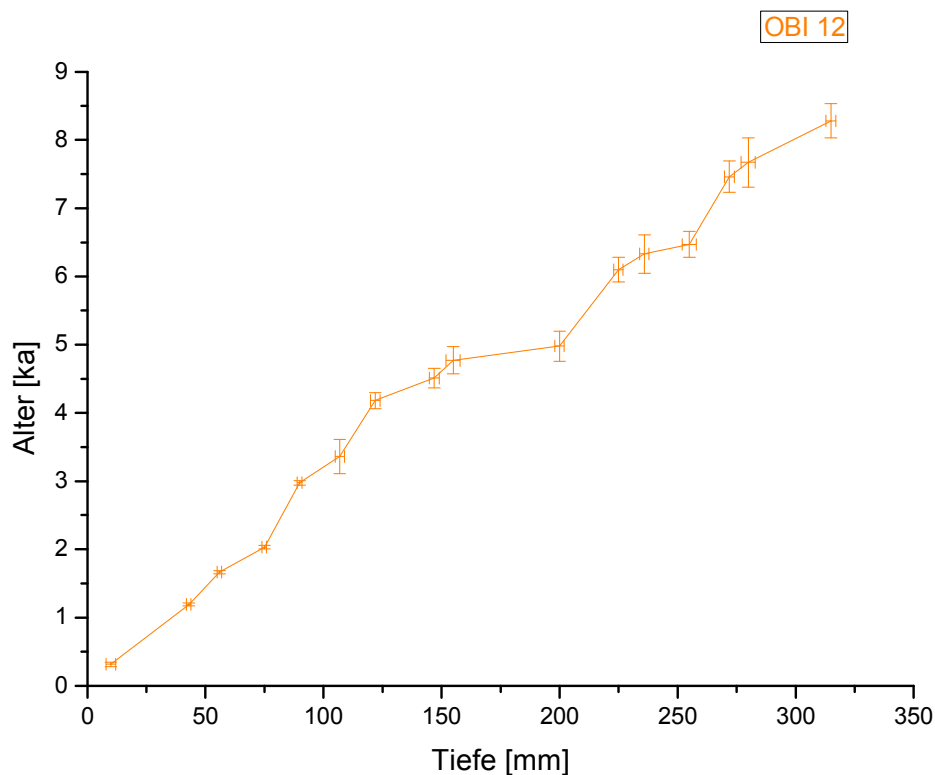


Abb. 91: Th/U-Datierungen OBI 12

Die Obir-Stalagmiten enthalten im Gegensatz zu den Spannagel-Tropfsteinen wesentlich geringere Uran-Mengen und erwiesen sich als äußerst schwierig zu datieren. Es konnte nicht geklärt werden, welche Prozesse bei der Bildung der Stalagmiten dazu führen, dass die Messungen größere Probleme bereiten, auch über die Tatsache der geringen Uran-Werte

hinaus. Daher sind die Datierungen anders als bei den Tiroler Proben mit größeren Unsicherheiten behaftet.

Das Sauerstoff-Isotopenprofil von OBI 12 pendelt während der über 8000 Jahre dauernden Bildungszeit um einen Mittelwert von etwa -8,0‰. Jeweils innerhalb kurzer Zeit gibt es Ausschläge von einigen Zehntel ‰ nach oben und unten (Abb. 92).

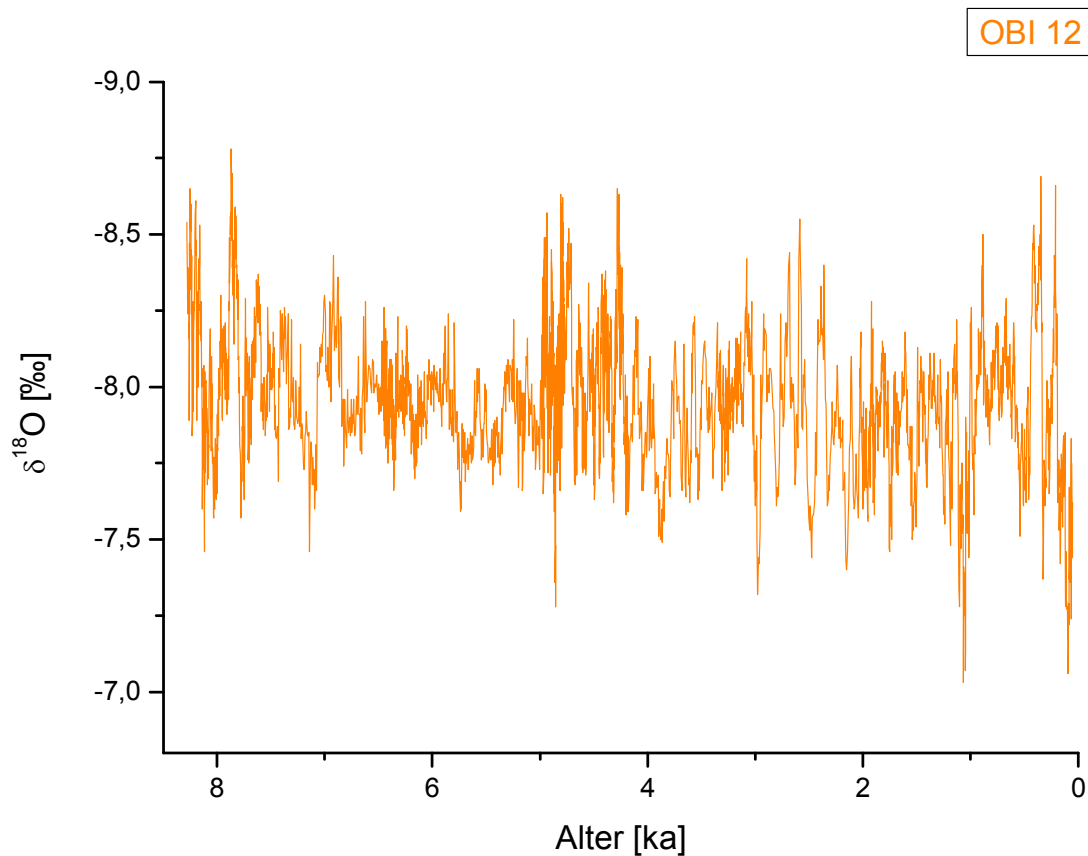


Abb. 92: Sauerstoff-Isotopenprofil OBI 12

Paläoklimatologisch ergibt sich aus dem Vergleich von COMNISPA mit OBI 12 die Frage nach der unterschiedlichen Prägung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in Abhängigkeit von der räumlichen Lage der beiden Höhlen (Abb. 94).

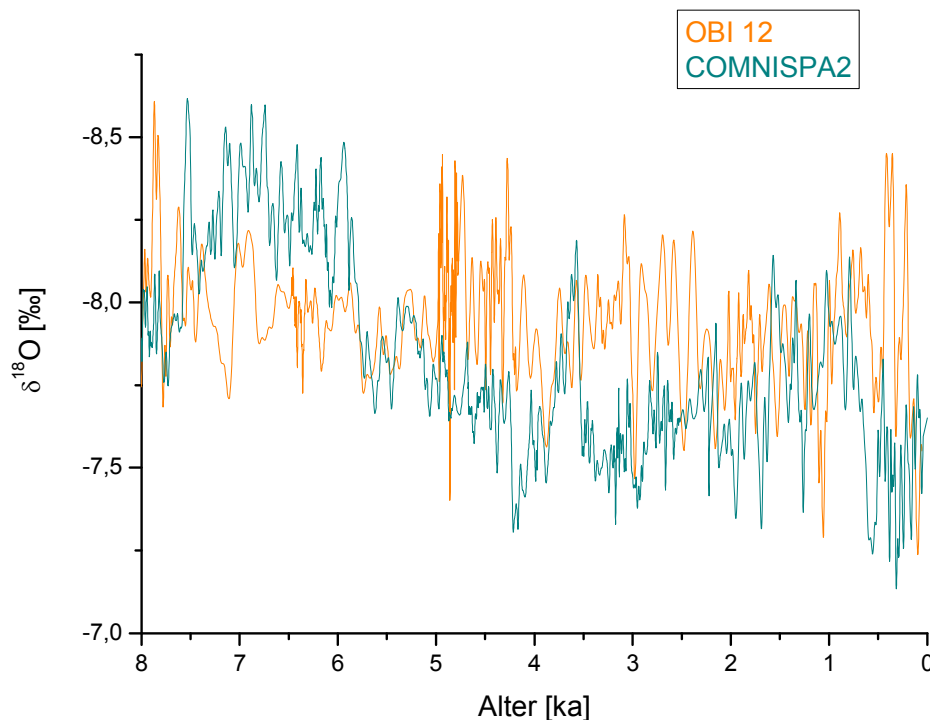


Abb. 94: Vergleich der geglätteten Kurven von COMNISPA2 und OBI 12 (jeweils mit einem 10-Punkt-FFT-Filter geglättet)

OBI 12 ist offensichtlich von anderen Mustern geprägt als COMNISPA. Im Gegensatz zu den Spannagel-Stalagmiten weist das Isotopen-Profil von OBI 12 um 6ka keinen Shift im Isotopen-Niveau auf und die Variabilität ist von viel kurzfristigeren Schwankungen geprägt. Ausgehend von dem Interpretationsansatz, COMNISPA und COMNISPA2 als Archiv der Nordatlantischen Oszillation zu begreifen, liegt die Vermutung nahe, dass die Obir-Region durch ihre Lage südlich des Alpenhauptkamms und weiter östlich nicht in diesem Maße vom nordatlantischen Einfluss geprägt ist wie die Spannagel-Region. Andererseits ist auch noch kein direkter mediterraner Einfluss spürbar, wie beispielsweise in der italienischen Monte Corchia Höhle, in der ein von Zanchetta et al. (2007) untersuchter Stalagmit generell eine schwerere Sauerstoff-Isotopie von etwa -4,3 bis -5‰ aufweist (Spötl et al., 2010). OBI 12 könnte ein Indiz dafür liefern, dass die Region Süd-Kärnten nicht eindeutig einem Regime – entweder nordatlantisch oder mediterran – zuzuordnen ist, sondern je nach Witterung wechselnde Einflüsse eine Rolle spielen und das  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal diese Mischungsprozesse widerspiegelt, wobei hierbei auch die oben erwähnten langen Verweilzeiten des Wassers im Epikarst hineinspielen könnten.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Ansatzpunkt der vorliegenden Arbeit war, einen Beitrag zu leisten zur Erforschung der holozänen Klimavariabilität. Ausgehend von der aktuellen Diskussion über die globale Erwärmung und die Unsicherheit bezüglich der Bandbreite natürlicher Klimaschwankungen wurde die Notwendigkeit, Paläoklimatologie zu betreiben, aufgezeigt. Ohne eine vertiefte Kenntnis der Klimageschichte lässt sich das komplexe System nicht verstehen. Damit nimmt die Erforschung des Klimas der Vergangenheit neben der Untersuchung der aktuellen Meteorologie und dem Etablieren leistungsfähiger Klimamodelle eine wichtige Rolle ein.

Innerhalb der Paläoklimaforschung haben sich in den letzten Jahren eine Reihe von Klima-Archiven etabliert, die allesamt Klimainformationen in Form von Proxy-Daten mit dem Potential möglichst exakter Altersbestimmung verbinden. Tropfsteine aus Höhlen haben im Portfolio der verfügbaren Klimazeugen eine wichtige Stellung eingenommen, da sie mit der Th/U-Methode exakt datierbar sind und über stabile Isotope und andere Proxies wertvolle und gut extrahierbare Daten über die Klimabedingungen zur Bildungszeit enthalten. Nichtsdestotrotz sind längst nicht alle Fragen bei der Interpretation geklärt, besonders was die Einflüsse auf die Isotopie auf dem langen Weg durch Boden und Gestein und in der Höhle angeht. Lediglich für den Fall, dass die Tropfsteine nahezu unter Gleichgewichtsbedingungen gewachsen sind, das heißt mehr oder weniger keine, das Isotopensignal verfälschenden, Prozesse stattgefunden haben, hat man die Chance, die Klimainformation direkt aus den Isotopie-Daten abzuleiten. Diesen Sonderfall findet man in der hochalpinen Spannagelhöhle vor. Aufgrund der Höhenlage (2500müM) beträgt die Temperatur derzeit knapp 2°C, was dazu führt, dass bei dem Ausfällen des Kalks während der Stalagmiten-Bildung nur in sehr geringem Umfang störende chemische Prozesse stattfinden, so dass sich im Sauerstoff-Isotopensignal die Klimainformation abbildet. Diese außergewöhnlich günstigen Bedingungen zusammen mit der Verfügbarkeit mehrerer holozäner Stalagmiten aus demselben Höhlenteil haben die Möglichkeit eröffnet, im Rahmen dieser Arbeit einen Klimarecord zu erstellen, der auf insgesamt fünf Tropfsteinen beruht, die durch ihre zeitliche Überlappung miteinander verknüpft werden konnten. Alle Stalagmiten wurden mit der Th/U-Methode exakt datiert, als Klima-Proxy wurden die  $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihen verwendet. In einem ersten Schritt wurden drei Stalagmiten verknüpft (COMNISPA), in einem nächsten dann unter der Einbeziehung von zwei weiteren Spannagel-Speläothemen und der Entwicklung einer vollkommen neuen Methode zur Verknüpfung der Isotopenprofile COMNISPA2 erstellt, der kontinuierlich die letzten 11.000 Jahre umfasst. Die Frage nach der Interpretation

der Sauerstoff-Isotope wurde in mehreren Richtungen verfolgt. Das Potential, Stalagmiten zur Rekonstruktion von Paläotemperaturen heranzuziehen, wurde von Mangini et al. (2005) für den Stalagmiten SPA 12 getestet und ergab für den untersuchten Zeitraum der letzten 2000 Jahre gute Übereinstimmungen mit anderen Rekonstruktionen (Luterbacher et al., 2004). Vor allem wurden hier schon die deutlichen Klimaschwankungen wie die zwischen dem Mittelalterlichen Optimum und der Kleinen Eiszeit deutlich. COMNISPA in der ersten Version wurde verglichen mit alpinen Archiven wie Gletschern (Joerin et al., 2006; Holzhauser et al., 2005) und Seespiegelständen (Magny, 2004). Weit darüber hinaus geht dann die Verknüpfung von COMNISPA mit dem überregionalen Klimageschehen. Hier hat sich gezeigt, dass über das Zirkulationsmuster der Nordatlantischen Oszillation (NAO) eine Verbindung der Spannagel-Region mit dem gesamten Mitteleuropäischen Raum besteht. COMNISPA reflektiert im Wesentlichen die Winterbedingungen und konnte über eine außergewöhnlich gute Korrelation mit dem Sediment-Record von Bond et al. (2001) in diesen überregionalen Kontext eingebettet werden. Damit ergibt sich ein deutlicher Mehrwert der Klimakurve gegenüber Rekonstruktionen, die speziell für eine Kleinregion stehen.

Nachdem für COMNISPA drei Stalagmiten verwendet worden waren, wurden in einem nächsten Arbeitsschritt zusätzliche Datierungen an diesen Tropfsteinen vorgenommen, vor allem aber jedoch zwei weitere Stalagmiten aus der Spannagelhöhle hinzugezogen und damit noch mehr Information aus denselben Zeitabschnitten des Holozän gewonnen. Da man davon ausgeht, dass die einzelnen Isotopenprofile die Klimageschichte in der gleichen Weise aufgezeichnet haben, entstand die Idee, die fünf Zeitreihen auf eine neue Art und Weise miteinander zu verknüpfen. Grundlage des dann neu entwickelten Algorithmus‘ ist die Überlegung, in den Überlappungsbereichen der einzelnen Kurven die Altersmodelle über die beste Korrelation der  $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufe unter Anwendung der Monte-Carlo-Methode finden zu lassen – dies unter strenger Berücksichtigung der aus der Th/U-Datierung hervorgegangenen Altersfehlerbreiten. Der Reihe nach wurden die einzelnen Profile zu einer einzigen Kurve verknüpft, so dass mit dem resultierenden COMNISPA2-Record nun eine kontinuierliche Klimakurve für die letzten 11.000 Jahre zur Verfügung steht, die sich gleichermaßen durch ihre exakte Altersbestimmung, die hochaufgelösten Isotopie-Daten und die Objektivität der Verknüpfungsmethode auszeichnet. Zusätzlich zu den schon für die erste Version vorgenommenen Gegenüberstellungen wurde auch mit der neuen Kurve der Zusammenhang mit dem großklimatischen Geschehen anhand der Vergleiche mit der Insolation (Berger und Loutre, 1991) und Sedimenten aus dem Nordatlantik (Andersen und Koc, 2004) demonstriert.



Zukünftige Arbeiten zielen in Richtung der Verbindung der gewonnenen Ergebnisse zu den Untersuchungen, die im Rahmen der Forschergruppe DAPHNE laufen. Hierbei könnten sich interessante Vergleiche zu den dort stattfindenden Studien in Höhlensystemen in Schweden, dem Sauerland, Norditalien und Rumänien ergeben und gerade auf dem Gebiet der Modellierung neue Erkenntnisse gewonnen werden. Potential besteht hier in jedem Fall bei der Erforschung der Prozesse, die das Sauerstoffisotopen-Signal beeinflussen.

Ein weiterer Ansatzpunkt ist die Anwendung der COMNISPA-Kurve auf Fragestellungen der Archäologie und Geschichte. In einzelnen Fällen wurde dies schon getan, beispielsweise bei der Suche nach möglichen Ursachen des Aufblühens und Niedergehens von Kulturen wie Troia (Mangini, 2007c). Es scheinen sich generell sehr große Chancen bei der Verknüpfung verschiedener Archive zu ergeben, so dass speziell die Kombination von Daten aus historischen Quellen, archäologischen Befunden aus der Siedlungsgeschichte und naturwissenschaftlichen Proxies große Potentiale bietet, wenn es darum geht, die Umwelt- und Lebensbedingungen der Vergangenheit zu rekonstruieren. Dies ist gerade in einer Zeit, in der das Thema Klimawandel ganz oben auf der Agenda steht, eine gleichermaßen wichtige wie spannende Frage. Denn die Geschichte kann quasi als Versuchslabor für die Gegenwart und Zukunft fungieren. Im Mittelpunkt steht dabei die Frage nach den Auswirkungen von Klimaschwankungen auf das menschliche Siedeln und Wirtschaften.

## 5. Anhang

### 5.1 Literaturverzeichnis

- Adkins, J., deMenocal, P., Eshel, G., 2006. The “African humid period” and the record of marine upwelling from excess  $^{230}\text{Th}$  in Ocean Drilling Program Hole 658C. *Paleoceanography* 21. doi:10.1029/2005PA001200.
- Akima, H., 1970. A New Method of Interpolation and Smooth Curve Fitting Based on Local Procedures, *Journal of the ACM*, 17, 589-602.
- Alley R.B., 2000. The Younger Dryas cold interval as viewed from central Greenland, *Quaternary Science Reviews*. 19(1-5),213-226.
- Alley, R.B., Cuffey, K.M., 2001. Oxygen- and hydrogen-isotopic ratios of water in precipitation: beyond paleothermometry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 527–553.
- Alley, R. B., Agustsdottir, A.M., 2005. The 8k event: Cause and consequences of a major Holocene abrupt climate change, *Quat. Sci. Rev.*, 24, 1123– 1149.
- Allison, G.B., 1982. The relationship between  $^{18}\text{O}$  and deuterium in water in sand columns undergoing evaporation. *Journal of Hydrology* 55, 163–169.
- Andersen, C., Koc, N., Jennings, A., Andrews, J.T., 2004. Nonuniform response of the major surface currents in the Nordic Seas to insolation forcing: Implications for the Holocene climate variability. *Paleoceanography* 19(2), 1-16.
- Arrhenius, S., 1896. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *Philosophical Magazine Series 5*, Volume 41, Issue 251 April 1896, 237 - 276.
- Baldini, J.U.L., McDermott, F., Hoffmann, D.L., Richards, D.A., Clipson, N., 2008. Very high-frequency and seasonal cave atmosphere  $\text{pCO}_2$  variability: implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records. *Earth and Planetary Science Letters* 272, 118–129.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Matthews, A., Sass, E., Halicz, L., 1996. Carbon and oxygen isotope study of the active water-carbonate system in a karstic Mediterranean cave: implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 337–347.
- Bar-Matthews, M., Ayalon, A., Gilmour, M., Matthews, A., Hawkesworth, C.J., 2003. Sea–land oxygen isotopic relationships from planktonic foraminifera and speleothems in the Eastern Mediterranean region and their implication for paleorainfall during interglacial intervals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3181–3199.
- Barnes, C.J., Allison, G.B., 1983. The distribution of deuterium and  $^{18}\text{O}$  in dry soils: 1. Theory. *Journal of Hydrology* 60, 141–156.
- Battarbee, R.W., Binney, H., 2008. Natural climate variability and global warming: A Holocene perspective. Chichester, Wiley-Blackwell. 276 S.
- Berger, A., Loutre, M.F., 1991. Insolation values for the climate of the last 10 million years. *Quaternary Science Reviews* 10(4), 297-317.

- Bertaux J., Sondag F., Santos R., Soubies F., Causse C., Plagnes V., Le Cornec F., Seidel A., 2002. Paleoclimatic record of speleothems in a tropical region: Study of laminated sequences from a Holocene stalagmite in Central-West Brazil. *Quaternary International*. 89, 3-16.
- Boch R., Spötl C., Kramers J., 2009. High-resolution isotope records of early Holocene rapid climate change from two coeval stalagmites of Katerloch Cave, Austria. *Quaternary Science Reviews*. 28(23-24), 2527-2538.
- Böhm, R. 2009. Klimarekonstruktion der instrumentellen Periode – Probleme und Lösungen für den Großraum Alpen. *Alpine space - man & environment*, vol. 6: Klimawandel in Österreich, 145-164.
- Bond, G., Kromer, B., Beer, J., Muscheler, R., Evans, N., Showers, W., Hoffmann, S., Lotti-Bond, R., Hajdas, I., Bonani, G., 2001. Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene, *Science*, 294, 2130– 2136.
- Bony, S., Risi, C., Vimeux, F., 2008. Influence of convective processes on the isotopic composition (d18O and dD) of precipitation and water vapor in the tropics: 1. Radiative–convective equilibrium and Tropical Ocean–Global Atmosphere–Coupled Ocean–Atmosphere Response Experiment (TOGA–COARE)
- Broecker, W.S., Olson, E.A., Orr, P.C., 1960. Radiocarbon measurements and annual rings in cave formations. *Nature* 185, 93–94.
- Bowen, G.J., Wilkinson, B., 2002. Spatial distribution of d18O in meteoric precipitation. *Geology* 30, 315–318.
- Burns S.J., Matter A., Frank N., Mangini A., 1998. Speleothem-based paleoclimate record from northern Oman. *Geology*. 26(6), 499-502.
- Carrasco, F., Andreo, B., Linan, C., Mudry, J., 2006. Contribution of stable isotopes to the understanding of the unsaturated zone of a carbonate aquifer (Nerja Cave, southern Spain). *Comptes Rendus Geoscience* 338, 1203–1212.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Hoff, J., Gallup, C.D., Richards, D.A., Asmerom, Y., 2000. The half-lives of uranium-234 and thorium-230, *Chemical Geology*, 169, 17-33.
- Cheng, H., Edwards, R.L., Wang, Y., Kong, X., Ming, Y., Kelly, M.J., Wang, X., Gallup, C.D., Liu, W., 2006. A penultimate glacial monsoon record from Hulu Cave and two-phase glacial terminations. *Geology (Boulder)* 34, 217–220.
- Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrology*. Lewis Publishers, New York.
- Cobb, K.M., Adkins, J.F., Partin, J.W., Clark, B., 2007. Regional-scale climate influences on temporal variation of rainwater and cave dripwater oxygen isotopes in northern Borneo. *Earth and Planetary Science Letters* 263, 207–220.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149.
- Cruz, F.W., Burns, S.J., Karmann, I., Sharp, W.D., Vuille, M., Cardoso, A.O., Ferrari, J.A., Silva Dias, P.L., Viana, O., 2005a. Insolation-driven changes in atmospheric circulation over the past 116,000 years in subtropical Brazil. *Nature* 434, 63–66.
- Dansgaard, W., 1954. The O18-abundance in fresh water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6, 241–260.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 438–468.

Davis B.A.S., Brewer S., Stevenson A.C., Guiot J., Allen J., Almqvist-Jacobson H., Ammann B., Andreev A.A., Argant J., Atanassova J., Balwierz Z., Barnosky C.D., Bartley D.D., De Beaulieu J.L., Beckett S.C., Behre K.E., Bennett K.D., Berglund B.E.B., Beug H.-J., Bezusko L., Binka K., Birks H.H., Birks H.J.B., Björck S., Bliakheartchouk T., Bogdel I., Bonatti E., Bottema S., Bozilova E.D.B., Bradshaw R., Brown A.P., Brugiapaglia E., Carrion J., Chernavskaya M., Clerc J., Clet M., Couteaux M., Craig A.J., Cserny T., Cwynar L.C., Dambach K., De Valk E.J., Digerfeldt G., Diot M.F., Eastwood W., Elina G., Filimonova L., Filipovitch L., Gaillard-Lemdhall M.J., Gauthier A., Goransson H., Guenet P., Gunova V., Hall V.A.H., Harmata K., Hicks S., Huckerby E., Huntley B., Huttunen A., Hyvarinen H., Ilves E., Jacobson G.L., Jahns S., Jankovska V., Johansen J., Kabailiene M., Kelly M.G., Khomutova V.I., Königsson L.K., Kremenetski C., Kremenetskii K.V., Krisai I., Krisai R., Kvavadze E., Lamb H., Lazarova M.A., Litt T., Lotter A.F., Lowe J.J., Magyari E., Makohonienko M., Mamakowa K., Mangerud J., Mariscal B., Markgraf V., McKeever, Mitchell F.J.G., Munuera M., Nicol-Pichard S., Noryskiewicz B., Odgaard B.V., Panova N.K., Pantaleon-Cano J., Paus A.A., Pavel T., Peglar S.M., Penalba M.C., Pennington W., Perez-Obiol R., 2003. The temperature of Europe during the Holocene reconstructed from pollen data, *Quaternary Science Reviews*. 22(15-17), 1701-1716.

deMenocal, P., Ortiz, J., Guilderson, T., Adkins, J., Sarnthein, M., Baker, L., Yarusinsky, M., 2000. Abrupt onset and termination of the African Humid Period: rapid climate responses to gradual insolation forcing. *Quat. Sci. Rev.* 19, 347–361.

Dorale J.A., Edwards, R.L., Alexander, E.C., Shen, C.C., Richards, D.A., Cheng, H., 2004. Uranium-Series dating of speleothems: current techniques, limits & application, Sasowsky, I.D. & Mylroie, J. (Hsg.): *Studies of cave sediments. Physical and Chemical records of Paleoclimate*. Kluwer Academic, 177-197.

Dorale J.A., Onac B.P., Fornos J.J., Gines J., Gines A., Tuccimei P., Peate D.W., 2010. Sea-level highstand 81, 000 years ago in Mallorca. *Science*. 327(5967), 860-863.

Dreybrodt W., Eisenlohr L., Madry B., Ringer S., 1997. Precipitation kinetics of calcite in the system  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ : the conversion to  $\text{CO}_2$  by the slow process  $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  as a rate limiting step, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61(18), 3897-3904.

Dreybrodt W., 1999. Chemical kinetics, speleothem growth and climate. *Boreas*. 28(3), 347-356.

Dreybrodt, W., 2008. Evolution of the isotopic composition of carbon and oxygen in a calcite precipitating  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  solution and the related isotopic composition of calcite in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4712–4724.

Duplessy, J.C., Labeyrie, J., Lalou, C., Nguyen, H.V., 1970. Continental climatic variations between 130,000 and 90,000 years BP. *Nature (London)* 226, 631–633.

Edwards, R.L., Chen, J.H., Wasserburg, G.J., 1987.  $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}-^{232}\text{Th}$  Systematics and the precise measurement of time over the past 5,00,000 years. *Earth and Planetary Science Letters* 81, 175–192.

Edwards R.L., Cheng H., Murrell M.T., Goldstein S.J., 2003. Protactinium-231 dating of carbonates by thermal ionization mass spectrometry: implications for Quaternary climate change. *Science*. 276(5313), 782-786.

Ellison, C. R. W., Chapman, M.R., Hall, I.R., 2006. Surface and deep ocean interactions during the cold climate event 8200 years ago, *Science*, 312, 1929–1932.

Emiliani, C., 1971. Last interglacial - paleotemperatures and chronology. *Science* 171,571–573.

- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., Urey, H.C., 1953. Revised carbonate–water isotopic temperature scale. *Geological Society of America Bulletin* 64, 1315–1325.
- Esper J., Cook E.R., Schweingruber F.H., 2002. Low-frequency signals in long tree-ring chronologies for reconstructing past temperature variability, *Science*. 295(5563), 2250-2253.
- Fantidis, J., Ehhalt, D.H., 1970. Variations of the carbon and oxygen isotopic composition in stalagmites and stalactites: evidence of non-equilibrium isotopic fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* 10, 136–144.
- Fetter, C.W., 1994. *Applied Hydrogeology*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- Fleitmann D., Burns S.J., Mudelsee M., Neff U., Kramers J., Mangini A., Matter A., 2003. Holocene forcing of the Indian monsoon recorded in a stalagmite from Southern Oman. *Science*. 300(5626), 1737-1739.
- Fleitmann, D., Burns, S.J., Neff, U., Mudelsee, M., Mangini, A., Matter, A., 2004. Palaeoclimatic interpretation of high-resolution oxygen isotope profiles derived from annually laminated speleothems from southern Oman. *Quaternary Science Reviews* 23, 935–945.
- Fontes, J.C., Yousfi, M., Allison, G.B., 1986. Estimation of long-term, diffuse groundwater discharge in the northern Sahara using stable isotope profiles in soil water. *Journal of Hydrology* 86, 315–327.
- Fornaca-Rinaldi, G., Panichi, C., Tongiorgi, E., 1968. Some causes of the variation in the isotopic composition of carbon and oxygen in cave concretions. *Earth and Planetary Science Letters* 4, 321–324.
- Frisia S., Borsato A., Preto N., McDermott F., 2003. Late Holocene annual growth in three Alpine stalagmites records the influence of solar activity and the North Atlantic Oscillation on winter climate. *Earth and Planetary Science Letters*. 216(3), 411-424.
- Frisia, S., Borsato, A., Spötl, C., Villa, I., Cucchi, F., 2005. Climate variability in the SE Alps of Italy over the past 17.000 years reconstructed from a stalagmite record. *Boreas* 34(4), 445-455.
- Gasse, F., 2000. Hydrological changes in the African tropics since the Last Glacial Maximum. *Quat. Sci. Rev.* 19, 189–211.
- Gat, J.R., 1996. Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 24, 225–262.
- Gillieson, D., 1996. *Caves: Processes, Development, Management*. Blackwell, Malden, MA.
- Glaser, R., Riemann, D., 2009. A thousand-year record of temperature variations for Germany and Central Europe based on documentary data. *Journal of Quaternary Science* Vol. 24, 437-449.
- Gonfiantini, R., 1986. Environmental isotopes in lake studies. In: Fritz, P., Fontes, J.-C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, pp. 113–168.
- Gonfiantini, R., Roche, M.-A., Olivry, J.-C., Fontes, J.-C., Zuppi, G.M., 2001. The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. *Chemical Geology* 181, 147–167.
- Hastenrath, S., 2002. The Intertropical Convergence Zone of the eastern Pacific revisited. *International Journal of Climatology* 22, 347–356.
- Haas, J. N., Richoz, I., Tinner, W., Wick, L., 1998. Synchronous Holocene climatic oscillations recorded on the Swiss Plateau and at the timberline in the Alps, *Holocene*, 8, 301–309.

- Hendy, C.H., Wilson, A.T., 1968. Palaeoclimatic data from speleothems. *Nature (London)* 219, 48–51.
- Hendy, C.H., 1971. The isotopic geochemistry of speleothems. 1. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as paleoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 35, 801–824.
- Holland, H.D., Kirsipu, T.V., Huebner, J.S., Oxburgh, U.M., 1964. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *Journal of Geology* 72, 36–67.
- Holzhauser, H., Magny, M., Zumbühl, H.J., 2005. Glacier and lake level variations in west-central Europe over the last 3,500 years, *Holocene*, 15, 789–801.
- Holzkämper, S., Spötl, C., Mangini, A. 2005, High-precision constraints on timing of Alpine warm periods during the middle to late Pleistocene using speleothem growth periods, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 236, 751–764.
- Hormes, A., Müller, B.U., Schlüchter, C., 2001. The Alps with little ice: Evidence for eight Holocene phases of reduced glacier extent in the Central Swiss Alps, *Holocene*, 11, 255– 265.
- Hurrell, J.W., 1995. Decadal trends in the North Atlantic oscillation: Regional temperatures and precipitation, *Science* 269, 676–679.
- Hurrell, J.W., van Loon, H., 1997. Decadal variations in climate associated with the North Atlantic Oscillation, *Clim. Change* 36, 301–326.
- Hurrell, J.W., Kushnir, Y., Ottensen, G., Visbeck, M., 2003. The North Atlantic oscillation: climatic significance and environmental impacts. In: *Geophysical Monograph* 134. American Geophysical Union, Washington, DC, 279.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Joerin, U. E., Stocker, T.F., and Schlüchter, C., 2006. Multicentury glacier fluctuations in the Swiss Alps during the Holocene, *Holocene*, 16, 697–704.
- Jones, P.D., Jonsson, T., Wheeler, D. 1997. Extension to the North Atlantic Oscillation using early instrumental pressure observations from Gibraltar and south-west Iceland. *International Journal Climatology* Vol. 17, 1433-1450
- Kaplan, M.R., Wolfe, A.P., 2006. Spatial and temporal variability of Holocene temperature in the North Atlantic region. *Quat. Res.* 65, 223–231.
- Kerschner, H., Hertl, A., Gross, G., Ivy-Ochs, S., Kubik, P.W., 2006. Surface exposure dating of moraines in the Kromer valley (Silvretta Mountains, Austria)—Evidence for glacial response to the 8.2 ka event in the Eastern Alps?, *Holocene*, 16, 7–15.
- Kim, S.-T., O’Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3461–3475.
- Kim, S.-T., O’Neil, J.R., Hillaire-Marcel, C., Mucci, A., 2007. Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: influence of temperature and Mg<sup>2+</sup> concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4704–4715.

- Klimchouk, A., 2000. The formation of epikarst and its role in vadose speleogenesis. In: Klimchouk, A., Ford, D.C., Palmer, A.N., Dreybrodt, W. (Eds.), *Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers*. National Speleological Society, Huntsville, S.91–99.
- Kofler, W., Krapf, V., Oberhuber, W., Bortenschlager, S., 2005. Vegetation responses to the 8200 cal. BP cold event and to long-term climatic changes in the Eastern Alps: Possible influence of solar activity and North Atlantic freshwater pulses, *Holocene*, 15, 779–788.
- Lachniet, M.S., Patterson, W.P., 2006. Use of correlation and multiple stepwise regression to evaluate the climatic controls on the stable isotope values of Panamanian surface waters. *Journal of Hydrology* 324, 115–140.
- Lachniet M.S., 2009. Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*. 28 (5-6), 412-432.
- LeGrande, A.N., Schmidt, G.A., 2006. Global gridded data set of the oxygen isotopic composition in seawater. *Geophysical Research Letters* 33. doi:10.1029/2006GL026011.
- Longinelli, A., Edmond, J.M., 1983. Isotope geochemistry of the Amazon basin: a reconnaissance. *Journal of Geophysical Research* 88, 3703–3717.
- Luterbacher J., Xoplaki E., Dietrich D., Jones, P.D., Davies, T.D., Portis, D., Gonzalez-Rouco, J.F., von Storch, H., Gyalistras D., Casty, C., Wanner H., 2002. Extending North Atlantic oscillation reconstructions back to 1500. *Atmospheric Science Letters* Vol. 2, 1-4, S.114-124.
- Luterbacher, J., Dietrich, D., Xoplaki, E., Grosjean, M., Wanner, H., 2004. European seasonal and annual temperature variability, trends, and extremes since 1500, *Science*, 303, 1499–1503.
- Magny, M., 2004. Holocene climate variability as reflected by mid-European lake-level fluctuations and its probable impact on prehistoric human settlements, *Quat. Int.*, 113, 65–79.
- Magny, M., Haas, J.N., 2004. A major widespread climatic change around 5300 cal. yr BP at the time of the Alpine Iceman, *J. Quat. Sci.*, 19, 423–430.
- Mangini, A., Spötl, C., Verdes, P., 2005. Reconstruction of temperature in the Central Alps during the past 2000 yr from a  $\delta^{18}\text{O}$  stalagmite record. *Earth and Planetary Science Letters* 235, 741–751.
- Mangini, A., Blumbach, P., Verdes, P., Spötl, C., Scholz D., Machel H., Mahon S., 2007a. Combined records from a stalagmite from Barbados and from lake sediments in Haiti reveal variable seasonality in the Caribbean between 6.7 and 3 ka BP. *Quaternary Science Reviews* 26(9-10) S.1332-1343.
- Mangini, A., Verdes P., Spötl C., Scholz D., Vollweiler N., Kromer B. 2007b. Persistent influence of the North Atlantic hydrography on central European winter temperature during the last 9000 years. *Geophysical Research Letters*. 34(2) 2007. Article Number: L02704.
- Mangini, A., 2007c. Der Einfluss des Klimawandels auf die Siedlungsperioden von Troia, *Studia Troica*.
- Mann, M.E. und Jones, P.D., 2003. Global surface temperatures over the past two millennia. *Geophysical Research Letters*, VOL. 30(15), 1820
- Mann, M., Zhang, Z., Hughes, M., Bradley, R., Miller, S., Rutherford, S., Ni, F., 2008. Proxy-based reconstructions of hemispheric and global surface temperature variations over the past two millennia. *PNAS* Vol. 105, Nr. 36, 13252-13257.

Mattey, D., Lowry, D., Duffet, J., Fisher, R., Hodge, E., Frisia, S., 2008. A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: reconstructed drip water and relationship to local precipitation. *Earth and Planetary Science Letters* 269, 80–95.

Mayewski, P. A., et al. (2004), Holocene climate variability, *Quat. Res.*, 62, 243– 255.

McDermott F., Mattey D.P., Hawkesworth C., 2001. Centennial-scale holocene climate variability revealed by a high-resolution speleothem  $\delta^{18}O$  record from SW Ireland. *Science*. 294(5545), 1328-1331.

Mickler, P. J., Banner, J.L., Stern, L., Asmerom, Y., Edwards, R.L., Ito, E., 2004. Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4381– 4393.

Mickler, P. J., Stern, L.A., Banner, J.L., 2006. Large kinetic isotope effects in modern speleothems, *GSA Bull.*, 118, 65–81.

Moberg A., Sonechkin D.M., Holmgren K., Datsenko M.H., Karlen W., 2005. Highly variable Northern Hemisphere temperatures reconstructed from low- and high-resolution proxy data. *Nature*. 433(7026), 613-617.

Möbus, G., 1997. *Geologie der Alpen*, van Loga, Köln.

Moreira, M.Z., Sternberg, L.D.L., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Barbosa, E.M., Bonates, L.C.M., Nepstad, D.C., 1997. Contribution of transpiration to forest ambient vapour based on isotopic measurements. *Global Change Biology* 3, 439–450.

Neff, U., 2001. Massenspektrometrische Th/U-Datierung von Höhlensintern aus dem Oman Klimaarchive des asiatischen Monsuns, Dissertation Universität Heidelberg.

Neff, U., Burns, S.J., Mangini, A., Mudelsee, M., Fleitmann, D., Matter, A., 2002. Strong coherence between solar variability and the monsoon in Oman between 9 and 6 kyr ago. *Nature* 411, 290-293.

Nicolussi, K., Patzelt, G., 2000. Discovery of early-Holocene wood and peat on the forefield of the Pasterze Glacier, Eastern Alps, Austria, *Holocene*, 10, 191– 199.

Niggemann S., Mangini A., Richter D.K., Wurth G., 2003a. A paleoclimate record of the last 17,600 years in stalagmites from the B7 cave, Sauerland, Germany. *Quaternary Science Reviews*. 22(5-7), 555-567.

Niggemann, S., Mangini, A., Mudelsee, M., Richter, D.K., Wurth, G., 2003b. Sub-Milankovitch climatic cycles in Holocene stalagmites from Sauerland, Germany, *Earth Planet. Sci. Lett.* 216, 539– 547.

Onac, B.P., Constantin, S., Lundberg, J., Lauritzen, S.-E., 2002. Isotopic climate record in a Holocene stalagmite from Ursilor Cave (Romania). *Journal of Quaternary Science* 17(4), 319–327.

Perrin, K., Jeannin, P.Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst storage in a karst aquifer: a conceptual model based on isotopic data, Milandre test site, Switzerland. *Journal of Hydrology* 279, 106–124.

Petit J.R., Jouzel J., Raynaud D., Barkov N.I., Barnola J.M., Basile I., Bender M., Chappellaz J., Davis J., Delaygue G., Delmotte M., Kotlyakov V.M., Legrand M., Lipenkov V., Lorius C., Pépin L., Ritz C., Saltzman E., Stievenard M., 1999. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica, *Nature*, 399: 429-436.



- Poage, M.A., Chamberlain, C.P., 2001. Empirical relationships between elevation and the stable isotope composition of precipitation and surface waters: considerations for studies of paleoelevation change. *American Journal of Science* 301, 1–15.
- Poulson, T.L., White, W.B., 1969. The cave environment. *Science* 165, 971–981.
- Rahmstorf, S., 2010. Klimaforscher-Bashing beim SPIEGEL, <http://www.wissenslogs.de/wblogs/blog/klimalounge/medien-check/2010-04-01/klimaforscher-bashing-beim-spiegel>, Artikel vom 01. April 2010.
- Richards, D., Dorale, J., 2003. Uranium-series chronology and environmental applications of speleothems. *Reviews in Mineralogy* 52, 407–460.
- Risi, C., Bony, S., Vimeux, F., 2008. Influence of convective processes on the isotopic composition ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$ ) of precipitation and water vapor in the tropics: 2. Physical interpretation of the amount effect. *Journal of Geophysical Research* 113. doi:10.1029/2008JD009943.
- Ritchie, J.C., Eyles, C.H., Haynes, C.V., 1985. Sediment and pollen evidence for an early to mid-Holocene humid period in the eastern Sahara. *Nature* 314, 352–355.
- Roberts, C.N., Zanchetta, G., Jones, M.D., 2010. Oxygen isotopes as tracers of Mediterranean climate variability: An introduction. *Global and Planetary Change* Vol. 01559.
- Rogers, J.C., 1984. The association between the North Atlantic Oscillation and the Southern Oscillation in the Northern Hemisphere, *Mon. Wea. Rev.* 112, 1999–2015.
- Ropelewski, C.F., Halpert, M.S., 1987. Global and regional scale precipitation patterns associated with the El-Niño southern oscillation. *Monthly Weather Review* 115, 1606–1626.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R., 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. In: Swart, P.K., Lohmann, K.L., McKenzie, J., Savin, S. (Eds.), *Climate Change in Continental Isotopic Records*. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 1–37.
- Scholz, D., 2005. U-series dating of diagenetically altered fossil reef corals and the application for sea level reconstruction, Heidelberg, Univ., Diss.
- Shakun, J.D., Burns, S.J., Fleitmann, D., Kramers, J., Matter, A., Al-Subary, A., 2007. A high-resolution, absolute-dated deglacial speleothem record of Indian Ocean climate from Socotra Island, Yemen. *Earth and Planetary Science Letters* 259, 442–456.
- Sharp, Z., 2007. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Spötl, C., 2002. Das Spannagelhöhhlensystem, 50 Jahre Landesverein für Höhlenkunde in Tirol, Festschrift, Wörgl: Höhlenkundliche Mitteilungen des Landesvereins für Höhlenkunde in Tirol, Heft 54, 55-73.
- Spötl, C., Vennemann, T., 2003. Continuous-flow IRMS analysis of carbonate minerals, *Rapid Communications of Mass Spectrometry*, 17, 1004-1006.
- Spötl, C., Burns, S.J., Frank, N., Mangini, A., Pavuza, N., 2004a. Speleothems from the High-Alpine Spannagel Cave, Zillertal Alps (Austria). [in]: *Studies of Cave Sediments. Physical and Chemical Records of Paleoclimate* (Ed. by I.D. Sasowsky & J. Mylroie), 243-256, New York, Kluwer.
- Spötl, C., 2004b. Das Untertagelabor in den Obir-Höhlen, *Die Höhle*, 55. Jg., Heft 1-4, 34-42.

- Spötl, C., Fairchild, I.J., Tooth, A., 2005. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, No. 10, 2451–2468.
- Spötl, C., Matthey, D., 2006a. Stable isotope microsampling of speleothems for palaeoenvironmental studies: a comparison of microdrill, micromill and laser ablation techniques. *Chemical Geology* 235, 48–58.
- Spötl, C., Mangini, A., Richards, D.A., 2006b, Chronology and paleoenvironment of Marine Isotope Stage 3 from two high-elevation speleothems, Austrian Alps, *Quat. Sci. Rev.*, 25, 1127– 1136.
- Spötl, C., Mangini A., 2007a. Speleothems and paleoglaciers. *Earth and Planetary Science Letters* 254(3-4), 323-331.
- Spötl, C., Offenbecher, K.-H., Boch, R., Meyer, M., Mangini, A., Kramers, J., Pavuza, R., 2007b. Tropstein-Forschung in österreichischen Höhlen - ein Überblick. *Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt*, Band 147, 117-167.
- Spötl, C., Nicolussi, K., Patzelt, G., Bocha, R., Daphne-Gruppe, 2010. Humid climate during deposition of sapropel 1 in the Mediterranean Sea: Assessing the influence on the Alps. *Global and Planetary Change*, in Press.
- Stott L., Cannariato K., Thunell R., Haug G.H., Koutavas A., Lund S., 2004. Decline of surface temperature and salinity in the western tropical Pacific Ocean in the Holocene epoch, *Nature*. 430(7004), 56-59.
- Stuiver, M., Braziunas, T.F., Sun, ocean, climate and atmospheric  $^{14}\text{CO}_2$ : an evaluation of causal and spectral relationships, *The Holocene* 3 (1993) 289– 305.
- Sundqvist, Hanna S., 2007. Speleothems as environmental recorders : A study of Holocene speleothems and their growth environments in Sweden. Doctoral Thesis, Stockholm University, Sweden.
- Sundqvist H.S., Holmgren K., Moberg, A., Spötl C., Mangini A., 2009. Stable in a stalagmite from NW Sweden document environmental changes over the past 4000 years. *Boreas* 10.1111/j.1502-3885
- Tang, K., Feng, X., 2001. The effect of soil hydrology on the oxygen and hydrogen isotopic compositions of plants' source water. *Earth and Planetary Science Letters* 185, 355–367.
- Thompson, D.W.J., Wallace, J.M., 2001. Regional climate impacts of the Northern Hemisphere annular mode, *Science* 293, 85– 89.
- Thompson L.G., Mosley-Thompson E., Davis M.E., Henderson K.A., Brecher H.H., Zagorodnov V.S., Mashiotta T.A., Lin P.-N., Mikhalenko V.N., Hardy D.R., Beer J., 2002. Kilimanjaro ice core records: Evidence of holocene climate change in tropical Africa, *Science*. 298(5593), 589-593.
- Tjallingii, R., Claussen, M., Stuut, J.-B.W., Fohlmeister, J., Jahn, A., Bickert, T., Lamy, F., Röhl, U., 2008. Coherent high- and low-latitude control of the northwest African hydrological balance. *Nature Geosci.* 1, 670–675.
- Treble, P.C., Schmitt, A.K., Edwards, R.L., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Grove, M., Cheng, H., Wang, Y.J., 2007. High-resolution secondary ionization mass spectrometry (SIMS)  $\delta^{18}\text{O}$  analyses of Hulu Cave speleothem at the time of Heinrich event 1. *Chemical Geology* 238, 197–212.

Trouet, V., Esper, J. Graham, N.E., Baker, A., Scourse, J.D., Frank, D.C., 2009. Persistent Positive North Atlantic Oscillation Mode Dominated the Medieval Climate Anomaly. *Science*, VOL. 324, 78-80.

Veit, H., 2002. *Die Alpen - Geoökologie und Landschaftsentwicklung*, Ulmer Stuttgart.

Vollweiler N., Scholz D., Mühlinghaus C., Mangini A., Spötl C., 2006. A precisely dated climate record for the last 9 kyr from three high alpine stalagmites, Spannagel Cave, Austria. *Geophysical Research Letters*. 33(20).

Wackerbarth, A., Mangini, A., Spötl, C., Ufrecht, W., Schimpf, D. 2009. Einordnung des Stalagmiten BT-1 aus dem Blauhöhleensystem in einen klimatischen Kontext. *Laichinger Höhlenfreund*, 44. Jahrgang.

Wang, Y.J., Cheng, H., Edwards, R.L., An, Z.S., Wu, J.Y., Shen, C.C., Dorale, J.A., 2001. A high-resolution absolute-dated Late Pleistocene monsoon record from Hulu Cave, China. *Science* 294, 2345–2348.

Wang X., Auler A.S., Edwards R.L., Cheng H., Cristalli P.S., Smart P.L., Richards D.A., Shen C.-C., 2004. Wet periods in northeastern Brazil over the past 210 kyr linked to distant climate anomalies. *Nature*. 432(7018), 740-743.

Wang Y., Cheng H., Edwards R.L., He Y., Kong X., An Z., Wu J., Kelly M.J., Dykoski C.A., Li X., 2005. The holocene Asian monsoon: Links to solar changes and North Atlantic climate. *Science*. 308(5723), 854-857.

Wanner, H., Rickli, R., Salvisberg, E., Schmutz, C., Schüepf, M., 1997. Global climate change and variability and its influence on Alpine climate – concepts and observations, *Theor. Appl. Climatol.* 58, 221–243.

Wanner, H., Brönnimann, S., Casty, C., Gyalistras, D., Luterbacher, J., Schmutz, C., Stephenson, D., Xoplaki, E., 2001. North Atlantic Oscillation - concepts and studies. *Surveys in Geophysics* 22: 321–382.

Wanner, H., Luterbacher, J., Casty, C., Böhm, R., Xoplaki, E., 2003. Variabilität von Temperatur und Niederschlag in den europäischen Alpen seit 1500, in: Jeanneret, F., Wastl-Walter, D., Wiesmann, U., Schwyn, M. (Hrg.), *Welt der Alpen- Gebirge der Welt*, Haupt, Bern, 61– 76.

Wedepohl, H. K., 1995, The composition of the continental crust, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1217-1232.

White, W.B., 2004. Paleoclimate records from speleothems in limestone caves, Sasowsky, I.D. & Mylroie, J. (Hsg.): *Studies of cave sediments. Physical and Chemical records of Paleoclimate*. Kluwer Academic, 135-175.

Williams, P.W., 2008. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: a review. *International Journal of Speleology* 37, 1–10.

Winograd I.J., 1992. Continuous 500 000-year climate record from vein calcite in Devils Hole, Nevada. *Science*. 258(5080), 255-260.

Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (WBGU), 2009. *Klimawandel: Warum 2°C?* Factsheet Nr. 2/2009.

WMO (World Meteorological Organization), 1998. *CLIVAR Initial Implementation Plan*, WMO/TD No. 869.

Woodhead J., Hellstrom J., Maas R., Drysdale R., Zanchetta G., Devine P., Taylor E., 2006. U-Pb geochronology of speleothems by MC-ICPMS, *Quaternary Geochronology*. 1(3), 208-221.

Wurster, C.M., Patterson, W.P., Cheatham, M.M., 1999. Advances in micromilling techniques: a new apparatus for acquiring high-resolution oxygen and carbon stable isotope values and major/minor elemental ratios from accretionary carbonate. *Computers & Geoscience* 25, 1159–1166.

Yonge, C.J., Ford, D.C., Gray, J., Schwarcz, H.P., 1985. Stable isotope studies of cave seepage water. *Chemical Geology* 58, 97–105.

Yuan, D., Cheng, H., Edwards, R.L., Dykoski, C.A., Kelly, M.J., Zhang, M., Qing, J., Lin, Y., Wang, Y., Wu, J., Dorale, J.A., An, Z., Cai, Y., 2004. Timing, duration, and transitions of the last interglacial Asian monsoon. *Science* 304, 575–578.

Zanchetta, G., Drysdale, R.N., Hellstrom, J.C., Fallick, A.E., Isola, I., Gagan, M.K., Pareschi, M.T., 2007. Enhanced rainfall in the Western Mediterranean during deposition of sapropel S1: stalagmite evidence from Corchia cave (Central Italy). *Quat. Sci. Rev.* 26, 279–286.

Zhao, M., Beveridge, N.A.S., Shackleton, N.J., Sarnthein, M und Eglinton, G. 1995. Molecular stratigraphy of cores off northwest Africa: Sea surface temperature history over the last 80 Ka, *Paleoceanography*, 10(3): 661-675.

## **5.2 Thorium/Uran-Datierungen**

### Thorium-Uran-Datierungen SPA 12 TIMS Heidelberg

Lab.Nr.	Bezeich.	dU (%)	Fehler (abs.)	238U (ug/g)	Fehler (abs.)	232Th (ng/g)	Fehler (abs.)	230Th (pg/g)	Fehler (abs.)	Alter(korr.) (ka)	Fehler (ka)	Alter(unkorr.) (ka)	Tiefe (cm)
1615	SPA12(0,2)	16,3	2,9	10,798	0,022	2,364	0,010	0,114	0,007	0,064	0,004	0,070	0,2±0,2
2132	SPA12(1,5)	27,8	4,6	13,863	0,035	0,575	0,003	0,491	0,011	0,230	0,005	0,231	1,5±0,2
2133	SPA12(3,4)	16,1	2,8	13,635	0,026	1,138	0,005	0,793	0,015	0,382	0,008	0,384	3,4±0,2
3405	SPA12(4,8)	13,7	1,4	13,669	0,014	0,910	0,007	1,139	0,024	0,548	0,012	0,550	4,8±0,1
3406	SPA12(6,0)	14,1	1,5	8,827	0,009	1,952	0,011	1,013	0,018	0,751	0,014	0,758	6,0±0,1
1971	SPA12(6,0)	8,4	5,6	8,350	0,009	0,424	0,033	1,031	0,046	0,817	0,035	0,821	6,0±0,2
2101	SPA12(8,0)	25,5	2,9	10,180	0,022	4,328	0,038	1,846	0,052	1,179	0,033	1,191	8,0±0,2
1935	SPA12(10,0)	14,0	7,7	10,187	0,014	1,411	0,096	2,168	0,100	1,401	0,064	1,411	10,0±0,2
2102	SPA12(12,0)	22,2	3,0	10,891	0,025	8,760	0,105	2,920	0,073	1,749	0,044	1,772	12,0±0,2
3972	SPA12(13,2)	15,6	1,7	11,226	0,011	1,166	0,008	3,336	0,043	1,967	0,026	1,970	13,2±0,1
3973	SPA12(14,2)	13,1	1,7	10,563	0,011	2,951	0,019	3,363	0,047	2,109	0,030	2,117	14,2±0,1
1616	SPA12(14,7)	24,5	3,3	11,325	0,026	1,459	0,005	3,700	0,041	2,154	0,026	2,157	14,7±0,2
3974	SPA12(14,8)	17,2	1,7	11,979	0,012	2,858	0,016	4,024	0,040	2,219	0,023	2,226	14,8±0,1
4993	SPA12(15,1)	14,9	1,9	12,373	0,012	3,192	0,027	4,125	0,099	2,207	0,053	2,214	15,1±0,1
4994	SPA12(15,6)	10,6	1,4	7,303	0,007	0,804	0,005	3,714	0,074	3,407	0,069	3,410	15,6±0,1
3975	SPA12(15,7)	9,9	1,4	7,809	0,008	0,461	0,001	4,006	0,025	3,441	0,023	3,443	15,7±0,1
1972	SPA12(16,3)	11,0	6,5	8,407	0,019	<0,1		4,274	0,060	3,392	0,050		16,6±0,2
1936	SPA12(18,0)	4,9	6,9	6,922	0,008	0,158	0,037	4,457	0,053	4,348	0,060	4,366	18,0±0,2
1973	SPA12(20,3)	8,7	6,8	10,852	0,016	0,694	0,030	8,145	0,141	5,043	0,090	5,078	20,3±0,2
1374	SPA12(20,0)	16,0	3,7	10,066	0,017	3,018	0,028	7,454	0,418	4,941	0,270	4,978	20,0±0,2
3976	SPA12(22,0)	90,3	1,5	25,431	0,025	0,428	0,003	187,862	0,845	57,854	0,368	57,855	22,0±0,1

### Thorium-Uran-Datierungen SPA 128 TIMS Heidelberg

Lab.Nr.	Bezeich.	dU ( $^{\circ}/_{\infty}$ )	Fehler (abso.)	238U ( $\mu\text{g/g}$ )	Fehler (abso.)	232Th ( $\text{ng/g}$ )	Fehler (abso.)	230Th ( $\text{pg/g}$ )	Fehler (abso.)	Alter(korr.) (ka)	Fehler (ka)	Alter(unkorr.) (ka)	Tiefe (cm)
3401	SPA128(0,3)	15,6	1,6	12,653	0,013	10,960	0,056	4,845	0,073	2,520	0,039	2,545	0,3±0,1
3183	SPA128(1,0)	18,2	1,4	13,199	0,013	42,639	0,149	5,361	0,059	2,603	0,030	2,695	1,0±0,1
3484	SPA128(1,5)	15,3	1,4	12,108	0,012	12,911	0,065	4,973	0,070	2,703	0,039	2,733	1,6±0,1
3485	SPA128(2,5)	10,1	1,2	13,433	0,013	13,288	0,062	5,912	0,077	2,918	0,038	2,947	2,6±0,1
3402	SPA128(3,5)	14,6	1,3	13,513	0,014	14,491	0,041	6,397	0,041	3,128	0,021	3,159	3,4±0,1
3480	SPA128(4,5)	16,1	1,4	13,671	0,014	11,957	0,043	6,610	0,059	3,197	0,030	3,222	4,4±0,1
3403	SPA128(5,5)	14,1	1,3	13,491	0,013	29,342	0,129	7,222	0,072	3,518	0,036	3,580	5,5±0,1
3488	SPA128(6,5)	16,2	1,6	13,662	0,014	29,937	0,299	8,234	0,206	3,968	0,102	4,030	6,5±0,1
3481	SPA128(6,8)	13,0	1,4	11,787	0,012	71,973	0,281	7,338	0,081	4,006	0,045	4,179	6,9±0,1
3404	SPA128(7,5)	16,3	2,1	11,893	0,012	27,356	0,109	7,687	0,092	4,263	0,053	4,328	7,6±0,1
3482	SPA128(8,5)	13,7	1,3	11,490	0,011	20,006	0,076	7,979	0,065	4,620	0,040	4,669	8,5±0,1
4660	SPA128(8,7)	9,8	1,9	10,880	0,011	12,209	0,063	7,879	0,074	4,861	0,047	4,893	8,7±0,1
4661	SPA128(9,2)	10,8	1,7	12,699	0,013	13,539	0,074	9,465	0,114	5,003	0,063	5,034	9,2±0,1
3184	SPA128(9,5)	15,5	1,4	11,319	0,011	8,605	0,045	9,224	0,129	5,468	0,080	5,489	9,5±0,1
4662	SPA128(10,2)	7,4	1,7	12,275	0,012	17,912	0,070	10,736	0,069	5,910	0,041	5,952	10,2±0,1
4995	SPA128(10,33)	10,5	1,4	10,991	0,011	9,353	0,035	9,519	0,076	5,849	0,049	5,874	10,33±0,1
3530	SPA128(10,7)	7,4	1,9	9,502	0,010	18,570	0,123	8,636	0,147	6,136	0,107	6,192	10,7±0,1

### Thorium-Uran-Datierungen SPA 127 TIMS Heidelberg

Lab.Nr.	Bezeich.	dU (‰)	Fehler (absol.)	238U (µg/g)	Fehler (absol.)	232Th (ng/g)	Fehler (absol.)	230Th (pg/g)	Fehler (absol.)	Alter(korr.) (ka)	Fehler (ka)	Alter(unkorr.) (ka)	Tiefe (cm)
3185	SPA127(0,5)	27,0	1,6	5,376	0,005	n.d.		2,237	0,074	2,737	0,090	2,737	0,5±0,1
5044	SPA127(1,7)	18,4	1,6	6,013	0,006	0,231	0,003	3,617	0,098	4,013	0,106	4,014	1,7±0,1
5045	SPA127(3,65)	11,3	1,4	5,129	0,005	0,202	0,002	3,376	0,074	4,429	0,100	4,430	3,6±0,1
3214	SPA127(4,5)	8,2	2,1	6,297	0,006	0,329	0,006	4,431	0,177	4,757	0,198	4,759	4,5±0,1
5046	SPA127(5,1)	4,3	1,7	6,749	0,007	0,116	0,001	5,124	0,102	5,164	0,106	5,165	5,1±0,1
3186	SPA127(6,0)	-5,5	1,4	7,652	0,008	0,106	0,000	6,558	0,043	5,906	0,041	5,907	6,0±0,1
3215	SPA127(8,5)	-4,3	1,6	9,467	0,009	0,328	0,001	9,308	0,082	6,795	0,063	6,796	8,5±0,1
3187	SPA127(11,0)	3,2	1,4	13,980	0,014	0,135	0,001	15,723	0,157	7,749	0,082	7,749	11,0±0,1
3216	SPA127(12,5)	1,6	1,4	25,236	0,028	0,372	0,002	29,315	0,185	8,026	0,055	8,026	12,5±0,1
3188	SPA127(14,5)	-7,2	1,4	34,374	0,034	0,391	0,003	41,579	0,457	8,449	0,101	8,449	14,5±0,1



### Thorium-Uran-Datierungen SPA 70 TIMS Heidelberg

Lab.Nr.	Bezeich.	dU (‰)	Fehler (abso.)	238U (µg/g)	Fehler (abso.)	232Th (ng/g)	Fehler (abso.)	230Th (µg/g)	Fehler (abso.)	Alter(korr.) (ka)	Fehler (ka)	Alter(unkorr.) (ka)	Tiefe (cm)
2118	SPA 70(0,5)	32,7	6,7	5,524	0,016	6,143	0,055	1,962	0,073	2,289	0,089	2,320	0,64±0,2
2281	SPA 70(3,0)	30,7	2,8	7,550	0,010	8,465	0,028	3,628	0,040	3,124	0,037	3,156	3,2±0,2
2681	SPA 70(4,0)	33,4	2,5	6,080	0,007	3,893	0,020	3,409	0,085	3,664	0,090	3,682	3,9±0,1
5043	SPA70(4,6)	24,0	1,6	5,721	0,006	2,876	0,120	3,771	0,068	4,367	0,083	4,381	4,6±0,2
2282	SPA 70(5,0)	26,7	4,6	4,705	0,008	<0,1		3,303	0,056	4,662	0,084	4,662	5,0±0,2
4657	SPA70(5,3)	19,5	1,8	4,720	0,005	0,592	0,003	2,929	0,032	4,134	0,048	4,138	5,4±0,2
4658	SPA70(5,95)	20,9	1,5	6,494	0,006	1,489	0,004	4,434	0,027	4,549	0,030	4,556	6,14±0,2
4659	SPA70(6,45)	14,7	1,7	7,353	0,007	0,821	0,005	5,064	0,066	4,621	0,063	4,624	6,54±0,2
2119	SPA 70(7,0)	19,5	2,7	6,747	0,013	2,752	0,015	5,143	0,077	5,094	0,079	5,106	7,34±0,2
2405	SPA 70(8,6)	21,3	2,7	11,390	0,016	1,634	0,006	10,097	0,095	5,946	0,061	5,950	8,58±0,1
2283	SPA 70(9,0)	20,0	3,6	10,174	0,019	1,903	0,015	9,561	0,201	6,320	0,142	6,325	9,0±0,2
2366	SPA 70(11,6)	13,5	1,5	16,604	0,017	1,646	0,004	15,339	0,106	6,254	0,046	6,257	11,6±0,1
2120	SPA 70(14,0)	10,7	2,3	23,348	0,035	7,345	0,018	24,319	0,141	7,092	0,046	7,101	14,0±0,2
2406	SPA 70(14,4)	4,4	1,8	20,065	0,020	29,865	0,066	22,917	0,119	7,820	0,045	7,863	14,4±0,1
2122	SPA 70(15,0)	15,8	5,7	21,367	0,068	11,258	0,073	22,047	0,309	6,981	0,111	6,996	15,0±0,2
2682	SPA 70(16,0)	5,9	1,6	28,758	0,029	16,051	0,042	32,474	0,146	7,743	0,039	7,759	16,0±0,1
2285	SPA 70(17,3)	8,2	4,7	40,861	0,118	5,005	0,023	49,117	0,344	8,256	0,076	8,259	17,3±0,2
2683	SPA 70(18,0)	6,2	2,2	33,582	0,057	9,443	0,027	41,669	0,329	8,546	0,072	8,554	18,0±0,1
2684	SPA 70(18,5)	3,0	1,4	28,646	0,029	35,410	0,113	36,661	0,231	8,828	0,058	8,864	18,5±0,1
2121	SPA 70(19,5)	-4,1	2,6	45,767	0,092	19,282	0,058	64,687	0,246	9,894	0,052	9,906	19,5±0,2
2286	SPA 70(21,0)	59,6	3,9	56,764	0,136	8,124	0,066	403,068	3,829	57,188	0,784	57,191	21,0±0,1

## Thorium-Uran-Datierungen SPA 133 TIMS Heidelberg

Lab.Nr.	Bezeich.	dU (‰)	Fehler (absol.)	238U (µg/g)	Fehler (absol.)	232Th (ng/g)	230Th (pg/g)	Fehler (absol.)	Alter(korr.) (ka)	Fehler (ka)	Alter(unkorr.) (ka)	Tiefe (mm)
4560	SPA133(3,5)	-3,1	1,6	46,442	0,046	n.d.	65,870	0,415	9,932	0,070	9,932	3,5±0,1
3846.2	SPA133(6,5)	-5,5	1,8	65,894	0,066	n.d.	93,689	0,515	9,983	0,061	9,983	6,5±0,1
4561	SPA133(9,0)	-3,4	1,6	72,782	0,073	n.d.	105,291	0,526	10,143	0,058	10,143	9,0±0,1
4404	SPA133(12,5)	-5,6	1,4	70,884	0,071	n.d.	103,371	0,930	10,253	0,098	10,253	12,5±0,1
4462	SPA133(21,5)	-6,7	1,4	97,441	0,097	n.d.	142,150	1,194	10,268	0,092	10,268	21,5±0,1
4463	SPA133(32,0)	-11,6	1,4	109,039	0,109	n.d.	159,785	1,214	10,371	0,085	10,371	32,0±0,1
4464	SPA133(43,0)	-7,8	1,4	102,844	0,103	n.d.	153,779	0,877	10,550	0,066	10,550	43,0±0,1
4465	SPA133(53,0)	-6,1	1,4	93,755	0,094	n.d.	142,211	1,109	10,691	0,089	10,691	53,0±0,1
4466	SPA133(60,0)	-5,0	1,4	90,203	0,090	n.d.	138,595	0,998	10,823	0,085	10,823	60,0±0,1
3847	SPA133(66,5)	-2,9	1,4	68,673	0,069	n.d.	105,633	0,454	10,811	0,053	10,811	66,5±0,1
4611	SPA133(69,0)	-1,8	1,5	55,821	0,056	n.d.	85,679	0,565	10,774	0,076	10,774	69,0±0,1

### Thorium-Uran-Datierungen OBI 12 TIMS Heidelberg

Lab.Nr.	Bezeich.	dU (‰)	Fehler (absol.)	238U (µg/g)	Fehler (absol.)	232Th (ng/g)	Fehler (absol.)	230Th (pg/g)	Fehler (absol.)	Alter(korr.) (ka)	Fehler (ka)	Alter(unkorr.) (ka)	Tiefe (cm)
1585	OBI12(1.0)	219,1	8,8	0,100	0,000	0,447	0,003	0,008	0,001	0,316	0,033	0,422	1,0±0,2
1586	OBI12(10.7)	268,0	35,1	0,102	0,001	0,750	0,006	0,067	0,005	3,359	0,249	3,525	10,7±0,2
4248	OBI12(12,2)	191,3	3,9	0,098	0,000	0,095	0,001	0,072	0,002	4,182	0,117	4,206	12,2±0,2
4971	OBI12(14,7)	182,3	5,2	0,131	0,000	0,244	0,035	0,103	0,004	4,506	0,137	4,551	14,7±0,2
1917	OBI12(15.5)	187,9	21,1	0,112	0,001	1,005	0,013	0,097	0,004	4,767	0,204	4,984	15,5±0,3
1561	OBI12(20,0)	185,1	9,3	0,117	0,000	1,162	0,017	0,106	0,005	4,975	0,221	5,215	20,0±0,2
2643	OBI12(22,5)	159,3	4,9	0,120	0,000	0,211	0,002	0,124	0,003	6,099	0,179	6,143	22,5±0,2
4251	OBI12(23,6)	162,1	4,5	0,119	0,000	0,341	0,004	0,129	0,006	6,327	0,281	6,397	23,6±0,2
1918	OBI12(25.5)	155,3	5,1	0,125	0,000	0,187	0,001	0,136	0,004	6,466	0,186	6,503	25,5±0,3
4348	OBI12(27,2)	151,2	4,2	0,129	0,000	0,077	0,001	0,161	0,005	7,464	0,225	7,479	27,2±0,2
2577	OBI12(28,0)	237,3	16,5	0,133	0,000	0,448	0,004	0,185	0,008	7,671	0,362	7,749	28,0±0,3
1562	OBI12(31.5)	164,2	7,0	0,132	0,000	0,099	0,001	0,184	0,005	8,281	0,247	8,300	31,5±0,2

## Thorium-Uran-Datierungen OBI 12 MC-ICPMS Bristol Isotope Group

Sample ID	Sample	Distance from top [cm]	$^{238}\text{U}$ (ng/g)	$\pm$	$^{232}\text{Th}$ (ng/g)	$\pm$	Measured ratios				Uncorrected results					
							$(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio	$\pm$	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio	$\pm$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ activity ratio	$\pm$	age (ka)	$\pm$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{meas}}$ activity ratio	$\pm$
CF-26	OBI-4,3	4,3	67,69	0,23	0,05048	0,00050	2,440E-04	2,464E-06	1,335E-02	1,925E-04	1,203E+00	2,067E-03	1,209	0,018	1,2036	0,0021
CF-27	OBI-5,6	5,6	70,84	0,21	0,04986	0,00051	2,303E-04	2,446E-06	1,836E-02	2,157E-04	1,200E+00	1,901E-03	1,683	0,020	1,2008	0,0019
DS46	OBI-7,5	7,5	93,32	0,47	0,03206	0,00030	1,124E-04	9,829E-07	2,222E-02	2,593E-04	1,202E+00	3,193E-03	2,037	0,025	1,2031	0,0032
DS47	OBI-9	9,0	99,41	0,49	0,12154	0,00094	4,000E-04	2,837E-06	3,226E-02	3,167E-04	1,188E+00	2,480E-03	3,005	0,031	1,1895	0,0025
							Corrected ratios				Corrected results					
							$(^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio	$\pm$	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ activity ratio	$\pm$	$r$		age (ka)	$\pm$	$(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{corr}}$ activity ratio	$\pm$
CF-26	OBI-4,3	4,3	67,69	0,23	0,05048	0,00050	0,013055022	0,000215321	1,202973085	0,002067566	-0,004289612	1,191	0,020	1,2037	0,0021	
CF-27	OBI-5,6	5,6	70,84	0,21	0,04986	0,00051	0,018175513	0,000234008	1,19984126	0,001901621	-0,003743293	1,666	0,022	1,2008	0,0019	
DS46	OBI-7,5	7,5	93,32	0,47	0,03206	0,00030	0,022135549	0,00026305	1,201990391	0,003193759	-0,000475617	2,029	0,025	1,2032	0,0032	
DS47	OBI-9	9,0	99,41	0,49	0,12154	0,00094	0,031954963	0,000352698	1,18792002	0,002480686	-0,005328154	2,976	0,034	1,1895	0,0025	

DANKE!

Mein erster und größter Dank gilt meinem Doktorvater, Prof. Dr. Augusto Mangini. Er hat mich eingeführt in die Welt der Klimaforschung und mir die Chance gegeben, in seiner Gruppe an diesem spannenden Thema zu arbeiten. Dass er mir ausgerechnet "Spannagel" anvertraut hat, empfinde ich als riesigen Glücksfall! Augusto Manginis Tür steht immer offen und er nimmt regen Anteil am fachlichen und persönlichen Leben seiner Mitarbeiter. Ich habe unglaublich viel gelernt durch seinen Überblick über unsere Disziplin und bewundere seine Kreativität und seinen "richtigen Riecher" beim Ausmachen von neuen Denkansätzen und Themenfeldern! Sehr dankbar bin ich darüber hinaus dafür, dass ich neben den rein wissenschaftlichen Aufgaben das eigentlich nicht vorhandene "Amt der Pressesprecherin" übernehmen durfte! Ruperto Carola und ZDF Terra X sind nur einige Felder, auf denen ich mich austoben durfte.

Ohne Prof. Dr. Christoph Spötl von der Universität Innsbruck hätte es diese Arbeit nicht geben können. Er hat alle Stalagmiten aus den Höhlen entnommen und für unsere gemeinsamen Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Außerdem wurden in seinem Labor durch seine Technikerin Manuela Wimmer die stabilen Isotope gemessen. Mit großem Sachverstand und Engagement hat er sich eingebracht und mir dennoch viel Freiheit gelassen bei der Erstellung der COMNISPA-Kurven. Herzlichen Dank dafür!

Ebenfalls großen Dank möchte ich meinem Zweitgutachter, Prof. Dr. Olaf Bubbenzer aussprechen. Er hat sich bereiterklärt, die Arbeit zu lesen und zu bewerten und großes Interesse gezeigt für meine Ergebnisse. Der Gedankenaustausch mit ihm hat mich inspiriert und mir im Endspurt wichtige Ideen gegeben.

In dieser Arbeit geht es um COMNISPA. Daher möchte ich meine Mitstreiter bei der Erstellung der Records würdigen. Denis Scholz und Christian Mühlringhaus waren das Dreamteam von COMNISPA 2006. Schade nur, dass dieses Video nicht mehr existiert... Nach der Stab-Übergabe durch Christian hat Jens Fohlmeister bei der Erstellung von COMNISPA2 unglaublich viel Arbeit und Grips investiert. Vielen Dank Euch allen!

Was wären Stalagmiten-Daten ohne Altersmessungen? Bei René Eichstädter möchte ich mich ganz herzlich für die brillanten TIMS-Messungen und das Einführen in die Laborarbeit bedanken! Von meinem ersten Tag als Hiwi an habe ich mich wohl gefühlt im ersten Stock und mir mit René die Dauerkarte der ersten Erstliga-Saison von Hoffenheim geteilt. Größere Verbundenheit kann es kaum geben! Danke auch an Dirk Hoffmann, Denis Scholz und Claudia Fensterer für die Aufbereitung und Messung der Obir-Proben in Bristol!

Unsere Arbeitsgruppe ist ein Traum! Alex, Andrea, Anne, Caro, Chris, Christian, Claudi, Daniel, Daniela, Denis, Jens, Jörg, Karoline, Mario, Michi, René, Sophie, Ihr seid mehr als Kollegen, Ihr seid echte Freunde! Danke für die wunderbare Atmosphäre, die vielen tollen Gespräche und das gemeinsame Gehen durch Hochs und Tiefs!

Bei der Heidelberger Akademie der Wissenschaften und der DFG bedanke ich mich für die Förderung meiner Forschungen!

Widmen möchte ich diese Arbeit meinem Vater!

Heidelberg, 6. Mai 2010

Erklärungen gemäß §8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

a) Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

b) Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 6. Mai 2010