

**Rekonstruktion paläoklimatischer Extremereignisse in der
Region Franken anhand von Speläothemen in Kombination
mit historischen Stadtarchiven**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (Dr. rer. nat.)

von der KIT Fakultät für

Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Philipp Holz

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2022

Referent: Prof. Dr. Thomas Neumann

Korreferent: Prof. Dr. Denis Scholz

Beraterin: Dr. Elisabeth Eiche

Karlsruhe (2023)



Dieses Dokument steht unter der Creative Commons Namensnennung - Nicht-kommerziell - Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.de>

Danksagung und Finanzierung

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Thomas Neumann, der für diese Arbeit als Hauptprüfer fungiert, und der mir durch diese Promotion die Möglichkeit gab, mein bisher erlangtes Wissen im Forschungsbereich der Karstlandschaften und Höhlensedimente weiter zu vertiefen.

Prof. Dr. Denis Scholz gilt mein Dank für die Bereitschaft, für diese Arbeit als Zweitprüfer zur Verfügung zu stehen.

Zu besonderem Dank bin ich meiner Betreuerin Frau Dr. Elisabeth Eiche verpflichtet, die mich über meine gesamte Promotionslaufbahn immer tatkräftig unterstützt hat, und die in fachlichen und organisatorischen Dingen immer ein wichtiger Ansprechpartner für mich war.

Weiterhin geht mein Dank an die Mitglieder meiner Prüfungskommission Prof. Dr. Thomas Neumann, Prof. Dr. Denis Scholz, Prof. Dr. Jochen Kolb, Prof. Dr. Nico Goldscheider, Prof. Dr. Stefan Norra, Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. mult. Franz Nestmann, Prof. Dr. Philipp Blum sowie Prof. Dr. Norbert Frank.

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Jochen Kolb, der sich stets für die kontinuierliche Finanzierung meiner Dissertation eingesetzt hat, und der als Vorsitzender der Promotionskommission fungiert.

Danke sagen möchte ich auch Ralf Wachter, Dr. Arno Nothstein und Dr. Tobias Kluge, die mir während meiner Promotion bei fachlichen und technischen Fragestellungen und Problemen immer eine große Hilfe waren und mich in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

Ein ganz besonderes Dankeschön geht an die Mitglieder der Forschungsgruppe Höhle und Karst Franken e.V., Dieter und Annette Preu, Michael Conrad und Ingrid und Peter Heubes, ohne deren unermüdlichen Einsatz bei der Probenahme der Tropf- und Niederschlagswässer und dem Lösen von technischen Problemen ein Monitoring-Programm in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Zu Dank bin ich auch Dr. Maximilian Schuh und M.Sc. Gabriel Meyer verpflichtet, die das Staats- und Stadtarchiv in Nürnberg untersucht haben und immer offen für interdisziplinäre Diskussionen waren.

Bei Claudia Mößner, Gesine Preuß, Chantalle Kotschenreuther, Beate Oetzel und Kristian Nikoloski bedanke ich mich für die Durchführung der Labormessungen, die Unterstützung im Rahmen der analytischen Messungen sowie bei der Präparation des Speläothems.

Thomas Ludwig, Prof. Dr. Axel K. Schmitt und Prof. Dr. Mario Trieloff gilt mein Dank für die Durchführung der SIMS-Messungen, der Hilfe bei der Datenauswertung und die konstruktiven Diskussionen.

Dr. Klaus Peter Jochum und Ulrike Weis danke ich für die Anleitung im Rahmen der LA-ICP-MS-Messung und der anschließenden Datenauswertung.

Darüber hinaus geht mein Dank an Ronny Friedrich, René Eichstädter und Prof. Dr. Norbert Frank für die Durchführung der ^{14}C - und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen.

Prof. Dr. Detlef Richter danke ich für die Unterstützung bei der Auswahl der Tropfstellen in der Zoolithen- und Kleinen Teufelshöhle und die Bereitstellung der alten Monitoring-Daten.

Bei Dr. Dana F. C. und Dr. Sylvia Riechelmann bedanke ich mich für die Unterstützung im Rahmen des Monitoring-Programms, die Bereitstellung von alten Messdaten und die fachlichen Diskussionen.

Danke sagen möchte ich B.Sc. Janine Schmid, M.Sc. Nadja Werling, M.Sc. Qasid Ahmad und M.Sc. Fabian Duske für die Durchführung wichtiger Probenahmen und Analysen im Rahmen ihrer Studien- und Abschlussarbeiten.

Bei M.Sc. Klemens Slunitschek bedanke ich mich für die Unterstützung bei mehreren Probenahmen im Feld und die Auswertung wichtiger Hochwasserdaten im Rahmen meiner Promotion.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen weiteren Kolleginnen und Kollegen am AGW Dr. Andreas Holbach, Dr. Nicolas Börsig, Dr. Thomas Andrew, Dr. Flavia Digiaco, Dr. Anna Ender, M.Sc. Magnus Schneider, M.Sc. Dominik Richter, Andrea Friedrich und Victoria Weist für die großartigen Diskussionen und die unvergessliche Zeit.

Letztendlich geht ein herzliches Dankeschön an meine Eltern, die mich während meiner Promotion immer und überall unterstützt haben.

Finanziert wurde diese Dissertation durch:

- ein einjähriges Stipendium durch die Graduiertenschule für Klima und Umwelt (GRACE) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT),
- ein fünfmonatiges Abschlussstipendium durch GRACE,
- das Verbundprojekt KaWaTech Solutions (FKZ: 02WCL 1415) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF),
- das HEiKA-Projekt CheckExtrema, einer strategischen Partnerschaft des Karlsruher Instituts für Technologie und der Universität Heidelberg sowie
- das ReFoPlan-Vorhaben Entwicklung von Rückbau- und Recyclingstandards für Rotorblätter (FKZ 3720 31 301 0 // AZ 32113 / 3) des Umweltbundesamts (UBA).

Kurzfassung

Ziel des Projekts CheckExtrema ist, Anzeichen auf Überflutungsereignisse in der Region Franken anhand von historischen und geologischen Informationen zu erkennen, und vergangene Überschwemmungsereignisse mithilfe geeigneter historischer und geologischer Archive in einem gemeinsamen Überschneidungszeitraum zu identifizieren.

Als geologisches Archiv wurde Stalagmit KTH-2 (Kleine Teufelhöhle, Fränkische Schweiz) mittels ^{14}C - und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode datiert und hochaufgelöst auf die stabilen Isotopenverhältnisse von Sauerstoff ($\delta^{18}\text{O}$) und Kohlenstoff ($\delta^{13}\text{C}$) sowie die spezifischen Spurenelementmuster von Mg, P etc. analysiert. Parallel dazu wurde das Staats- und Stadtarchiv Nürnberg im Zeitraum 1400 bis 1800 n. Chr. auf Informationen über Überschwemmungsereignisse durchsucht.

Um die Datenauflösung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im Überschneidungszeitraum zu erhöhen, wurde zusätzlich zu der konventionellen $\delta^{18}\text{O}$ -Messmethode (Micromill + IR-MS; 90 μm) eine mit 7 und 15 μm höchstaufgelöste Isotopenanalyse mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) durchgeführt.

Für eine zuverlässigere Interpretation der Klimaproxies wurde in der Kleinen Teufelhöhle (KTH) und der benachbarten Zoolithenhöhle (ZooH) im Zeitraum 2016-2019 ein Monitoring-Programm durchgeführt, bei dem die Parameter der Höhlenatmosphären und die Tropfraten an fünf Tropfstellen hochaufgelöst aufgezeichnet, Tropf- und Niederschlagswässer mit ein- bis vierwöchiger Auflösung hochaufgelöst beprobt und frische Calcit-Präzipitate entnommen wurden.

Die Temperaturen innerhalb der Höhlen spiegeln die Oberflächentemperaturen mit Abweichungen $< 1\text{ }^\circ\text{C}$ sehr gut wider. Bei hohen rel. Feuchtigkeiten von $\approx 100\%$ können evaporative Prozesse weitestgehend ausgeschlossen werden. Geringere (höhere) CO_2 -Gehalte über die Wintermonate (Sommermonate) deuten auf gut bewetternete Höhlen hin. Die fünf Tropfstellen zeigen eine breite Tropfratencharakteristik mit schnellen (langsamen) Tropfraten und schneller (fehlender) Reaktion auf Infiltrationsereignisse.

Die Auflösung des Frankendolomits läuft weitestgehend kongruent ab. Die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser werden über variierende PCP-Raten und variierende Karstwasserverfügbarkeiten gesteuert. Temporär erhöhte Gehalte von Na, K, Al, Fe, Zn und P werden mit einer erhöhten Silikatverwitterungsrate und der Anwesenheit von Kolloiden im Tropfwasser begründet. HCO_3^- ist das dominierende Anion im Tropfwasser. Ein $\text{SI}_{\text{Calcit}} > 0$ zeigt eine konstante Übersättigung der Karstwässer an. An fast allen Tropfstellen findet ganzjährig Calcitpräzipitation statt.

Das $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Niederschlags zeigt eine Temperaturabhängigkeit von $0,22 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$. Aufgrund der geringeren Infiltration im Sommer spiegeln die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Tropfwasser vor allem das leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Winterniederschlags wider. Im Hinblick auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte fällt das Calcitmaterial zum Großteil im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser aus. Die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung beläuft sich auf $-0,39 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Calcitmaterials fallen vereinzelt im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers aus. Schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deuten auf eine erhöhte CO_2 -Entgasung oder Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse hin.

Stalagmit KTH-2 ist bis 2004 n. Chr. gewachsen. Rezentos Wachstum wurde dabei über die Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks festgestellt. Im Zeitraum 1000-2004 n. Chr. weist Stal-KTH-2 Wachstumsraten von 21 und 7 $\mu\text{m/a}$ auf, was einer jährlichen Auflösung der $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Analyse entspricht. Zwei direkt nebeneinander gelegte $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Messlinien zeigen untereinander eine hohe Übereinstimmung von $r_p = 0,59$ ($p < 0,001$, $n = 963$, $r_{sp} = 0,60$). Im Vergleich zu dem IR-MS-Datensatz zeigen die beiden SIMS-Datensätze einen gleichmäßigen Offset von ca. 1,2 ‰, der mit dem Matrixeffekt zwischen dem kristallinen Marmor-Standard und dem Calcitmaterial begründet wird. Die normalisierten gemittelten $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten stimmen bei einer Angleichung der SIMS- an die IR-MS-Auflösung mit einem r_p von 0,62 ($p < 0,001$, $n = 84$, $r_{sp} = 0,60$) gut mit dem IR-MS-Datensatz überein.

Kalte und trockene Winterverhältnisse zur Zeit der Kleinen Eiszeit (LIA, 1450-1800 n. Chr.) resultierten aufgrund eines verringerten Einflusses des leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Winterniederschlags in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Stal-KTH-2. Ein Rückgang der Vegetation und der mikrobiellen Aktivität hatten schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und höhere P-Gehalte und das Auftreten von PCP erhöhte Mg/Ca-Verhältnisse zur Folge.

Über den 30-jährigen gleitenden Häufigkeitsverlauf in einer Hochwasser-Chronologie für Nürnberg aus dem historischen Archiv werden im Zeitraum 1300-2000 n. Chr. sechs Hochwasser-/Kälteperioden identifiziert. Dass diese auch im Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 erkannt werden, lässt darauf schließen, dass in diesen Zeiträumen aufgrund kalter (und trockener) Winterverhältnisse Hochwässer durch Eisstau häufig auftreten konnten und dadurch gleichzeitig schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 gespeichert wurden. Zeitgleich zu den Hochwasser-/Kälteperioden werden NAO-Bedingungen und eine verringerte Sonneneinstrahlung beobachtet. Kurzzeitig schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse konnten mit bekannten Vulkanausbrüchen in Verbindung gebracht werden.

Ein Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse hin zu schwereren Werten im jüngsten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 kann mit der Erschließung der Großen Teufelshöhle und der dadurch verursachten stärkeren Höhlenventilation begründet werden. Die Ablagerung von Detritusmaterial auf der Tropfsteinoberfläche resultierte in einem Anstieg der Spurenelementkonzentrationen.

Abstract

The aim of the CheckExtrema project is to understand signs of flooding events in the Franconian region using historical and geological information, and to identify past flooding events with the help of suitable historical and geological archives in an overlap period.

As a geological archive, stalagmite KTH-2 (Kleine Teufels Cave, Franconian Switzerland) was dated using the ^{14}C - and $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -method and was analyzed with high resolution for stable isotopes of oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$) as well as specific trace element patterns of Mg, P etc. At the same time, Nuremberg State and City archives were analysed for information on flooding events in the period from about 1400 to 1800 AD.

To improve the data resolution of the $\delta^{18}\text{O}$ ratios in the overlap period, an isotope analysis of 7 and 15 μm was carried out in addition to the conventional $\delta^{18}\text{O}$ method (Micromill + IR-MS; 90 μm) using secondary ion mass spectrometry (SIMS).

For a reliable interpretation of the climate proxies, a monitoring program was carried out in the Kleine Teufels Cave (KTC) and the neighboring Zoolithen Cave (ZooC) in 2016-2019, in which the parameters of the cave atmosphere and the drip rate at five drip sites were recorded with high resolution. Drip and precipitation waters were sampled with high resolution in intervals of one to four weeks and fresh calcite precipitates were collected.

With deviations of $< 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatures inside the caves match the surface temperatures very well. At a high rel. humidity of $\approx 100\%$, evaporative processes can be mostly ruled out. Lower (higher) CO_2 levels over the winter months (summer months) indicate well-ventilated caves. The five drip sites show broad drip characteristics with fast (slow) drip rates and fast (missing) reactions to infiltration events.

Dissolution of the Frankendolomit ist largely congruent. Mg/Ca and Sr/Ca ratios in the drip water are controlled by varying PCP rates and varying karst water availability. Temporary increased concentrations of Na, K, Al, Fe, Zn and P are caused by an increased silicate weathering rate and the presence of colloids in the drip water. A $\text{SI}_{\text{Calcite}} > 0$ indicates constant oversaturation of the karst waters. Calcite precipitation takes place all year round at almost all drip sites.

The $\delta^{18}\text{O}$ precipitation input signal shows a temperature dependence of $0.22\text{ }‰/^{\circ}\text{C}$. Due to low infiltration rates in summer, the $\delta^{18}\text{O}$ values of the drip water mainly reflect the lighter $\delta^{18}\text{O}$ input signal of the winter precipitation. For $\delta^{18}\text{O}$, most of the calcite material precipitates in isotopic equilibrium with the drip water. The temperature dependence of the fractionation is $-0.39\text{ }‰/^{\circ}\text{C}$. For

$\delta^{13}\text{C}$, the calcite material occasionally precipitates in isotopic equilibrium with the DIC of the drip water. Heavier $\delta^{13}\text{C}$ values indicate enhanced CO_2 degassing or disequilibrium or kinetic fractionation processes.

Stal-KTH-2 grew until 2004 AD. Recent growth was detected by identifying the ^{14}C bomb peak. In the period 1000-2004 AD, Stal-KTH-2 shows a growth rate of 21 and 7 $\mu\text{m}/\text{a}$, which corresponds to annual resolution of the $\delta^{18}\text{O}$ SIMS analysis. Two $\delta^{18}\text{O}$ SIMS measurement lines show a high level of agreement with an r_p of 0.59 ($p < 0.001$, $n = 963$, $r_{sp} = 0.60$). Compared to the IR-MS data set, the two SIMS data sets show a consistent offset of about 1.2 ‰, which is due to the matrix effect between the crystalline marble standard and the calcite material. The normalized, averaged $\delta^{18}\text{O}$ SIMS data (matched to the IR-MS resolution) correspond with the IR-MS data with a r_p of 0.62 ($p < 0.001$, $n = 84$, $r_{sp} = 0.60$).

Due to the reduced influence of the lighter $\delta^{18}\text{O}$ winter precipitation, cold and dry winter conditions during the Little Ice Age (LIA, 1450-1800 AD) resulted in heavier $\delta^{18}\text{O}$ values in Stal-KTH-2. A decline in vegetation and a reduced microbial activity resulted in heavier $\delta^{13}\text{C}$ values and higher P concentrations and the occurrence of PCP resulted in increased Mg/Ca ratios.

With a 30-year sliding frequency profile in a flood chronology for Nuremberg from the historical archive, six flood/cold periods were identified in the period 1300-2000 AD. The fact that these periods can also be recognized in the $\delta^{18}\text{O}$ ratios in Stal-KTH-2 suggests that during these periods cold (and dry) winter conditions resulted in many floods due to ice jam as well as in heavier $\delta^{18}\text{O}$ ratios in the speleothem. At the same time, periods with NAO⁻-conditions and reduced solar radiation are observed. Short-term heavier $\delta^{18}\text{O}$ ratios can be associated with known volcanic eruptions.

An increase of the $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ ratios towards heavier values in the most recent growth zone of Stal-KTH-2 can be explained by the opening of the Große Teufels Cave and the resulting increased cave ventilation. The deposit of debris on the stalagmite surface resulted in increased trace element concentrations.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung und Finanzierung	I
Kurzfassung.....	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	VI
1 Einleitung	1
1.1 Eigenschaften und Auswirkungen von Hochwasserereignissen: Hochwasserschutz als Motivation.....	1
1.2 Gegenüberstellung verschiedener Archivtypen als mögliche Erweiterung instrumenteller Datensätze (und historischer Archive).....	4
1.3 Speläotheme als ideale Paläoklima-Archive für die Erweiterung historischer Überlieferungen	8
1.4 Vorstellung des Forschungsprojekts CheckExtrema und der Arbeiten bezüglich des geologischen Archivs.....	10
2 Theoretische Grundlagen	15
2.1 Kalklösung und -ausfällung im Karstaquifer: So entstehen Speläotheme	15
2.1.1 Eigenschaften und Aufbau von Karstaquiferen.....	15
2.1.2 Lösungsprozesse im Kalkstein	16
2.1.3 Bildung und Verkarstung von Dolomitgestein.....	20
2.1.4 Bildung von Speläothemen aus übersättigten Wässern	21
2.1.5 Lamination in Speläothemen.....	22
2.2 Spezifische Spurenelementmuster als Klima-Indikatoren im Tropfwasser und gespeichert in Speläothemen	26
2.2.1 Herkunftsregion: Oberer Epikarst und Bodenzone	26
2.2.2 Mobilisierung und Transport der SE in gelöster, kolloidal und partikulärer Form.....	31
2.2.3 Variationen von SE in Speläothemen und die daran beteiligten Prozesse	33

2.2.4	Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse als Paläohydrologie-Proxies.....	36
2.2.5	Organik- und Detritus-reiche Schichten als Anzeiger erhöhter Infiltration	39
2.3	Input-Signale der stabilen Wasser- und Kohlenstoffisotope, Signalübertragung im Karstaquifer und -speicherung im Speläothem sowie Verwendung der stabilen Isotopenverläufe als Klimaproxies	40
2.3.1	Grundlagen der Geochemie stabiler Isotope	40
2.3.2	δD - & $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen des Wasserkreislaufs und δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auftretender Niederschläge als isotopische Input-Signale	44
2.3.3	$\delta^{13}\text{C}$ -Inputsignale an der Oberfläche, in der Bodenzone und dem Epikarst und die daran beteiligten Kohlenstoffreservoirs	50
2.3.4	Übertragung der δD -, $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale zur Höhle und dabei auftretende Modifikationen und Veränderungen.....	55
2.3.5	δD -, $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Tropfwassers und auftretende Fraktionierungsprozesse bei der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signalspeicherung im Speläothem .	57
2.4	Möglichkeiten der Altersbestimmung und die Erstellung von Altersmodellen.....	70
2.4.1	Grundlagen der Geochemie radioaktiver Isotope.....	70
2.4.2	Verwendung der Uran-Zerfallsreihen für die Altersbestimmung von Speläothemen mittels $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode.....	71
2.4.3	Verwendung natürlicher und anthropogener Radiokarbonkonzentrationen (^{14}C) der Atmosphäre für die Datierung von Speläothemen mittels ^{14}C -Methode	77
2.4.4	Bestimmung von Wachstumsphasen und -geschwindigkeiten von Speläothemen ...	83
2.5	Bestimmung der wichtigsten Parameter des Tropfwassers und der Höhlenatmosphäre im Rahmen von Monitoring-Programmen.....	84
2.5.1	Durchführung wichtiger Probenahmen und die hydrologische Reaktion von Tropfstellen auf infiltrierende Niederschläge	84
2.5.2	Variationen der Höhlentemperatur und dafür verantwortliche Prozesse.....	86
2.5.3	Entstehung von Ventilationsvorgängen und Einfluss einer Höhlenventilation auf die CO_2 -Konzentration der Höhlenatmosphäre	89

3	Untersuchungsgebiet und Untersuchungsobjekte	91
3.1	Geographische, klimatische und geologische Übersicht, Verkarstung und Hydro(geo)logie der Frankenalb sowie Böden und Vegetation.....	91
3.1.1	Geographischer Überblick über die Fränkische Alb und das Untersuchungsgebiet ...	91
3.1.2	Klima in Deutschland, auf der Frankenalb und im Untersuchungsgebiet	94
3.1.3	Geologischer, stratigraphischer und tektonischer Überblick über die Fränkische Alb	98
3.1.4	Verkarstung der Fränkischen Alb sowie hydro(geo)logische und speläologische Besonderheiten	106
3.1.5	Böden und Verwitterungsrückstände der Frankenalb und im Untersuchungsgebiet	111
3.1.6	Vegetation in der Frankenalb und im Untersuchungsgebiet	113
3.2	Zoolithenhöhle und Kleine Teufelhöhle: Forschungsgeschichte, Höhlenaufbau, bisherige Forschungsarbeiten sowie die Installation und Beschreibung der Probenahmestellen	114
3.2.1	Forschungsgeschichte und Höhlenaufbau	114
3.2.2	Frühere Forschungsarbeiten über Speläotheme und Monitoring-Programme	122
3.2.3	Auswahl der Messstellen, Installation des Monitoring-Equipments sowie die Beschreibung der Tropfstellen	126
3.3	Durchführung der Vordatierungen, die Entnahme von Stal-KTH-2 sowie die Präparation des Tropfsteins für nachfolgende Laboranalysen	133
3.3.1	Durchführung der Vordatierung(en) an potenziell passenden Speläothemen	133
3.3.2	Ergebnisse der Vordatierungen und die Auswahl passender Stalagmiten	135
3.3.3	Beschreibung von Stalagmit KTH-2 und von dessen Bildungsumgebung	136
3.3.4	Entnahme und Präparation von Stalagmit KTH-2.....	137
3.4	Exkurs 1: Dokumentation von Hochwasserereignissen in historischen Archiven, die Stadtgeschichte Nürnbergs und die vorhandene historische Daten-/Dokumentengrundlage	139
3.4.1	Dokumentation von Hochwasserereignissen in historischen Archiven	139
3.4.2	Die Stadtgeschichte Nürnbergs, die Dokumentation von Hochwasserereignissen sowie das Staats- und Stadtarchiv Nürnberg	141

4	Hochaufgelöstes Monitoring in zwei Höhlen der Fränkischen Schweiz als Grundlage für die Interpretation von Klimasignalen gespeichert in Speläothemen	143
4.1	Einführung.....	143
4.2	Materialien und Methoden.....	144
4.2.1	Monitoring der Parameter der Höhlenatmosphäre	144
4.2.2	Aufzeichnung von Tropfrate und Niederschlagsmenge sowie die Berechnung der Infiltration.....	148
4.2.3	Bestimmung der physikochemischen Wasserparameter und der Alkalinität.....	150
4.2.4	Beprobung von Tropf- und Niederschlagswässern für die Analyse der Wasserchemie	152
4.2.5	Beprobung von Niederschlags- und Tropfwässern für die Analyse stabiler Wasserisotope	154
4.2.6	Beprobung und Untersuchung ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) rezenter Calcit-Präzipitate.....	156
4.2.7	Beprobung und Untersuchung von Gesteinen, Böden und Vegetation.....	157
4.2.8	Statistische Methoden.....	160
4.3	Ergebnisse	161
4.3.1	Saisonale Variationen der Parameter der Höhlenatmosphäre	161
4.3.2	Variationen der Infiltration und der Tropfraten.....	174
4.3.3	Variationen der physikochemischen Parameter und der Alkalinität	184
4.3.4	Variation der Haupt- und Spurenelemente in den Tropf- und Niederschlagswässern sowie die Mg/Ca-, Sr/Ca- und Ba/Ca- Verhältnisse der Tropfwässer.....	190
4.3.5	Variation der stabilen Wasserisotope in den Niederschlag- und Tropfwässern	224
4.3.6	Der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der Tropfwässer und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie rezenter Calcit-Präzipitate	238
4.3.7	Die Beschreibung der Bodenprofile und die Geochemie, Mineralogie und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie der Gesteins-, Boden und Pflanzenproben	246
4.4	Diskussion	259
4.4.1	(Saisonale) Variationen der Parameter der Höhlenatmosphäre durch den Einfluss natürlicher und anthropogener Faktoren	259

4.4.2	Hydrologische Reaktion der Tropfstellen auf (saisonal) variierende Infiltrationshöhen und die vermutete Geschwindigkeit der Signalübertragung	274
4.4.3	(Saisonal) variierende Haupt- und Spurenelementmuster im Tropfwasser und die dafür verantwortlichen wasserchemischen und hydrologischen Prozesse	285
4.4.4	Inputsignale der $\delta^{18}\text{O}$ -, δD - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope, die Signalübertragung zur Tropfstelle und die Speicherung der Klimainformationen im Calcitmaterial	307
5	Hochaufgelöste Isotopenanalyse an einem langsam wachsenden Speläothem mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und der Vergleich mit konventionellen Methoden (Micromill + IR-MS)	325
5.1	Einführung	325
5.2	Materialien und Methoden	327
5.2.1	Entnahme des Probenpulvers mittels Micromill	327
5.2.2	Altersbestimmung mittels $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsmethode	330
5.2.3	$\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IR-MS) .	331
5.2.4	Hochaufgelöste $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse auf Grundlage der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	332
5.3	Ergebnisse	335
5.3.1	$^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsergebnisse und Altersmodell von Stalagmit KTH-2	335
5.3.2	Der Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum der letzten rund 1000 Jahre v.h. bei einer Auflösung von 90 μm (IR-MS) und die Qualität der IR-MS-Analyse	341
5.3.3	Der Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum der letzten rund 1000 Jahre v.h. bei einer Auflösung von 7 und 15 μm (SIMS) und die Qualität der SIMS-Analyse	344
5.4	Diskussion	355
5.4.1	Bewertung der Datierbarkeit von Stal-KTH-2 sowie der Qualität und Zuverlässigkeit des erstellten Altersmodells	355
5.4.2	Gegenüberstellung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Datensätze für eine Bewertung der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit von SIMS-(Wiederholungs)messungen	364
5.4.3	Gegenüberstellung der SIMS- und IR-MS-Datensätze zur Prüfung der Anwendbarkeit der SIMS-Analyse als hochaufgelöste Messalternative	375

6	Rekonstruktion paläoklimatischer Extremereignisse in der Region Franken anhand von Speläothemen in Kombination mit historischen Stadtarchiven	389
6.1	Einführung	389
6.2	Materialien und Methoden.....	390
6.2.1	Hochaufgelöste Spurenelementmessung mittels Laserablation und Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)	390
6.2.2	Exkurs 2a: Arbeiten und Untersuchungen am Staats- und Stadtarchiv Nürnberg....	391
6.3	Ergebnisse	392
6.3.1	Spezifische Spurenelementmuster und -verhältnisse in Stalagmit KTH-2 und die Qualität der LA-ICP-MS-Analyse	392
6.3.2	Exkurs 2b: Identifizierte Überflutungsereignisse in Nürnberg anhand historischer Überlieferungen	398
6.4	Diskussion	403
6.4.1	Identifikation des Zeitraums der Kleinen Eiszeit anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in Stal-KTH-2 und der Abgleich mit weiteren Klimaproxies als Multiproxy-Ansatz	403
6.4.2	Abgleich der im Tropfstein gespeicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse mit weiteren Speläo- und Klimadaten in/von Europa – Stal-KTH-2 als überregionales Klima-Archiv	414
6.4.3	Gegenüberstellung der geochemischen und historischen Informationen als finaler Schritt des CheckExtrema-Projekts zur Identifikation von Hochwasser-Ereignissen	417
6.4.4	Anthropogene Einflüsse auf die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und Spurenelementkonzentrationen im jüngsten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2...	427
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	435
7.1	Hochaufgelöstes Monitoring in zwei Höhlen der Fränkischen Schweiz als Grundlage für die Interpretation von Klimasignalen gespeichert in Speläothemen	435
7.2	Hochaufgelöste Isotopenanalyse an einem langsam wachsenden Speläothem mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und der Vergleich mit konventionellen Methoden (Micromill + IR-MS)	448
7.3	Rekonstruktion paläoklimatischer Extremereignisse in der Region Franken anhand von Speläothemen in Kombination mit historischen Stadtarchiven	454
8	Literaturverzeichnis	463

9	Anhang.....	499
----------	--------------------	------------

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Vergleich der verschiedenen Paläoflut-Archive hinsichtlich wichtiger Erfassungskriterien (in Anlehnung an WILHELM ET AL., 2018; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).	6
Abbildung 2.1: Übersicht über die Diffusionsprozesse und chemischen Reaktionen während der Auflösung von Calcit (in Anlehnung an DREYBRODT, 2012; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).	19
Abbildung 2.2: Ausbildung des Karstaquifers im Karbonatgestein, Einteilung des Karstaquifers in vadose & phreatische Zone und die an der Kalkauflösung & Bildung von Speläothemen beteiligten Prozesse im Auflösungs- und Ausfällungsbereich (vereinzelt in Anlehnung an FAIRCHILD ET AL., 2006A, Originalabbildung aus TOOTH, 2000; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).	25
Abbildung 2.3: Verschiedene Bodenbestandteile und die Einteilung in gelöste Stoffe, Kolloide und Partikel (in Anlehnung an LEAD & WILKINSON, 2006A, Originalabbildung aus LEAD & WILKINSON, 2006B; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).	31
Abbildung 2.4: Übersicht über die Transportarten von SE in Karstwässern, eingeteilt in Partikel, Kolloide und gelöste Stoffe (in Anlehnung an FAIRCHILD & TREBLE, 2009; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).	32
Abbildung 2.5: Veränderung des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals durch Rayleigh-Destillation (in Anlehnung an SHARP, 2007 und HOEFS, 2015, gestaltet nach HOEFS, 2015; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).	45
Abbildung 2.6: Entwicklung der δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Meerwassers und der durch Evaporation gebildeten Luftmassen durch eine Kombination aus Gleichgewichtsfractionierung und kinetischer Fraktionierung (vereinzelt in Anlehnung an MOOK, 2006, ergänzt nach SHARP, 2007; nachgebildet, abgeändert und erweitert mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).	49
Abbildung 2.7: Da der DIC des Tropfwassers den einzigen C-Speicher darstellt, werden die zwei C-Isotope mit der Präzipitationszeit τ auf das CaCO_3 und CO_2 aufgeteilt und die ^{13}C -Isotope zunehmend im DIC angereichert (Rayleigh-Destillation). Die sechs O-Isotope werden ebenfalls mit der Präzipitationszeit τ auf das CaCO_3 , CO_2 und H_2O verteilt. Gleichzeitig findet aber auch ein Austausch zwischen dem DIC und den O-Isotopen des Wasserreservoirs statt (Austauschzeit TH_2O), weshalb, je nachdem ob $\tau \ll \text{TH}_2\text{O}$, $\text{TH}_2\text{O} \ll \tau$ oder $\tau \leq \text{TH}_2\text{O}$ gilt, sich unterschiedliche Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des DIC ergeben (in Anlehnung an DREYBRODT, 2008; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).	62

Abbildung 2.8: Auswirkungen vermuteter Ungleichgewichts- und kinetischen Fraktionierungsprozesse auf die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte frischer Calcitproben (in Anlehnung an MICKLER ET AL., 2004; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).....	64
Abbildung 2.9: Unterschiedliche Verläufe von Regressionsgeraden je nach Auswirkung der Rayleigh-Destillation auf die C- und O-Isotopie (in Anlehnung an MICKLER ET AL., 2006; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).	65
Abbildung 2.10: Übersicht über die Reaktion der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte präzipitierter Calcitproben in Abhängigkeit von den aufgelisteten Parameter des Tropfwassers und der Höhlenatmosphäre. Pfeile nach oben verdeutlichen eine Reaktion hin zu isotopisch schwereren und Pfeile nach unten eine Reaktion hin zu isotopisch leichteren δ -Werten (in Anlehnung an DEININGER & SCHOLZ, 2019; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).	67
Abbildung 2.11: Übersicht über (1) die Entstehung des $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopensignals des Niederschlag und den Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und δD , (2) die Verdunstungs- und Vermischungsprozesse in der Bodenzone und im Epikarst sowie (3) die in der Höhle auftretenden Gleichgewichts-, Ungleichgewichts- und kinetischen Fraktionierungsprozesse, die dafür verantwortlichen Parameter des Tropfwassers/der Höhlenatmosphäre und die Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopensignals des präzipitierten Calcitmaterials (vereinzelt in Anlehnung an FAIRCHILD ET AL., 2006A, Originalabbildung aus TOOTH, 2000; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).	68
Abbildung 2.12: Übersicht über (1) die jeweiligen C-Reservoirs an der Erdoberfläche (und unter der Erde) und den Einfluss des Klimas auf die Verbreitung der jeweiligen Pflanzenspezies, die Vegetationsdichte und den Anteil des atmosphärischen CO_2 am isotopischen Signal, (2) die (klimatisch induzierten) Prozesse in der Bodenzone sowie der Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen Systemen, (3) die zusätzlichen CO_2 -Quellen im Epikarst und die Veränderungen des isotopischen Signals auf dem Weg zur Höhle sowie (4) die in der Höhle ablaufenden Fraktionierungs- und Austauschprozesse und die weitere Modifikation des $\delta^{13}\text{C}$ -Signals vor/während der Speicherung im Speläothem (vereinzelt in Anlehnung an FAIRCHILD ET AL., 2006A, Originalabbildung aus TOOTH, 2000; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).	69
Abbildung 2.13: Übersicht über den Verlauf der drei hier wichtigen Zerfallsreihen der Mutternuklide ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th . α -Zerfälle sind mit vertikalen, β -Zerfälle mit schrägen Pfeilen markiert, wobei hier nur die wichtigsten Zerfälle und die übrigen α - und β -Zerfälle als gestrichelte Linien gekennzeichnet sind. Die für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode relevanten radioaktiven Nuklide sind farblich markiert (in Anlehnung an HELLSTROM & PICKERING, 2015; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).	72

- Abbildung 2.14: Übersicht der am ^{14}C -Signal des DIC im Tropfwasser und des CaCO_3 beteiligten C-Reservoire (in Anlehnung an GENTY ET AL., 1998 und GENTY ET AL., 2001; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu). 81
- Abbildung 3.1: Drei herausgerodete Felsformationen als Beispiele für das charakteristische Landschaftsbild der Fränkischen Schweiz. Bildausschnitt A: Burg Hohenstein östlich von Erlangen (bereits Hersbrucker Schweiz; Aufnahme: D. Preu, FHKF), Bildausschnitt B: Felsformation in Tüchersfeld (nordöstlich von Gößweinstein), Bildausschnitt C: Pottensteiner Schloss in Pottenstein (Aufnahmen: Canon EOS 550D, Collage erstellt mit Inkscape 1.0). 92
- Abbildung 3.2: Geographische Übersichtsskizze mit (1) der Lage der Fränkischen Alb im Südosten der Bundesrepublik Deutschland, (2) der Position der Frankenalb, der Schwäbischen Alb sowie des Nördlinger Ries im Freistaat Bayern und den Grenzen der Fränkischen Schweiz im Norden der Fränkischen Alb sowie (3) die genaue Lokation der Zoolithenhöhle und der Kleine Teufelhöhle innerhalb der Fränkischen Schweiz bzw. der Nördlichen Frankenalb (Umriss der Frankenalb in Anlehnung an WURTH, 2002; Originalabbildung aus ZEISS, 1977; Zeichnung erstellt mit GOOGLE EARTH PRO, 2020 und Inkscape 1.0). 93
- Abbildung 3.3: Kombiniertes Klimadiagramm aus den Daten der meteorologischen Messstation Gößweinstein des DWD sowie der Stadt Bamberg. Dargestellt sind die Lufttemperatur und die Niederschlagsmenge der Monate Januar (J) bis Dezember (D) gemittelt über den Zeitraum 1914-2003 (bei DWD-Klimastation Gößweinstein ohne das Jahr 1945). Die meteorologischen Daten der Stadt Bamberg werden aus den Daten der DWD-Klimastation Bamberg-Sternwarte (1914-1948; Ende der Aufzeichnung: 1958; Höhe: 282 m über Normalnull (m ü. NN)) und den Daten der DWD-Klimastation Bamberg (1949-2003; zuverlässige Qualität der Daten ab 1949; Höhe: 240 m ü. NN) zusammengesetzt. Gößweinstein liegt direkt im Untersuchungsgebiet. Der ausgewählte Darstellungszeitraum repräsentiert gleichzeitig den Aufzeichnungszeitraum an der DWD-Station Gößweinstein (Datenaufzeichnungsende: Juni 2004). Ein Vergleich mit der DWD-Klimastation Bamberg wird herangezogen, da diese am nächsten zum Untersuchungsgebiet gelegen ist und hochaufgelöste, aktuelle Klimadatenätze bereitstellt, weshalb diese Daten die Grundlage des Monitoring-Programms bilden (Quelle: Climate Data Center (cdc) des Deutschen Wetterdienstes: dwd.de/cdc, 2020; dargestellt mit Origin Pro; die dazugehörigen Daten sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden). 96
- Abbildung 3.4: Übersichtskarte über die geologischen Verhältnisse im Bereich der Fränkischen Alb und deren Umgebung (Teilausschnitt der geologischen Karte in Anlehnung an BAYLFU, 2020; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0). 105

Abbildung 3.5: Schematischer Profilschnitt am Nordende der Frankenalb (in Anlehnung an BAYSTMUV, 2008, Originalabbildung aus SCHIRMER, 1980; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).	105
Abbildung 3.6: West-Ost-Profil durch Nordbayern (in Anlehnung an BAYSTMUV, 2008, Originalabbildung aus KNETSCH, 1963; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0). ...	106
Abbildung 3.7: Entwicklung vom Turm- und Kegelkarstrelief der Unterkreide zum heutigen Landschaftsbild der Nördlichen Frankenalb. Aufgrund der schrittweisen Abtragung der oberkreidezeitlichen Sedimente und des darunterliegenden Karstreliefs wird hier weiter zwischen drei Flächenniveaus mit ausgeprägten Kuppen (F1-F3) unterschieden (in Anlehnung an HERBST ET AL., 2013, Originalabbildung aus PFEFFER, 1989; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).	107
Abbildung 3.8: Schnitte durch Nordbayern mit der heutigen Situation (oben) und der vermuteten Situation zum Ende der Oberkreide (unten) (in Anlehnung an GLASER, 2013A; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).....	110
Abbildung 3.9: Teilausschnitt einer Übersichtskarte über die Böden in Deutschland (entnommen aus ADLER ET AL., 2003, Originalabbildung: BGR, 2002; nachgezeichnet und abgeändert mit Inkscape 1.0).	112
Abbildung 3.10: Aufnahme von unterschiedlichen Formen von Höhlensintern, die in verschiedenen Höhlenräumen (Zaunikhalle (A), Löwengrube (B, C) und Säulenhalle (D)) der ZooH angetroffen werden, sowie eines Knochenlagers (E), welches in der „Bärenkammer“ von der FHKF ausgeräumt wird (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW); Collage erstellt mit Inkscape 1.0).	116
Abbildung 3.11: Vereinfachter Höhlenplan der ZooH mit den im Text erwähnten, wichtigen Höhlenbereichen/-räumen (in Anlehnung an WURTH, 2002, Originalabbildung nach DREYER, 2000; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).	116
Abbildung 3.12: Längsschnitt mit gestreckten Achsen des vorderen Bereichs der ZooH mit Eingangshalle, Aufzugschacht, Wühlschacht und Aufstiegshalle (entnommen aus HILPERT ET AL., 2005; Originalabbildung gezeichnet von L. DREIER, FHKF; nachgezeichnet und abgeändert mit Inkscape 1.0).	117
Abbildung 3.13: Kombiniertes Höhlenplan aus GTH und KTH/Kleines Teufelsloch. Die hinzugefügten Aufnahmen zeigen den Eingangsbereich des Kleinen Teufelslochs (1), die im Text angesprochene Schichtfuge (siehe 3.1.4.4) (2), den Eingangsbereich der GTH (3) sowie ein Panoramabild (4) mit dem Eingangsportal der GTH (links) und dem Eingang des Kleinen Teufelslochs (rechts oben) (Höhlenplan in Anlehnung an WIKIPEDIA.ORG, 2020, Originalabbildung von LIPPERT (2010); nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0; Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt	

mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerichtung der Fotos 1-4).	119
Abbildung 3.14 Höhlenplan der KTH mit einer Übersicht über die natürlichen, aber heute verschlossenen Höhleneingänge des Kleinen Teufelslochs (4) und der Rankehöhle (1 = außen/davor, 2 = im Innern der Höhle) sowie den künstlich angelegten Eingang der KTH (3). Der gezeigte Höhlenplan (FHKF, 1994) wurde von D. Preu (FHKF) digital zur Verfügung gestellt, mit Inkscape 1.0 nachgebildet und leicht verändert; Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerichtung der Fotos 1-4).	120
Abbildung 3.15: Eindrücke aus der KTH; Beschreibungen im Text. Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die Aufnahmerichtung der Fotos 1-13).	121
Abbildung 3.16: Übersicht über die verwendeten Datenlogger: 1 = Modell „DK660 „rugged-Visual“ (Hersteller: Driesen+Kern), 2 = Modell „Plus 2“ (Hersteller: Tinytag) und 3 = Modell „LOG32THP“ (Hersteller: DOSTMANN electronic GmbH) (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).	127
Abbildung 3.17: Aufbau des Tropfwassersammlers: 1 = Pathogefäß für Spurenelementanalyse, 2 = gekippter Tropfratenlogger, 3 = Verbindungsschrauben zwischen Ober- und Unterteil, 4 = schräger Boden hin zum Auslass, 5 = Verbindungsschlauch, 6 = Braunglasflasche für Isotopenanalyse, 7 = Grundplatte des Oberteils, 8 = Verbindungsstück zwischen Sammelbereich und Außenseite, 9 = mit Sand befüllter Bodenbereich (Unterteil), 10 = Sammelbereich, 11 = Wabenstruktur (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).	128
Abbildung 3.18: Übersicht über die wichtigsten Bauteile des über der ZooH installierten Niederschlagssammlers: 1 = Gartenschlauch, 2 = Richtung Höhleneingang, 3 = Trichter mit flexiblem Rohr, 4 = Eisenstange, 5 = 19,5 cm Durchmesser, 6 = Trichter, 7 = Transport des Regenwassers über den Schlauch direkt in die Höhle, 8 = Eingang ZooH, 9 = abgesperrter vorderer Bereich (Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).	129
Abbildung 3.19: Positionen von TS 1 und 2, der Logger sowie der drei vordatierten Speläotheme in der ZooH. Weiterhin sind die Messpunkte „Höhlenabgang“ und „Kleiner Eingang“ markiert (Aufnahme (Sony Alpha 330) Bild 3: E. Eiche, KIT, AGW; Aufnahme Bild 1 und 2: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerichtung der Fotos 1-3).	131
Abbildung 3.20: Positionen von TS 3, 4 und 5, der Logger sowie der drei vordatierten Speläotheme in der KTH. Zusätzlich sind die wichtigen Messpunkte „Gitter“, „Rad“, „Eisentüre“ und „Schienengang“ markiert (Aufnahme (Sony Alpha 330) Bild 3: E. Eiche, KIT, AGW; Aufnahme Bild 1,	

- 2, 4, 5 und 6: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahme­richtung der Fotos 1-6). 132
- Abbildung 3.21: Übersicht über die in der ZooH vordatierten Tropfsteine: In Bild 1 ist der von Dr. Dana F. C. Riechelmann entnommene Stalagmit Zoo-5 (Vordatierungsprobe ZooH B1) bzw. die jetzige Position von TS 2 vor dem markanten „Dolomit-Steinfuß“ ersichtlich. Die Bilder 2-6 zeigen die beiden anderen vordatierten Tropfsteine (Proben „ZooH B2-3“), die sich in der Eingangshalle in unmittelbarer Nähe zueinander (Abstand ca. 3-4 m) und zu Stal-Zoo-5 (ca. 5-6 m) befinden. Bei allen drei Speläothemen handelt es sich um mehrere kleinere, miteinander verwachsene Tropfsteine, die zusammen eine größere Tropfsteineinheit mit einer gemeinsamen Basis bilden. Die Bohrpunkte wurden jeweils unter milchig-weißen Spitzen in Tiefen von 10-15 cm gesetzt (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Collage erstellt mit Inkscape 1.0). 134
- Abbildung 3.22: Übersicht über die in der KTH vordatierten Tropfsteine: Bild 1 + 2 zeigen den im vorderen Bereich der KTH angebohrten, ca. 30 cm hohen, kerzenförmigen Stalagmiten und die Position des Bohrlochs (Probe „KTH B1“) an der Basis des Tropfsteins. Bild 3 zeigt den dritten angebohrten (Probe „KTH B3“), ebenfalls kerzenförmigen und ca. 30-35 cm hohen Tropfstein, der zusammen mit Stal-KTH-2 (bzw. Probe „KTH B2“, rechts daneben) ebenfalls in der Tropfsteinnische oberhalb von TS 4 vordatiert wurde. Bild 4 zeigt nochmals einen Teil der in der Tropfsteinnische gewachsenen Stalagmiten mit dem Tropfstein, aus dem Probe „KTH B3“ entnommen wurde (Mitte) und Stal-KTH-2 (bzw. Probe „KTH B2“, rechts). Der Bohrkern „KTH B2“ wurde in diesem Fall nicht direkt an der Basis entnommen, sondern der Bohrpunkt leicht nach oben versetzt. Bohrkern „KTH B2“ an Stal-KTH-2 wurde in etwa 17 cm Tiefe unter der Tropfsteinspitze entnommen (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Collage erstellt mit Inkscape 1.0). 135
- Abbildung 3.23: Übersicht über die Lage und Umgebung, die Ausbildung und Form von Stalagmit KTH-2 in der Tropfsteinnische (Bild B, 2). Am Tropfstein sind Ein- und Ausbeulungen auffällig, welche auf Höhe der Vordatierung (Bild D, 6) und im Bereich der Spitze besonders stark ausgeprägt sind (Bild D, 5). Die Tropfsteinspitze weist eine auffällige Einbeulung (Bild D, 4) auf. Der Boden der Tropfsteinnische ist im Bereich von Stal-KTH-2 stark in Richtung TS 4 geneigt (Bild A, 3). An der Höhlendecke sind direkt über dem Tropfstein 5-6 strohhalmförmige Stalaktiten ausgebildet (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Collage erstellt mit Inkscape 1.0). 137
- Abbildung 3.24: Übersicht über die einzelnen Präparationsschritte für die jeweiligen Laboranalysen (Beschreibung der Präparationsschritte A-E im Text). Linie 1 deutet die Höhe an, an der die obere, für das Projekt wichtige Tropfsteinhälfte bzw. die Tropfsteinscheibe in Bild B abgesägt wurde. Linie 2 weist auf die Bruchlinie hin, an der der untere Teil der Scheibe abgebrochen ist und daraus die Scheibe(n) in Bild C bzw. D entstanden sind. Linie 3 zeigt die Höhe, an der die Spitze in Bild E an der

zu Bild B gespiegelten Tropfsteinscheibe abgebrochen ist (Aufnahme Bild A: Canon EOS 550D; Scans: EPSON Perfection 3170 Photo bei 1200 dpi; Collage erstellt mit Inkscape 1.0).....	139
Abbildung 4.1: Temperaturverlauf in der ZooH und KTH sowie der berechnete Temperaturverlauf auf Höhe der KTH. Die gelb markierten Bereiche werden im Text näher beschrieben. Der Temperaturunterschied auf Höhe der ZooH beträgt zum Temperaturverlauf auf Höhe der KTH lediglich ca. 0,3 °C, weshalb auf eine Darstellung der T-Kurve auf Höhe der ZooH verzichtet wurde. Des Weiteren wurden die Höhlentemperaturen nach den jeweiligen Höhlenbegehungen sehr viel stärker beeinflusst als zu Beginn angenommen, weshalb alle Messwerte in einem Zeitraum von 24 h nach den jeweiligen Begehungen und weitere fehlerhafte Messwerte eliminiert wurden. Die (bereinigten) Daten der Höhlentemperatur sowie die berechneten Temperatur-Daten auf Höhe der ZooH und KTH sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	161
Abbildung 4.2: Variationen der rel. Feuchtigkeit und der Höhlentemperatur in der ZooH und KTH sowie vor der ZooH und KTH im Monitoring-Zeitraum 2010-2013. Für die äußeren Bedingungen (Temperatur und rel. Feuchtigkeit) wurde ein Mittelwert aus beiden Standorten gebildet. Die Daten wurden von MEYER (2014) veröffentlicht. Die Originaldaten sind in Anhang 1.1 in Anhang 1 zu finden (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).....	165
Abbildung 4.3: Registrierte Werte (Auflösung: 1 h) der rel. Luftfeuchtigkeit an der DWD-Station Bamberg zusammen mit den berechneten Oberflächentemperaturen auf Höhe der KTH. Die rel. Feuchte-Daten der DWD-Station Bamberg sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	167
Abbildung 4.4: Verlauf der punktuell ermittelten CO ₂ -Konzentrationen in der ZooH und KTH (von Juni 2016 bis März 2019) in Kombination mit dem Verlauf der Oberflächentemperatur auf Höhe der KTH sowie den beiden Höhlentemperaturen über den gesamten Monitoring-Zeitraum (März 2016-Mai 2019). Die Daten der (punktuellen) CO ₂ -Messung können in Anhang 1.2 (ZooH) und Anhang 1.3 (KTH) (Anhang 1) eingesehen werden (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).....	169
Abbildung 4.5: Übersicht über die in der ZooH zusätzlich zu der „Logger-Position“ gemessenen CO ₂ -Gehalte am „Höhlenabgang“ und „Alter Eingang“ in Kombination mit der Oberflächentemperatur auf Höhe der KTH und der Temperatur in der ZooH. Die Daten können ebenfalls in Anhang 1.2 (Anhang 1) eingesehen werden (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).	170
Abbildung 4.6: Übersicht über die in der KTH zusätzlich zur „Logger-Position“ gemessenen CO ₂ -Gehalte an den Messpositionen „Gitter“, „Eisentüre“, „Schienengang“ und „Rad“ zusammen mit der Oberflächentemperatur (KTH) und der Temperatur in der KTH. Die Daten sind ebenfalls in Anhang 1.3 (Anhang 1) enthalten (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).....	172

Abbildung 4.7: Kombinierte Grafik aus gemessenen und berechneten Luftdruck-Daten. Die gemessenen Logger-Daten sind in beiden Höhlen aufgrund von Logger-Problemen nicht vollständig vorhanden. Der absolute Luftdruck der Außenluft (Mittelwert aus den Werten auf Höhe der ZooH und auf Höhe der KTH) wurde aus den Luftdruck-Daten der DWD-Station Bamberg mithilfe der Höhenformel berechnet. Die gemessenen Logger-Daten und berechneten Luftdruck-Daten sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	174
Abbildung 4.8: Gegenüberstellung der beiden Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler und an der DWD-Station Bamberg. Als Säulen sind die jeweiligen Mittelwerte der Sammelzeiträume mit der Sammeldauer als X-Fehlerbalken dargestellt. Die registrierten Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler und die Summenwerte der Klimastation können in Anhang 1.4 (Anhang 1) eingesehen werden. Die stündlichen DWD-Niederschlagswerte sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	175
Abbildung 4.9: Gegenüberstellung der gemessenen Niederschläge am Niederschlagssammler mit der berechneten pot. Evapotranspiration. Für die Bestimmung von N_{eff} wurde ET_{pot} von der Niederschlagsmenge subtrahiert. Infiltrationsmengen < 0 mm sollen die Stärke des Wasserdefizit verdeutlichen. Die Werte für die pot. Evapotranspiration und Infiltration sind ebenfalls in Anhang 1.4 (Anhang 1) enthalten. Die für die Berechnung der (täglichen) pot. Evapotranspiration benötigten rel. Feuchte-Daten (14 Uhr) der DWD-Klimastation Bamberg sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	176
Abbildung 4.10: Tropfratenvariationen an TS 1-5. Die Datenkurve von TS 5 wurde 50 % transparent dargestellt. Die Tropfraten sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	180
Abbildung 4.11: Charakterisierung der Tropfstellen nach dem Raster von SMART & FRIEDERICH (1987) und BAKER ET AL. (1997) (entnommen aus RIECHELMANN ET AL., 2017; leicht abgeändert). Die Durchflussdaten sind ebenfalls auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	183
Abbildung 4.12: Messergebnisse der physikochemischen Parameter im Monitoring-Zeitraum (März 2016 bis Mai 2019). Die elektrische Leitfähigkeit wird mit „EC“ abgekürzt. Die Messergebnisse können in Anhang 1.5 (TS 1), Anhang 1.6 (TS 2), Anhang 1.7 (TS 4) und Anhang 1.8 (TS 5) (Anhang 1) eingesehen werden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	184
Abbildung 4.13: Daten der punktuell gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	185
Abbildung 4.14: Daten der punktuell gemessenen Wassertemperatur (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	186
Abbildung 4.15: Daten des punktuell gemessenen pH-Wertes (Abbildung erstellt mit Origin Pro)...	188

Abbildung 4.16: Daten der punktuell berechneten HCO_3^- -Konzentration (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	189
Abbildung 4.17: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	191
Abbildung 4.18: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	193
Abbildung 4.19: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	195
Abbildung 4.20: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	197
Abbildung 4.21: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	199
Abbildung 4.22: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	201
Abbildung 4.23: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	203
Abbildung 4.24: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	205
Abbildung 4.25: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	207
Abbildung 4.26: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	209
Abbildung 4.27: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	212
Abbildung 4.28: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	213
Abbildung 4.29: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	214
Abbildung 4.30: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	214
Abbildung 4.31: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	215
Abbildung 4.32: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	217
Abbildung 4.33: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	217
Abbildung 4.34: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	217
Abbildung 4.35: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	218

Abbildung 4.36: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	218
Abbildung 4.37: ln (Mg/Ca)- vs. ln (Sr/Ca)-Diagramme für TS 1 und 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	219
Abbildung 4.38: ln (Mg/Ca)- vs. ln (Sr/Ca)-Diagramme für TS 3 und 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	219
Abbildung 4.39: ln (Mg/Ca)- vs. ln (Sr/Ca)-Diagramm für TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	219
Abbildung 4.40: Verlauf des $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Signals der am Niederschlagsammler (ZooH) entnommenen Niederschlagsproben im Zeitraum Juni 2016 bis April 2019. Zusätzlich dazu ist der Verlauf der Oberflächentemperatur auf Höhe der ZooH und die am Niederschlagsammler aufgezeichnete Niederschlagsmenge berücksichtigt (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	225
Abbildung 4.41: Graphische Auftragung der δD - gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Niederschlagsproben. Der lineare Fit entspricht der aus den gesamten Niederschlagsproben konstruierten LMWL (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	227
Abbildung 4.42: Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropfwasserproben an TS 1-5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	230
Abbildung 4.43: Verläufe der δD -Werte der Tropfwasserproben an TS 1-5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	231
Abbildung 4.44: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte aller Tropfwasserproben (kleine farbige Vierecke; 70 % transparent) und die daraus berechneten Mittelwerte (große ausgefüllte farbige Vierecke) an TS 1-5. Berücksichtigt sind außerdem die Standardmittelwerte (große unausgefüllte Vierecke), die niederschlagsgewichteten Mittelwerte (unausgefüllte Dreiecke) und infiltrationsgewichteten Mittelwerte (unausgefüllte Kreise) der Niederschlagsproben, welche für den gesamten Monitoring-Zeitraum (dunkelgrau), den Winter- (ocker) und Sommerzeitraum (lila) berechnet wurden. Die aus den gesamten Niederschlagsproben berechnete LMWL (rote Linie) ist ebenfalls eingezeichnet (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	234
Abbildung 4.45: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 1 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 1 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	238
Abbildung 4.46: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 2 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 2 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	240
Abbildung 4.47: Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 3 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	241

Abbildung 4.48: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 4 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 4 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	242
Abbildung 4.49: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 5 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 5 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	243
Abbildung 4.50: Bodenprofile im Pürckhauer an den drei Traversen-Probenahmepunkten T 1-3 (Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).	247
Abbildung 4.51: Gehalte der SE der Gruppe 1 (+ Ca) der Bodenproben oberhalb der ZooH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	248
Abbildung 4.52: Gehalte der SE der Gruppe 2 der Bodenproben oberhalb der ZooH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	248
Abbildung 4.53: Gehalte der SE der Gruppe 1 (+ Ca) der Bodenproben oberhalb der KTH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	250
Abbildung 4.54: Gehalte der SE der Gruppe 2 der Bodenproben oberhalb der KTH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	250
Abbildung 4.55: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der acht Bodenproben oberhalb der ZooH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	257
Abbildung 5.1: Übersicht über die durchgeführten Labormethoden (Scan: EPSON Perfection 3170 Photo, 1.200 dpi; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).....	330
Abbildung 5.2: Vollständiges Altersmodell von Stal-KTH-2, welches aus drei $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkten (U6-U8) und 20 ^{14}C -Datierungspunkten mithilfe von linearer Regression, der Anpassung der obersten fünf ^{14}C -Datierungsproben an den ^{14}C -Bombenpeak und der Identifikation zweier Hiati in ca. 52 und 62 mm DFT (hellgraue Balken) konstruiert wurde. Die drei nicht verwendeten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte U1, 2, 3 und 5 sowie der nicht verwendete ^{14}C -Datierungspunkt C20 sind rot markiert. Die Wachstumsraten in den vier identifizierten Wachstumsbereichen wurden auf Grundlage der linearen Altersverläufe und der Steigung der vier Regressionsgeraden ermittelt. Die Positionen der für die DCP-Korrektur verwendeten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsproben sind durch zwei olivfarbene Vierecke markiert (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	338
Abbildung 5.3: Teilausschnitt des Altersmodells von Stal-KTH-2 von dem für das Projekt CheckExtrema entscheidenden Untersuchungszeitraum zwischen 0 und ca. 1000 Jahren v.h., welcher fast ausschließlich durch die beiden Wachstumsbereiche W1 und W2 repräsentiert wird. Der im oberen Bildrand hineinragende Fehlerbalken ist dem $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkt U2 zugehörig; auf einen Legendeneintrag wurde hier jedoch verzichtet (Ausschnitt aus Abbildung 5.2; dargestellt mit Origin Pro).....	341

Abbildung 5.4: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der IR-MS-Analyse entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (ohne Probe 84) (dargestellt mit Origin Pro).....	342
Abbildung 5.5 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der IR-MS-Analyse entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (ohne Probe 84) (dargestellt mit Origin Pro).....	343
Abbildung 5.6: Zusammenstellung wichtiger REM-Aufnahmen (Aufnahmen bei 20 kV und 63- bis 289-facher Vergrößerung); Beschreibung siehe Text (Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).	345
Abbildung 5.7: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Rohdaten und des $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ -Verhältnisses entlang von ML O1; Beschreibung im Text (dargestellt mit Origin Pro).....	347
Abbildung 5.8: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML O1 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).....	350
Abbildung 5.9: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML O2 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).....	351
Abbildung 5.10: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML C1 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1950-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).	352
Abbildung 5.11: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML C2 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1950-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).....	353
Abbildung 5.12: Teilausschnitt des hochaufgelösten Durchlicht-Kachelbildes. Weitere Informationen finden sich im Text (Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).....	353
Abbildung 5.13: Gegenüberstellung der nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufe von ML O1 und ML O2. Zusätzlich dazu ist die Differenz zwischen den jeweiligen Datenpunkten eines Kalenderjahres dargestellt sowie die addierte Messunsicherheit (2 SD) der Standardmehrfachmessungen im Rahmen der Analysen berücksichtigt. Die farblich markierten Bereiche sowie die gestrichelten Linien werden im Text nochmals näher erläutert (dargestellt mit Origin Pro).....	365
Abbildung 5.14: Gegenüberstellung der nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werteverläufe von ML C1 und ML C2. Zusätzlich dazu ist die Differenz zwischen den jeweiligen Datenpunkten eines Kalenderjahres dargestellt sowie die addierte Messunsicherheit (2 SD) der Standardmehrfachmessungen im Rahmen der Analysen berücksichtigt (dargestellt mit Origin Pro).	370
Abbildung 5.15: Direkter Vergleich zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufen der IR-MS-Analyse und der SIMS-Durchschnittslinie inklusive 5-Punkte-Glättung der SIMS-Daten (dargestellt mit Origin Pro).	375
Abbildung 5.16: Direkter Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS- und $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten bei identischer zeitlicher Auflösung sowie der zwischen den jeweiligen Messpunkten berechneten Differenz (dargestellt mit Origin Pro).	377
Abbildung 5.17: Direkter Vergleich zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Verläufen der IR-MS-Analyse und der SIMS-Durchschnittslinie inklusive 5-Punkte-Glättung der SIMS-Daten (dargestellt mit Origin Pro).	385

Abbildung 5.18: Direkter Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS- und $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten bei identischer zeitlicher Auflösung sowie der zwischen den jeweiligen Messpunkten berechneten Differenz (dargestellt mit Origin Pro).	386
Abbildung 6.1: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (Mg, Sr und Ba) entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 zwischen 1000 und 2004 n. Chr. (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	393
Abbildung 6.2: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 (Na, Al, Fe, Zn und P) entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 zwischen 1000 und 2004 n. Chr. (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	394
Abbildung 6.3: 1.000 Mg/Ca- und 10.000 Sr/Ca-Verhältnisse entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 zwischen 1000 und 2004 n. Chr. (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	396
Abbildung 6.4: Überschwemmungsereignisse an der Pegnitz in Nürnberg im Zeitraum 1300 bis 2000 n. Chr. (in Anlehnung an GLASER, 2013B; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0). ...	398
Abbildung 6.5: Einsturz des Henkerstegs im Jahr 1595 n. Chr. Bild A: Henkersteg, Ansicht: Osten, aus „Neubauerschen Chronik“, 1601-1610; Quelle: STADTAN, F 1, NR. 42, FOL. 133. Bild B: Henkersteg, Ansicht: Westen; Aufnahme: Gabriel Meyer, Universität Heidelberg. Bild C: Skizze der Brücke; Quelle: STADTAN, B 1/II, NR. 874, PROD. 6 (Collage erstellt mit Inkscape 1.0).	401
Abbildung 6.6: Hochwasserereignis 1784: Bild A: In den Grundriss der Stadt Nürnberg eingezeichnetes Überflutungsgebiet; Quelle: WILL (1784); [TAF. 2]. Bild B: Darstellung der Situation; Quelle: STADTAN, F 1, NR. 137 (Collage erstellt mit Inkscape 1.0).	402
Abbildung 6.7: SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten im Zeitraum 1000-1960 n. Chr. Die Pfeile deuten Zeiträume mit außergewöhnlich kalten und trockenen Winterverhältnissen (schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale) vor allem zur Zeit der LIA an (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	407
Abbildung 6.8: $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS- und $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Daten, Mg/Ca-Verhältnisse sowie Ba-, Na-, Al-, Fe- und P-Konzentrationen in Stal-KTH-2 im Zeitraum 1000-1960 n. Chr. zur Identifikation des Zeitraums der LIA (Abbildung erstellt mit Origin Pro).	409
Abbildung 6.9: Abgleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 mit weiteren $\delta^{18}\text{O}$ -Speläo- und Klimadaten. Daten heruntergeladen von: WWW.NCDC.NOAA.GOV (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	415
Abbildung 6.10: Gegenüberstellung der historischen (Hochwasser-Chronologie) und geochemischen (Stal-KTH-2) Informationen im Zeitraum 1300-2000 n. Chr. und der Vergleich mit weiteren Klimadaten (Abbildung erstellt mit Origin Pro).....	418
Abbildung 6.11: Jüngster Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 (1800-2004 n. Chr.) mit einer starken Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und SE-Konzentrationen hin zu schwereren/höheren Werten ab ca. 1960 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).	427

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Übersicht über die 20 im Rahmen des Monitoring-Programms von März 2016 bis Mai 2019 durchgeführten Höhlenbegehungen.	144
Tabelle 4.2: Vegetationskoeffizienten (Koeffizient h in Gleichung 4.3 für die Berechnung von ET_{pot} nach HAUDE (1955) (entnommen aus HÄCKEL, 1999).	150
Tabelle 4.3: Übersicht über die Kenndaten [$^{\circ}C$] der in Abbildung 4.1 gezeigten Temperaturverläufe in der ZooH, in der KTH und auf Eingangshöhe bzw. an der Oberfläche der KTH und ZooH (Werte berechnet mit Origin Pro).	162
Tabelle 4.4: Übersicht über die Kenngrößen [%] der rel. Feuchte-Daten der DWD-Station Bamberg aus Abbildung 4.3 geordnet nach Jahren und im gesamten Monitoring-Zeitraum (Werte berechnet mit Origin Pro).	168
Tabelle 4.5: Übersicht über die Kenndaten [ppmv] der in Abbildung 4.4 gezeigten Verläufe der CO_2 -Konzentration in der ZooH und KTH (Werte berechnet mit Origin Pro).	169
Tabelle 4.6: Übersicht über die Kenndaten [ppmv] der in Abbildung 4.5 gezeigten Verläufe der CO_2 -Konzentration an den drei Messpositionen in der ZooH (Werte berechnet mit Origin Pro).	171
Tabelle 4.7: Übersicht über die Kenndaten [ppmv] der in Abbildung 4.6 gezeigten Verläufe der CO_2 -Konzentration an den fünf Messpositionen in der KTH (Werte berechnet mit Origin Pro).	172
Tabelle 4.8: Übersicht über die Kenndaten [mm] der beiden Niederschlags-Datensätze, welche in Abbildung 4.8 graphisch dargestellt sind (Werte berechnet mit Origin Pro).	175
Tabelle 4.9: Übersicht über die Kenndaten [mm] der Niederschlagsmenge, pot. Evapotranspiration und Infiltration für die in Abbildung 4.9 dargestellten Datenreihen (berechnet mit Origin Pro).	177
Tabelle 4.10: Übersicht über die Mittelwerte (+ Median) [mm] von Niederschlag, ET_{pot} und N_{eff} für die jeweiligen Sommer- und Winterhalbjahre der einzelnen vollständigen Jahre sowie für den Monitoring-Zeitraum (berechnet mit Origin Pro).	178
Tabelle 4.11: Übersicht über die Kenngrößen [Tr/5] der Tropfraten an TS 1-5 in der ZooH und KTH, welche in Abbildung 4.10 graphisch dargestellt sind (berechnet mit Origin Pro).	181
Tabelle 4.12: Übersicht über die Kenngrößen [$\mu S/cm$] der in Abbildung 4.13 dargestellten elektrischen Leitfähigkeitswerte (berechnet mit Origin Pro).	185
Tabelle 4.13: Übersicht über die Kenndaten [$^{\circ}C$] der in Abbildung 4.14 dargestellten Wassertemperaturwerte (berechnet mit Origin Pro).	187
Tabelle 4.14: Übersicht über die Kenndaten [-] der in Abbildung 4.15 dargestellten pH-Werte (berechnet mit Origin Pro).	188
Tabelle 4.15: Übersicht über die Kenndaten [mg/L] der in Abbildung 4.15 dargestellten HCO_3^- Konzentrationen (berechnet mit Origin Pro).	189

Tabelle 4.16: Kenndaten der in Abbildung 4.17 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 1. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	192
Tabelle 4.17: Kenndaten der in Abbildung 4.18 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 1. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	193
Tabelle 4.18: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 1; hohe Korrelationen ($> \pm 0,5$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).....	194
Tabelle 4.19: Kenndaten der in Abbildung 4.19 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 2. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	196
Tabelle 4.20: Kenndaten der in Abbildung 4.20 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 2. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	197
Tabelle 4.21: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 2; hohe Korrelationen ($> \pm 0,6$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).....	198
Tabelle 4.22: Kenndaten der in Abbildung 4.21 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+Ca) an TS 3. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	200
Tabelle 4.23: Kenndaten der in Abbildung 4.22 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 3. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	201
Tabelle 4.24: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 3; hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).....	202
Tabelle 4.25: Kenndaten der in Abbildung 4.23 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 4. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	204
Tabelle 4.26: Kenndaten der in Abbildung 4.24 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 4. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).....	205

Tabelle 4.27: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 4; hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).	206
Tabelle 4.28: Kenndaten der in Abbildung 4.25 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 5. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf $\mu\text{g/L}$ (berechnet mit Origin Pro).	208
Tabelle 4.29: Kenndaten der in Abbildung 4.26 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 5. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in $\mu\text{g/L}$ (berechnet mit Origin Pro).	209
Tabelle 4.30: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 5; hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).	210
Tabelle 4.31: Kenndaten der Mg/Ca-Verhältnisse an TS 1-5 sowie des Mg/Ca-Verhältnisses des Wirtsgesteins in/oberhalb der ZooH und KTH (berechnet mit Origin Pro).	211
Tabelle 4.32: Kenndaten der Sr/Ca-Verhältnisse an TS 1-5 sowie des Sr/Ca-Verhältnisses des Wirtsgesteins in/oberhalb der ZooH und KTH (berechnet mit Origin Pro).	212
Tabelle 4.33: Korrelationen (r_p) zwischen Ca vs. Mg, Mg/Ca vs. Sr/Ca, Ca vs. Mg/Ca sowie TR vs. Mg/Ca. Hohe Korrelationen ($> \pm 0,5$ bis $> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).	216
Tabelle 4.34: Die für die Modellierung der PCP-Kurven verwendeten Konzentrationen (berechnet mit Origin Pro).	216
Tabelle 4.35: Übersicht über die Steigungen der linearen Anpassungsgeraden in Abbildung 4.37 bis Abbildung 4.39 inklusive Standardfehler, r_p und n der Linearen Fits.	220
Tabelle 4.36: Kenndaten der Ca-Konzentration und der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 in den sieben Niederschlagsproben. Die Kenngrößen der Elemente Ca, Mg, Na und K sind in mg/L angegeben, die der Elemente Sr, Ba, Al, Fe, Zn und P in $\mu\text{g/L}$ (berechnet mit Origin Pro).	220
Tabelle 4.37: Kenndaten des Standards CRM-TMDW für die Qualitätsbetrachtung der Haupt- und Spurenelementanalyse der Tropf- und Niederschlagswässer mittels ICP-MS. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in mg/L bzw. $\mu\text{g/L}$ angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	221
Tabelle 4.38: Kenndaten des Standards CRM-RW für die Qualitätsbetrachtung der Hauptelementanalyse der Tropf- und Niederschlagswässer mittels ICP-MS. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in mg/L angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	222
Tabelle 4.39: Kenndaten [$\pm\%$] der Ionenbilanzen der Tropfwasserproben an TS 1-5 (berechnet mit PHREEQC Interactive).	223

Tabelle 4.40: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Niederschlagsproben für den in Abbildung 4.40 dargestellten gesamten Monitoring-Zeitraum und jeweils für die gesamten Winter- und Sommerzeiträume. Alle Isotopenverhältnisse sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben (berechnet mit Origin Pro).....	225
Tabelle 4.41: Geradengleichungen der LMWL's, welche aus den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Signalen der gesamten Niederschlagsproben, der Niederschlagsproben der Winter- und Sommerhalbjahre sowie den Monatswerten der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern konstruiert wurden (berechnet mit Origin Pro).	227
Tabelle 4.42: Kenndaten der d-Überschüsse der gesamten Niederschlagsproben, der Niederschlagsproben des Winter- und Sommersignals sowie der Monatsproben der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern (berechnet mit Origin Pro).	228
Tabelle 4.43: Berechnete niederschlags- und infiltrationsgewichtete Mittel für den gesamten Monitoring-Zeitraum sowie für die Winter- und Sommermonate. $\text{Mittel}_{\text{Niederschlag}}$ und $\text{Mittel}_{\text{Infiltration}}$ sind in ‰ relativ zu VSMOW und die Summenwerte der Infiltration und des Niederschlags in mm angegeben (berechnet mit Origin Pro).	229
Tabelle 4.44: Kenndaten der in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43 dargestellten $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Tropfwasserproben an TS 1-5. Alle Kenngrößen sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben (berechnet mit Origin Pro).	229
Tabelle 4.45: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Signale der Sommer- und Winterzeiträume an TS 1-5. Alle Kenngrößen sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben (berechnet mit Origin Pro).....	232
Tabelle 4.46: Kenndaten ($\delta^{18}\text{O}$) der Mehrfachmessungen der zertifizierten Standards USGS 48, USGS 46, LGR1A und LGR1E sowie der Inhouse-Standards 2E und Keila, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropf- und Niederschlagswässer mittels LWIA im Rahmen der 24 Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VSMOW angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	236
Tabelle 4.47: Kenndaten (δD) der Mehrfachmessungen der zertifizierten Standards USGS 48, USGS 46, LGR1A und LGR1E sowie der Inhouse-Standards 2E und Keila, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der δD -Werte der Tropf- und Niederschlagswässer mittels LWIA im Rahmen der 24 Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VSMOW angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).....	236
Tabelle 4.48: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 1 [‰ VPDB], der berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB], sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 1 [-] (berechnet mit Origin Pro).....	239

Tabelle 4.49: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 2 [‰ VPDB], der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB] sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 2 [-] (berechnet mit Origin Pro).....	240
Tabelle 4.50: Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 3 [-] (berechnet mit Origin Pro).	241
Tabelle 4.51: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 4 [‰ VPDB], der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB] sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 4 [-] (berechnet mit Origin Pro).....	242
Tabelle 4.52: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 5 [‰ VPDB], der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB] sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 5 [-] (berechnet mit Origin Pro).....	244
Tabelle 4.53: Kenndaten der Mehrfachmessungen der zertifizierten Standards NBS 18 und CO-1 sowie des Inhouse-Standards Carrara, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der rezenten Calcit-Präzipitate mittels IR-MS im Rahmen von drei Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VPDB angegeben; RSD und der rel. Fehler in %. (berechnet mit Origin Pro).....	245
Tabelle 4.54: Beschreibung der drei in den Tiefenprofilen (TP 1-3) oberhalb der ZooH angetroffenen Bodenhorizonte sowie die jeweiligen Tiefenabschnitte bzw. Schichtmächtigkeiten der Horizonte in TP 1-3.	246
Tabelle 4.55: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der acht Bodenproben oberhalb der ZooH. Die Kenndaten von Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).	248
Tabelle 4.56: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der 11 Bodenproben oberhalb der KTH. Die Kenndaten der Elemente Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).	251
Tabelle 4.57: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der drei Gesteinsproben 1-3 g ZooH. Die Kenndaten der Elemente Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).	252
Tabelle 4.58: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der vier Gesteinsproben 1-4 g KTH. Die Kenndaten der Elemente Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).	252
Tabelle 4.59: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards AGV-1, GXR-5 und JDo-1, welche für die Qualitätsbetrachtung der Spurenelementanalyse (Sr, Ba, Zn) der Boden- und Gesteinsproben mittels EDRFA durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ppm angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	253

Tabelle 4.60: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards W-2, RGM-1 und BIR, welche für die Qualitätsbetrachtung der Hauptelementanalyse (CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O) der Boden- und Gesteinsproben mittels WDRFA durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in Gew.-% angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	254
Tabelle 4.61: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards W-2, RGM-1 und BIR, welche für die Qualitätsbetrachtung der Hauptelementanalyse (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , P ₂ O ₅) der Boden- und Gesteinsproben mittels WDRFA im Rahmen von zwei Proben-Batches durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in Gew.-% angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	255
Tabelle 4.62: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale der drei Gesteinsproben 1-3 g ZooH und der Gesteinsprobe 1 g KTH.	256
Tabelle 4.63: $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der vier Pflanzenproben 1-4 p ZooH.	256
Tabelle 4.64: Kenndaten der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der acht Bodenproben oberhalb der ZooH. Alle Kenndaten sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).	257
Tabelle 4.65: Kenndaten der Mehrfachmessungen des Standards NBS 19 sowie des Inhouse-Standards Carrara, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Gesteinsproben mittels IR-MS im Rahmen von einem Proben-Batch durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VPDB angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	258
Tabelle 4.66: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards UREA, USGS 24, NBS 18, GXR-5 und Nist 1573a, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Boden- und Pflanzenproben mittels IR-MS im Rahmen von einem Proben-Batch durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VPDB angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	258
Tabelle 5.1: Übersicht über Auflösung und Länge der vier Messlinien, die verschiedene Anzahl an Messabschnitten, Proben-Batches und Messpunkten sowie die Gesamtanzahl der Messpunkte und Standardmessungen.	334
Tabelle 5.2: Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der acht ²³⁰ Th/U-Datierungsproben. Die gezeigten Alter sind bereits Detritus-korrigiert. Die für die Berechnung des DCP verwendeten Proben sind rot markiert.	335
Tabelle 5.3: Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der ¹⁴ C-Datierungsproben, deren Alter über die Identifikation des ¹⁴ C-Bombenpeaks und auf konventionelle Art und Weise ermittelt wurden. Die gezeigten Alter der Proben C6-C21 sind bereits DCP-korrigiert.	336

Tabelle 5.4: Übersicht über die wichtigsten Daten der vier festgelegten Wachstumsbereiche in Stal-KTH-2, deren jeweiliger Zusammenhang zwischen DFT und Alter sowie die Wachstumsgeschwindigkeit über lineare Regression ermittelt wurde.	339
Tabelle 5.5: Kenngrößen der in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 dargestellten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Probe 84 war bei der IR-MS-Analyse nicht (mehr) vorhanden. Alle Kenngrößen sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).	342
Tabelle 5.6: Kenndaten der Mehrfachmessungen des Carrara-Inhouse-Standards, welche für die Qualitätsbetrachtung der IR-MS-Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Stal-KTH-2 im Rahmen von drei Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel und SD werden in ‰ VPDB angegeben; der RSD in % (berechnet mit Origin Pro).	344
Tabelle 5.7: Kenngrößen der in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 dargestellten normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Messlinien ML O1 und ML O2. Zusätzlich dazu sind ebenfalls die Kenndaten der nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Daten berechnet. Alle Kenngrößen beziehen sich auf die bereinigten Datensätze mit jährlicher Messauflösung im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. Das Fehlen von Datenpunkten wird im Text näher erläutert. Alle Kenngrößen sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).	348
Tabelle 5.8: Kenngrößen der in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 dargestellten normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Messlinien ML C1 und ML C2. Zusätzlich dazu sind ebenfalls die Kenndaten der nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Daten berechnet. Alle Kenngrößen beziehen sich auf die bereinigten Datensätze mit jährlicher Messauflösung im Zeitraum 1950-2004 n. Chr. Das Fehlen von Datenpunkten wird im Text näher erläutert. Alle Kenngrößen sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).	351
Tabelle 5.9: Übersicht über die absoluten Standardabweichungen [‰, 1 SD] der driftkorrigierten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmehrfachmessungen für die Messlinien ML O1, ML O2, ML C1 und ML C2 (berechnet mit Origin Pro).	354
Tabelle 6.1: Kenngrößen der in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 graphisch dargestellten acht SE-Konzentrationsverläufe der Gruppe 1 (Mg, Sr, Ba) und 2 (Na, Al, Fe, Zn, P). Alle Kenngrößen sind in ppm angegeben (berechnet mit Origin Pro).	392
Tabelle 6.2: Kenndaten der Mehrfachmessung des Standards USGS MACS3, welcher für die Qualitätsbetrachtung der Spurenelementanalyse mittels LA-ICP-MS insgesamt 12 Mal analysiert wurde. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ppm angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).	397
Tabelle 6.3: Schema zur Intensitätsklassifizierung historischer Hochwässer (entnommen aus STURM ET AL., 2001).	399

Tabelle 6.4: Zeiträume der anhand der historischen und geochemischen Informationen identifizierten sechs Hochwasserperioden.....	419
--	-----

1 Einleitung

1.1 Eigenschaften und Auswirkungen von Hochwasserereignissen: Hochwasserschutz als Motivation

Aus Beobachtungen seit den 1950er Jahren geht hervor, dass veränderte klimatische Verhältnisse, sei es aufgrund natürlicher Klimavariabilität oder anthropogenem Klimawandel, zu Veränderungen in der Häufigkeit und Intensität klimatischer Extremereignisse geführt haben (IPCC, 2012; IPCC, 2013). Wie zuverlässig Aussagen über vergangene Extremereignisse und deren Trends sind, hängt vor allem von der Qualität und Quantität der Daten und der Zugänglichkeit der jeweiligen Studien ab und variiert auf globalen- und regionalen Skalen und je nach Art der Katastrophe (IPCC, 2012). Dabei ist das Erkennen natürlich induzierter Klimaveränderungen und Temperaturanomalien, wie beispielsweise die Mittelalterliche Klima-anomalie (MCA, 950-1200 (JONES & MANN, 2004)), die Kleine Eiszeit (LIA, 1450-1800 (JONES & MANN, 2004)) oder die Erderwärmung des frühen 20. Jahrhunderts (ETCW, 1890-1940 (HEGERL ET AL., 2018)), besonders wichtig, um den Einfluss des Treibhauseffekts auf die Entwicklung klimatischer Extremereignisse besser verstehen und quantifizieren zu können, da es Hinweise darauf gibt, dass sich einige Extremereignisse speziell aufgrund des anthropogenen Klimawandels seit 1950 verändert haben (NEUKOM & GERGIS, 2011; IPCC, 2012).

Die weltweit am häufigsten auftretenden Extremereignisse sind Überflutungen (CRED, 2015). Erst in jüngster Vergangenheit wurden zahlreiche Bereiche der Erde von katastrophalen Überschwemmungen heimgesucht, darunter Zentral-Europa 2002 und 2005, Zentral-Europa und Ost-Russland im Jahr 2013 sowie die USA und das südliche Asien 2017 (BLÖSCHL ET AL., 2013; HALL ET AL., 2014; WILHELM ET AL., 2018). Insgesamt 43 % der zwischen 1994 und 2013 weltweit registrierten Extremevents waren Überflutungsereignisse, bei denen mehr Menschen (rund 2,3 Milliarden) betroffen waren als bei jedem anderen Naturereignis (WILHELM ET AL., 2018). Für die Entwicklung von Flutkatastrophen seit 1950 können im IPCC-BERICHT (2012) Aussagen über Trends hinsichtlich der Häufigkeit und Intensität auf regionaler Ebene nur mit geringer bis „mittlerer“ Sicherheit getroffen werden. Gründe hierfür sind, dass verfügbare instrumentelle Aufzeichnungen mittels Pegelstationen aus den letzten Jahrzehnten zum einen zeitlich und räumlich nur begrenzt vorhanden sind und zum anderen Pegelpositionen und -höhen über die Zeit immer wieder variierten (IPCC, 2012; HALL ET AL., 2014). Trotzdem gehen Forscher davon aus, dass sich Überschwemmungsereignisse im Bereich von Flussläufen, in Europa vor allem ausgelöst durch Starkniederschläge und Schneeschmelzen häufig in Kombination mit Eisgang, aufgrund des Klimawandels verändert haben könnten. Lediglich über die Stärke und Richtung der Veränderung sind sich Forscher noch uneinig. (BAKER, 2008; HALL ET AL., 2014; WILHELM ET AL., 2018) Es gilt jedoch als wahrscheinlich, dass die Häufigkeit und Intensität von Starkniederschlagsereignissen, unter anderem in Europa, aufgrund des anthropogenen Klimawandels,

der Erderwärmung und der Intensivierung des Wasserhaushalts der Erde zugenommen haben und sich somit zwangsweise auch die Häufigkeit und Intensität von Überflutungen verändert haben müssten (IPCC, 2012; IPCC, 2013). Dabei sind die Auswirkungen von Starkniederschlägen wieder stark abhängig von der Größe, dem Einzugsgebiet und dem Abflussverhalten der Flusssysteme (BAKER, 2008; KUNDZEWICZ ET AL., 2014).

Die wirtschaftlichen Schäden durch Überschwemmungsereignisse und weitere klimatische Extremereignisse sind dabei schwierig zu quantifizieren, da die weltweit bekannten Kosten während der letzten Jahrzehnte hauptsächlich durch primäre Schäden an Vermögenswerten und Besitztümern verursacht wurden. Weitere Auswirkungen wie beispielsweise der Verlust von Menschenleben oder die Zerstörung von Kulturgütern oder Ökosystemen sind dabei schwierig zu bemessen und werden nicht berücksichtigt. (IPCC, 2012; EEA, 2019) Hinzu kommen weitere Folgeschäden wie etwa die Verschmutzung oder Versalzung von Trinkwasser-Ressourcen und der damit einhergehende Trinkwassermangel oder das Ausbrechen von Seuchen (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997; IPCC, 2012). So lagen die weltweiten durch klimatische Extremereignisse verursachten Kosten in der jüngeren Vergangenheit zwischen wenigen (1980) und über 200 Milliarden US-Dollar (2005) (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997; IPCC, 2012). In jüngsten Publikationen wird der durchschnittliche jährliche Sachschaden allein durch Überschwemmungsereignisse auf rund 50 Milliarden US-Dollar geschätzt (WILHELM ET AL., 2018). In Europa lag der durchschnittliche jährliche Schaden klimatischer Extreme im Zeitraum 1980 bis 2017 (insgesamt 453 Milliarden Euro) zwischen 7,4 Milliarden (1980er Jahre) und 14 Milliarden Euro (2000er Jahre), wovon im Zeitraum 1998 bis 2009 allein 25 % durch Überflutungen verursacht wurden (EEA, 2010; EEA, 2019). Dabei traten die größten Überflutungs-Schäden 2002 (Elbhochwasser, 20 Milliarden Euro), 2000 (Italien, Frankreich und Schweiz, 12 Milliarden Euro) und 2007 (Großbritannien, 4 Milliarden Euro) auf (EEA, 2010).

Diese Zahlen verdeutlichen, wie vulnerabel (verletzlich) vergangene und heutige Gesellschaften gegenüber Flutkatastrophen in Europa und auf der ganzen Welt sind (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997; BLÖSCHL ET AL., 2013). Bei der Risikoabschätzung von Extremevents sind diese Vulnerabilität (Verletzlichkeit) und die Exposition – das Ausgesetztsein von Gesellschaften, Infrastrukturen, etc. gegenüber einer Gefahr – die maßgeblichen Faktoren. Die Auswirkungen hängen somit vom Ereignis selbst und der Exposition und Vulnerabilität von Mensch, Umwelt und Infrastruktur ab, welche sich wiederum zeitlich und räumlich auf der Erde unterscheiden und zum Beispiel von ökonomischen oder geographischen Faktoren abhängig sind. (EEA, 2010; IPCC, 2012) Es ist daher unabdingbar, mehr über vergangene Flutereignisse, deren Entwicklung und Auswirkung zu erfahren, da die Verläufe und Eigenschaften beispielsweise wichtig sind, um die Vulnerabilität zu beeinflussen, indem die Resilienz (Widerstandsfähigkeit), Bewältigungsfähigkeit und Anpassungsfähigkeit von Gesellschaften

dahingehend verändert werden, auf zukünftige Flutkatastrophen und deren Folgen besser reagieren zu können (IPCC, 2012).

Während die wirtschaftlichen Schäden wie zuvor aufgezeigt auch weiterhin enorme Ausmaße annehmen, forderten die jüngsten Überschwemmungsereignisse aufgrund moderner Frühwarnsysteme und dem gesteigerten Wissen bezüglich der Auslöser und Gefahren solcher Events in den meisten Teilen der Welt dagegen deutlich weniger Todesopfer. Während etwa in den Jahren 1887 und 1939 bei katastrophalen Überflutungsereignissen in China noch rund 900.000 bzw. 500.000 Menschen ums Leben gekommen sind (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997), werden heutzutage beispielsweise in Europa die meisten Todesopfer durch Hitzeperioden verursacht, in jüngster Vergangenheit vor allem in den Jahren 2003 und 2006 (EEA, 2010; KUNDZEWICZ ET AL., 2014). Zum Vergleich: Im Zeitraum 1998 bis 2009 kamen in Europa bei Überschwemmungsereignissen 85 (Rumänien) bzw. 54 (Slowakei) Menschen ums Leben (EEA, 2010), andere Zahlen der EEA (2003) sprechen von ca. 700 Todesopfern durch insgesamt rund 100 Überflutungsereignisse im Zeitraum 1998 bis 2002. Der Hitzewelle 2003 fielen dagegen europaweit allein insgesamt 68.000 Menschen zum Opfer (EEA, 2019). Dennoch zeigt sich auch hier, dass sich die Exposition und Vulnerabilität von Gesellschaften weltweit in erheblichem Maße unterscheiden, denn von 2007 bis 2013 starben in Indien, Bangladesch, Pakistan und China immer noch rund 13.000 Menschen infolge von Überschwemmungen (CRED, 2015).

Typische Merkmale von Überflutungen sind dabei zum Beispiel das Gesamt-Abflussvolumen, die Fläche der betroffenen Gebiete oder maximale Fließgeschwindigkeiten. Diese Informationen sind wichtig für die Planung, Anpassung und Umsetzung eines Hochwasserrisikomanagements, welches unter anderem die Gestaltung von Flächennutzungsplänen oder Hochwasserrisikokarten beinhaltet. (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997) Das daraus gewonnene Wissen ist umso wichtiger in Anbetracht der Tatsache, dass zum einen in jüngster Vergangenheit die Exposition und Vulnerabilität gegenüber Überflutungen auf der Welt – natürlich mit weiterhin starken globalen und regionalen Unterschieden – weiter angestiegen sind, da aufgrund von zunehmenden Populationen bei begrenztem Platzangebot immer mehr hochwassergefährdete Gebiete besiedelt werden (müssen) (KUNDZEWICZ ET AL., 2014). Zum anderen hat der IPCC-BERICHT (2012) gezeigt, dass extreme Niederschlagsereignisse in den meisten Teilen der Welt – inklusive Europa – aufgrund der höheren Wasserspeicherkapazität einer zunehmend wärmeren Atmosphäre in Häufigkeit und Intensität im 21. Jahrhundert sehr wahrscheinlich weiter zunehmen könnten, wodurch die Hochwassersituation an Flüssen voraussichtlich ebenfalls verschärft werden würde. Zusätzlich könnten – ausgelöst durch eben jene voranschreitende Erderwärmung – neben den durch Starkniederschläge ausgelösten Überflutungen auch vermehrt Überschwemmungen auftreten, die durch wärmere und früher einsetzende Frühlingstemperaturen und folglich aufgrund der damit einhergehenden verstärkten Schneeschmelze bzw. den dabei freigesetzten Schmelzwasservolumina verursacht werden (BAKER, 2008).

Neben der bereits erwähnten nicht vorhandenen Verlässlichkeit und fehlenden Konstanz instrumenteller Aufzeichnungen kommt erschwerend hinzu, dass Pegelmessungen und Wasserstanddaten häufig lediglich die letzten ein bis zwei Jahrhunderte abdecken (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997; JONES & MANN, 2004; HALL ET AL., 2014). GLASER & STANGL (2003) konkretisieren die Kontinuität und den Zeitraum vorhandener instrumenteller Aufzeichnungen zum Beispiel für West- und Zentral-Europa und sprechen von sporadisch durchgeführten täglichen Wasserstandmessungen seit ca. 1680 und von weitestgehend ununterbrochenen mindestens täglichen Messungen ab ca. 1860. JONES & MANN (2004) gehen davon aus, dass instrumentelle Aufzeichnungen global ungefähr bis in das Jahr 1850 zurückreichen, sagen aber auch, dass in Teilen Europas die Aufzeichnungen bereits ab Mitte des 17. Jahrhunderts begonnen haben. Sollten die Eigenschaften vergangener Überflutungsereignisse neben der Planung von Hochwasserrisiko- und Flächennutzungskarten zum Beispiel auch noch die Berechnungsgrundlage für die Planung von Staudämmen darstellen, wäre dieser abgedeckte Zeitraum von ca. einem, manchmal zwei, aber maximal drei Jahrhunderten häufig unverhältnismäßig wenig, wobei die Datensätze noch dazu oft unvollständig sind (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997; HALL ET AL., 2014). Es scheint nur logisch zu sein, im schlimmsten Fall ein 100-jähriges Hochwasser, zum Beispiel für die Planung eines Staudammes, nicht aus einem 5-Jahres-Datensatz modellieren zu wollen. Dieses Problem wird noch deutlicher, wenn man bedenkt, dass für stark hochwassergefährdete Gebiete auf der Welt, bei besonders großen Staudämmen oder Kühlanlagen von Atomkraftwerken, vereinzelt Berechnungen und Modellierungen mit Wiederholungsintervallen von 30.000 Jahren oder mehr angenommen und durchgeführt werden. (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997)

1.2 Gegenüberstellung verschiedener Archivtypen als mögliche Erweiterung instrumenteller Datensätze (und historischer Archive)

Zur Vervollständigung und Unterstützung der instrumentellen Datensätze, für einen Blick noch weiter zurück in die Vergangenheit und somit für ein besseres Verständnis bezüglich der Variabilität, Häufigkeit und Ausmaße vergangener Überschwemmungsereignisse standen die letzten Jahrzehnte natürliche Paläoklima-Archive bzw. Paläoflut-Archive verschiedenster Art im Mittelpunkt der Forschung (KNOX & KUNDZEWICZ, 1997; BAKER, 2008). Dabei werden keine direkten Klimasignale in den Archiven gemessen, sondern vom Klima abhängige und beeinflusste indirekte Indikatoren, auch Proxies genannt, benutzt, um vergangene klimatische Bedingungen zu reproduzieren (JONES ET AL., 2001; MANN, 2001). So ist es möglich, aus botanischen und geologischen Archiven wie Baumringen, Fluss- und Seesedimenten oder auch Speläothemen – sekundär gebildete, chemische Höhlensedimente, von denen vor allem Stalaktiten für die Erforschung des Paläoklimas verwendet werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012) – wichtige Informationen über Überflutungsereignisse biologischer, chemischer oder physikalischer Natur, vor

allem von besonders starken Events, herauszulesen, die vor der Ära instrumenteller Messungen und Messsysteme auftraten (JONES ET AL., 2001; MANN, 2001; BAKER, 2008). Zusätzlich dazu können in historischen Archiven zahlreiche verschiedene Hinweise auf Überschwemmungsereignisse, beispielsweise in Form von Dokumenten (Annalen, Tagebücher, Rechnungsbücher etc.) oder Bildern (Zeichnungen, Gemälde etc.) gespeichert sein (BARRIENDOS & RODRIGO, 2006; BAKER, 2008; WILHELM ET AL., 2018).

Im Rahmen der Arbeitsgruppe „PAGES Floods“ wurden in WILHELM ET AL. (2018) insgesamt 381 Veröffentlichungen von botanischen, geologischen und historischen Paläoflut-Archiven zusammengetragen, die zeitlich mindestens die letzten 100 Jahre abdecken. Dabei handelt es sich ausschließlich um Publikationen, die sich mit Überschwemmungsperioden und nicht mit einzelnen Ereignissen an einem bestimmten Ort beschäftigen, da ansonsten gerade der Anteil von historischen Archiven und Flusssedimenten deutlich höher gewesen wäre. So werden 36 % von historischen Archiven, 33 % von Flusssedimenten und 29 % von Seesedimenten und Baumringen repräsentiert. Lediglich 2 % umfassen Arbeiten über Speläotheme, was verdeutlicht, wie jung dieser Bereich in diesem Forschungsfeld noch ist. Über 60 % der gesichteten Paläoklima-Archive befinden sich dabei in Europa, 15-20 % liegen in Nord-Amerika und Asien und lediglich 6 % sind über die Südhalbkugel verteilt. (WILHELM ET AL., 2018) Dass der Großteil der historischen Archive in Europa zu finden ist, ist vor allem auf die dortige lange Schreibtradition zurückzuführen (JONES & MANN, 2004). Nahezu die Hälfte (46 %) der verschiedenen Archivtypen deckt das bzw. die letzte(n) Jahrhundert(e) ab, in 44 % sind Klima-Proxies über das letzte Jahrtausend gespeichert. Nur eine geringe Anzahl (10 %) der Archive reicht bis zum Holozän (bis vor 11.600 Jahre, ROTHE, 2009) oder noch weiter zurück (WILHELM ET AL., 2018). Dabei haben alle Paläoflut-Archive ihre Vor- und Nachteile und Beschränkungen (JONES ET AL., 2001; MANN, 2001; KJELDEN ET AL., 2014), was durch Abbildung 1.1 näher erläutert wird.

Während, wie in Abbildung 1.1 gut zu erkennen ist, historische Archive im Hinblick auf nahezu alle von WILHELM ET AL. (2018) evaluierten Kriterien (Genauigkeit der Datierung, Informationsqualität des Archivs hinsichtlich der Größenordnung und Auswirkungen von Überflutungen, Empfindlichkeit und Größe des Einzugsgebiets) nahezu unschlagbar sind, besitzen sie neben der bereits angesprochenen limitierten Verbreitung vor allem einen großen Nachteil: Sie decken zeitlich lediglich die letzten Jahrhunderte ab (KJELDEN ET AL., 2014). WILHELM ET AL. (2018) spezifizieren diesen Zeitraum weiter und sprechen zwar von Quellen, die Flutinformationen der letzten Jahrtausende beinhalten, deutet aber gleichzeitig darauf hin, dass der Hauptteil historischer Studien sich auf den Zeitraum ab 1250 konzentriert. Dies wird durch JONES & MANN (2004) bestätigt, die davon sprechen, dass es vor diesem Zeitpunkt und während des Hochmittelalters (1000-1250) schwierig wird, verlässliche Quellen und Informationen zu finden.

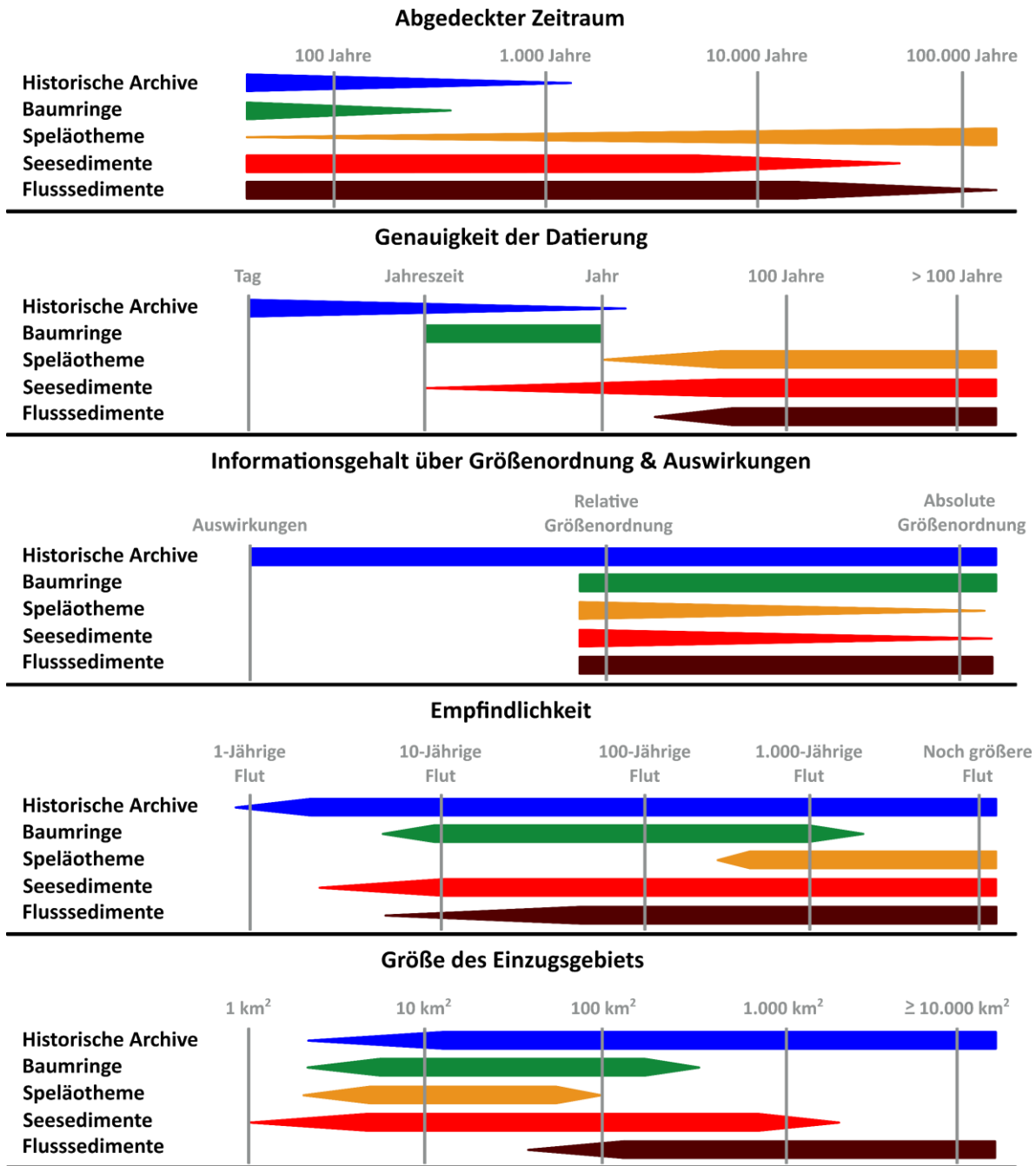


Abbildung 1.1: Vergleich der verschiedenen Paläoflut-Archive hinsichtlich wichtiger Erfassungskriterien (in Anlehnung an WILHELM ET AL., 2018; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

Es müsste also ein Paläoarchiv gefunden werden, welches sich einerseits zeitlich mit dem zu erweiternden historischen Archiv überschneidet, damit kombiniert und kalibriert werden könnte, andererseits aber deutlich weiter in die Vergangenheit zurückreicht und außerdem über die gesamte Zeit gleichbleibend verlässliche Klimaproxies gespeichert hat (JONES & MANN, 2004; NEUKOM & GERGIS, 2012; DENNISTON & LUETSCHER, 2017). Zusätzlich dazu sollte bzw. müsste das Archiv in der gleichen geographischen Einheit liegen, da – wie bereits erwähnt – es je nach Größe des Einzugsgebiets und der klimatischen Bedingungen starke Unterschiede bezüglich des betroffenen Gebiets geben kann und

somit auch kleinräumigere Überflutungen von beiden Paläoklima-Archiven erfasst worden wären (BAKER, 2008).

Eine Analyse von in Baumringen gespeicherten Proxies, wie beispielsweise die Baumringweite/-dichte oder die Variation stabiler Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope, die Hinweise auf bestimmte klimatische, wie beispielsweise feuchte oder trockene Bedingungen liefern könnte, wäre prinzipiell möglich (JONES & MANN, 2004; BALLESTEROS-CÁNOVAS ET AL., 2015). Ebenso könnten anhand des Wachstums, der Form und des Absterbens der Bäume sowie sichtbarer Narben und Abschürfungen von klastischem Material oder anderen Ästen und Bäumen Rückschlüsse auf vergangene Flutereignisse gezogen werden (BALLESTEROS-CÁNOVAS ET AL., 2015; WILHELM ET AL., 2018). Voraussetzung für eine Signalspeicherung ist jedoch, dass sich die Bäume dabei noch im Wachstum befinden, wodurch der durch Baumringe abgedeckte Untersuchungszeitraum ebenfalls lediglich auf die letzten Jahrhunderte (BALLESTEROS-CÁNOVAS ET AL., 2015) bis Jahrtausende (JONES & MANN, 2004) begrenzt ist. Bei der Abschätzung des theoretisch möglichen abgedeckten Zeitraums wird das Potenzial der Baumringe in WILHELM ET AL. (2018) aus diesem Grund sogar kürzer (bzw. schlechter) bewertet als das der historischen Archive. Baumringe sind, wie in Abbildung 1.1 zu sehen ist, unabhängig von sicherlich zahlreichen positiven Aspekten (hohe, bis saisonal-jährliche Auflösung/Datierbarkeit, hohe Empfindlichkeit, große Verbreitung in den subpolaren und mittleren Breiten etc.), für die Erweiterung von historischen Archiven daher meist eher ungeeignet bzw. würden häufig keinen zeitlichen Mehrwert darstellen (JONES & MANN, 2004; WILHELM ET AL., 2018).

In See- und Flusssedimenten können durch die Ablagerung von klastischem Material bei teils hohen Sedimentationsraten ebenfalls hochaufgelöst Klimaproxies gespeichert und Rückschlüsse auf Hochwasserereignisse gezogen werden (OVERPECK ET AL., 1997). Dabei spielen bei der Identifikation von Starkniederschlägen und/oder Überflutungsereignissen vor allem die Erosion und der Eintrag von (organischem (org.)) Bodenmaterial eine große Rolle, wodurch Schichten im Sedimentkörper gespeichert werden, deren Eigenschaften zu einem starken, oft farblichen Kontrast zum umliegenden Sediment führen (OVERPECK ET AL., 1997; GILLI ET AL., 2013). Weitere Eigenschaften von Überflutungsschichten in Sedimentkörpern sind beispielsweise eine abweichende Textur (z.B. Korngröße, Dichte etc.) oder variierende geochemische und/oder isotopische Zusammensetzungen. Liegt außerdem zum einen eine eindeutige Schichtung vor und/oder weisen diese Schichten zum anderen die dafür nötigen Merkmale auf, so können solche See- und Flusssedimente meist mithilfe von Bohrkernen zum Teil saisonal-aufgelöst mithilfe der Radiokarbonmethode oder Lagenzählung datiert werden. (JONES & MANN, 2004; GILLI ET AL., 2013) Diese idealen Voraussetzungen stellen jedoch in der Natur eher die Ausnahme dar (JENNY ET AL., 2014). Vielmehr kann es aufgrund von Erosion und/oder einer Umsortierung der Sedimente zu einer Verfälschung oder Zerstörung der Stratigraphie und der (geordneten) Abfolge abgelagerter Sedimentschichten kommen, was einerseits eine genaue

Datierung erschwert und andererseits eine verlässliche Interpretation der gespeicherten Proxies nahezu unmöglich macht. (JONES & MANN, 2004; JENNY ET AL., 2014; DENNISTON & LUETSCHER, 2017)

1.3 Speläotheme als ideale Paläoklima-Archive für die Erweiterung historischer Überlieferungen

Speläotheme hingegen können Klimasignale kontinuierlich über Jahrhunderte bis Jahrhunderttausende hinweg aufzeichnen und sind durch die Höhlenatmosphäre weitestgehend vor Verwitterung und Erosion geschützt (FAIRCHILD ET AL., 2006A; WONG & BREECKER, 2015; DENNISTON & LUETSCHER, 2017). Die Entwicklung und Anwendung einer präziseren und schnelleren Uran-Thorium-Datierungsmethode ($^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsmethode) mittels Multikollektor-Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-IPC-MS), die dazu noch sehr viel weniger Probenmaterial benötigt als die bis dato eingesetzte Thermische Ionisations Massenspektrometrie (TIMS), eröffnete dem Forschungsfeld außerdem zu Beginn des Jahrtausends neue analytische Möglichkeiten in der räumlichen und somit auch zeitlichen Auflösung bei der Altersbestimmung von Stalagmiten (HOFFMANN ET AL., 2007). Aufgrund der präzisen und absoluten Datierbarkeit waren hochaufgelöste Proxies-Messungen in Tropfsteinen dadurch nicht nur räumlich, sondern nunmehr auch zeitlich besser interpretierbar (SCHOLZ & HOFFMANN, 2011; WONG & BREECKER, 2015). Die Anzahl an Publikationen, in denen Klimaproxies, gespeichert in Speläothemen, für die Rekonstruktion vergangener klimatischer Bedingungen herangezogen wurden, stieg dadurch in den vergangenen zwei Jahrzehnten stark an (WONG & BREECKER, 2015; DENNISTON UND LUETSCHER, 2017) und brachte Veröffentlichungen beispielsweise über stabile Sauerstoff- (LACHNIET, 2009) und Kohlenstoffisotope (FAIRCHILD ET AL., 2006A) oder Spurenelementvariationen (FAIRCHILD & TREBLE, 2009) hervor.

In den Publikationen, in denen Stalagmiten und Flowstones bislang als (direkte) Paläoarchive für die Identifikation vergangener Überschwemmungen benutzt wurden (vgl. z.B. ATKINSON ET AL., 1986; JAILLET ET AL., 2006; MEYER ET AL., 2012; GÁZQUEZ ET AL., 2014), wurden meist Partikelschichten im Speläothem, sogenannte Detritusschichten, als Anzeiger dafür verwendet, dass die betreffende Höhle zu diesem Zeitpunkt und über eine bestimmte Zeitspanne hinweg beispielsweise aufgrund von starken Niederschlägen und/oder Rückstauprozessen, geflutet und folglich der Tropfstein überflutet gewesen sein müsste (vgl. z.B. JAILLET ET AL., 2006; GÁZQUEZ ET AL., 2014; DENNISTON & LUETSCHER, 2017; WILHELM ET AL., 2018). Dabei kann der Detritus als makroskopisch deutliche zusammenhängende Schicht oder als einzelne, zu Schichten konzentrierte mikroskopische Partikel ausgebildet sein (MEYER ET AL., 2012). Über Eingänge oder weitere Verbindungen zur Oberfläche (Klüfte, Schächte, Dolinen etc.) in die Höhle eingetragenes (allochthones) oder durch die Verwitterung des umliegenden Gesteins innerhalb der Höhle gebildetes (autochthones) feinkörniges klastisches Sediment konnte sich so auf dem Tropfstein ablagern und nach Rückgang des Wassers bei erneuter Calcitausfällung und voranschreitendem

Wachstum im Stalagmit oder Flowstone gespeichert werden. (vgl. z.B. FORD & WILLIAMS, 2007; GÁZQUEZ ET AL., 2014; DENNISTON & LUETSCHER, 2017; WILHELM ET AL., 2018)

Deutlich häufiger wurden Stalagmiten aber bisher als (indirekte) Anzeiger der für Überflutungsereignisse vorwiegend verantwortlichen klimatischen Bedingungen und -ereignisse herangezogen und dabei vor allem besonders feuchte/trockene Wachstumsperioden und/oder Anzeichen für das Auftreten von Starkniederschlägen an der Oberfläche und einer damit verbundenen, erhöhten Infiltration in den Karstkörper in den Speläothemen identifiziert (vgl. z.B. CRUZ JR. ET AL., 2005; FAIRCHILD & McMILLAN, 2007; BOCH & SPÖTL, 2011; CRUZ ET AL., 2015), wobei diese Untersuchungen in diesem Moment zumeist nicht mit der Identifikation und dem möglichen Auftreten von Überschwemmungsereignissen in Verbindung standen, sondern allein einen paläoklimatischen Forschungshintergrund vorzuweisen hatten. Für eine zuverlässige Interpretation der paläoklimatischen Informationen macht man sich dabei die Tatsache zu Nutze, dass die in den Tropfsteinen gespeicherten verschiedenen Proxies vereinzelt ein ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen und diese folglich durch verschiedene klimatische Bedingungen, Klimaveränderungen oder -zustände in die gleiche Richtung verändert werden (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Damit können bei einer Analyse mehrerer (biologischer, geochemischer oder physikalischer) Proxies Klimainterpretationen häufig mit zwei oder mehr Proxies belegt werden, weshalb die Anwendung eines Multi-Proxy-Ansatzes in der Speläothemenforschung sich zu einer gängigen Praxis entwickelte (FAIRCHILD ET AL., 2006A; WONG & BREECKER, 2015).

Die größeren räumlichen Möglichkeiten der mittlerweile sehr viel höher aufgelösten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsmethode in Kombination mit zusätzlich möglichen radiometrischen Altersbestimmungen sowie die Möglichkeiten höchstauflöster Spurenelement- und Isotopenanalysen lassen außerdem einen weiteren häufig auftretenden Nachteil von Stalagmiten, die zum Teil langsame Wachstumsrate von „nur“ 10-100 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ vor allem in den gemäßigten Breiten, ebenfalls als vernachlässigbar erscheinen, würde man eine hohe zeitliche jährliche oder sogar saisonale Auflösung der Klimaproxies im Tropfstein erzielen wollen. Des Weiteren sind Karbonatgesteine in nahezu allen Erdzeitaltern abgelagert worden, weshalb diese nach Schätzungen bis zu 25 % der Landoberfläche bzw. Karbonatkarstregionen 10-15 % der eisfreien kontinentalen Gebiete bedecken (FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010). Tropfsteine können daher in vielen Bereichen der Erde und neben Zentral-Europa vor allem auch in dicht besiedelten Gebieten wie Nordamerika oder Ostasien gebildet werden (DENNISTON & LUETSCHER, 2017), zwei weiteren Regionen auf der Erde mit einer weit in die Vergangenheit zurückreichenden Schreibtradition (JONES & MANN, 2004).

Die Vermutung liegt also nahe, dass Speläotheme die ideale Erweiterung zu historischen Archiven darstellen könnten, gerade wenn bei rezent gewachsenen Stalagmiten ein Überschneidungszeitraum

mit den historischen Archiven vorliegt. Hier könnte die zwar deutlich verbesserte, aber häufig trotzdem noch kritische Datiergenauigkeit (siehe Abbildung 1.1) der Speläotheme, welche von zahlreichen Faktoren, aber vor allem von der Datierungsmethode, der Reinheit und dem Alter des Tropfsteins abhängig ist, durch die meist exakten Informationen in historischen Archiven (oft genaue Tages-, Monats- und Jahresangaben) weiter verbessert und spezifische Einzelsignale im Tropfstein einzelnen Überflutungsevents oder Wachstumszeiträume mit auffälligen Verläufen anhaltenden Überschwemmungsperioden zugeordnet werden. Zusätzlich dazu wäre es möglich, die Signale mithilfe der historischen Informationen bezüglich der Ausmaße und Stärke von Überflutungsereignissen zu kalibrieren und zu kategorisieren, um dann – sollte die zeitliche Begrenzung des historischen Archivs erreicht sein – noch ältere Proxies im Tropfstein verlässlich interpretieren zu können. Dadurch würde man den in Abbildung 1.1 angedeuteten geringen Informationsgehalt über Größenordnung und Auswirkungen im Tropfstein umgehen. (WILHELM ET AL., 2018)

1.4 Vorstellung des Forschungsprojekts CheckExtrema und der Arbeiten bezüglich des geologischen Archivs

Eine solche Kombination eben jener zwei Archivtypen wird im Forschungsprojekt CheckExtrema (2016) versucht, bei dem gleichzeitig im historischen Staats- und Stadtarchiv der Stadt Nürnberg und in Stalagmiten aus Höhlen der Fränkischen Schweiz nach Anzeichen auf klimatische Extrem- bzw. Überflutungsereignisse seit Ende des 14./Anfang des 15. Jahrhunderts bzw. etwa ab 1400 gesucht wird. Aufgrund der vielzähligen im Frankendolomit ausgebildeten Höhlen der Fränkischen Schweiz mit zahlreichen potenziell rezent gewachsenen Stalagmiten als geologische Archive, dem Staats- und Stadtarchiv als zwei, aufgrund der besonderen Stadtgeschichte und der langen Schreibtradition Nürnbergs, außergewöhnlich weit zurückreichende historische Archive (KLUGE & SCHUH, 2020) sowie dem engen geographischen Bezug beider Archivtypen zueinander – die Stadt Nürnberg ist lediglich rund 40 km von der Fränkischen Schweiz entfernt – bietet die Region Franken die idealen Voraussetzungen für diesen Forschungsansatz.

Die hier vorliegende Forschungsarbeit hat zum Ziel, die im geologischen Archiv gespeicherten geochemischen und isotopischen Proxies wie spezifische Spurenelementmuster (Magnesium (Mg), Strontium (Sr), Eisen (Fe) etc.) oder den Verlauf stabiler Sauerstoff- ($\delta^{18}\text{O}$) und Kohlenstoffisotope ($\delta^{13}\text{C}$) hochaufgelöst zu untersuchen, mittels verschiedener Datierungsmethoden ($^{230}\text{Th}/\text{U}$, ^{14}C) zeitlich einzuordnen und somit Anzeichen auf Überschwemmungsereignisse bzw. die daran beteiligten klimatischen Prozesse im Tropfstein zu identifizieren. Für die Suche nach einem geeigneten Stalagmiten standen zwei Höhlen in der Fränkischen Schweiz, die Zoolithenhöhle (ZooH) bei Burggailenreuth (nordöstlich von Forchheim) und die Kleine Teufelshöhle (KTH), ein abgetrennter Abschnitt der als Schauhöhle bekannten Großen Teufelshöhle (GTH) bei Pottenstein (südwestlich von

Bayreuth), zur Auswahl. Durch langjährige Forschungstätigkeiten durch die Ruhr-Universität Bochum und die Johannes Gutenberg-Universität Mainz im Projektgebiet, welche vor allem in der Zoolithenhöhle (WURTH, 2002; RICHTER ET AL., 2004, 2014, 2015; RIECHELMANN ET AL., 2019A, 2020) stattfanden, bestand bereits Kontakt zum dortigen Höhlenverein, der Forschungsgruppe Höhle und Karst Franken e.V. (FHKF), welche unter anderem diese beiden Höhlen unterhält und verwaltet.

Zu Beginn des Projekts (März 2016) wurde in beiden Höhlen an mehreren Stalagmiten jeweils ein Bohrkern in variablen Tiefen entnommen und die Tropfsteine mittels $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode somit vordatiert. Anhand der Vordatierungs-Ergebnisse wurde Stalagmit KTH-2 (Stal-KTH-2) als potenziell passendes Untersuchungsobjekt ausgewählt und aus der Kleinen Teufelshöhle entnommen. Am Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW), Abteilung Aquatische Geochemie/Geochemie und Lagerstättenkunde, des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) wurde die Spitze des Tropfsteins auf Höhe der Vordatierung abgetrennt, der Stalagmit anschließend entlang der Wachstumsachse durchtrennt und eine Hälfte zu einer planparallel geschliffenen und polierten Scheibe weiterverarbeitet.

Für eine genaue Altersbestimmung des Tropfsteins wurde entlang der Wachstumsachse an 21 Stellen Calcitmaterial für die ^{14}C -Methode und an acht Stellen Probenmaterial für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung mittels Mikrofräse (Micromill) entnommen. Die Radiokarbonproben wurden in Mannheim am Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) und das Calcitmaterial für die Uran-Thorium-Datierung an der Universität Heidelberg am Institut für Umweltphysik (IUP) mittels Multikollektor Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-IPC-MS) analysiert. Für eine hochaufgelöste Beprobung der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope wurden mit einer Auflösung von 90 μm entlang der Wachstumsachse und ebenfalls unter Benutzung der Micromill insgesamt 823 Proben herausgefräst und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte anschließend mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IR-MS) bestimmt. Für eine noch höhere räumliche Auflösung der stabilen Isotope wurde im oberen Abschnitt von Stal-KTH-2 eine Messung mittels Sekundär-Ionen Massenspektrometer (SIMS) am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg durchgeführt und $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ mit einer Auflösung von 7 bzw. 15 μm analysiert. Eine mit ca. 6 μm hochaufgelöste Analyse der Spurenelemente mittels Laserablation und nachgeschalteter Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) konnte am Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Klimageochemie, in Mainz vollzogen werden.

Im Hinblick auf ein besseres Verständnis des aktuellen Wettergeschehens an der Oberfläche, der Signalübertragung durch den Karstkörper in die Höhle und der Reaktion der Tropfstellen und der Höhlenatmosphären auf etwaige klimatische Veränderungen und somit für eine nachfolgende verlässlichere Interpretation der Klimaproxies (FAIRCHILD ET AL., 2000; CASTEEL & BANNER, 2015), wurden

in beiden Höhlen außerdem noch vor der Entnahme eines passenden Tropfsteins im März 2016 und damit zeitgleich zu der Durchführung der Vordatierungen potenziell passender Tropfsteine verschiedenste Messvorrichtungen eingerichtet und installiert und ein mehrjähriges hochaufgelöstes Monitoring-Programm begonnen. Für ein Monitoring der Höhlenatmosphäre wurden die Parameter der Höhlenatmosphäre (Temperatur [°C], relative Feuchte [%] und CO₂-Konzentration [ppm]) hochaufgelöst mittels Loggern aufgezeichnet. Für eine Beprobung des Tropfwassers hinsichtlich einer Variation der Haupt- und Spurenelemente und der stabilen Wasserisotope Deuterium (δD) und Sauerstoff ($\delta^{18}\text{O}$) wurden in der Zoolithenhöhle zwei (TS 1 und 2) und in der Kleinen Teufelhöhle drei (TS 3, 4 und 5) Tropfstellen (TS), darunter auch die Entnahmestelle des Stalagmiten KTH-2 (TS 3), mit Tropfwassersammlern (TWS) ausgestattet. Ein in den TWS zusätzlich eingesetzter Logger zeichnete die Tropfrate [Tropfen/5 min] auf.

Um das δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Input-Signal des Niederschlags zu erfassen, wurde über der ZooH außerdem ein Niederschlagssammler installiert. Um vor allem den Einfluss von Starkniederschlägen auf das Verhalten der Tropfstellen möglichst hochaufgelöst aufzuzeichnen, wurden das Niederschlags- und Tropfwasser in der Zoolithenhöhle meist wöchentlich und das Tropfwasser in der KTH in Abständen von zwei bis vier Wochen beprobt. Durchgeführt wurde die Beprobung durch Mitglieder der FHKF. Am AGW wurden die Wasserproben gefiltert (0,45 μm) und mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) auf ihre Haupt- und Spurenelemente und mittels einer Flüssigwasserisotopenanalyse (LWIA) auf die stabilen Wasserisotope δD und $\delta^{18}\text{O}$ hin untersucht.

In Abständen von meist ca. 6 bis 12 Wochen wurden im Zeitraum März 2016 bis Mai 2019 außerdem 20 Begehungen in jeweils beiden Höhlen durchgeführt. Die Tätigkeiten hier bestanden vor allem darin, am Tropfwasser physiko-chemische Vor-Ort-Parameter (Wassertemperatur [°C], pH [-], elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]) sowie die Alkalinität [mmol/L] zu bestimmen. Zur Überprüfung der fest installierten CO₂-Logger und um mögliche Ventilationsprozesse in den Höhlen festzustellen, wurde bei jeder Höhlenbegehung der CO₂-Gehalt [ppm] mittels Handmessgerät an verschiedenen markanten Stellen in den Höhlen gemessen. Desweiteren wurde – wenn möglich – frisches Calcitmaterial an den Tropfstellen gesammelt und am AGW ebenfalls mittels IR-MS auf $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ hin analysiert. Außerdem wurden über den Höhlen zahlreiche Gesteins, Boden- und Pflanzenproben entnommen. Die Geochemie wurde mittels energiedispersiver und wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA, WDRFA), die Mineralogie mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Kohlenstoffisotopie mittels IR-MS bestimmt. Die erhobenen Monitoring-Daten wurden einerseits mit Daten (Temperatur [°C], Niederschlagsmenge [mm], δD und $\delta^{18}\text{O}$ etc.) benachbarter Klima- und GNIP-Station und andererseits mit den Ergebnissen vergangener Beprobungs- und Monitoring-Kampagnen der Ruhr-Universität Bochum (MEYER, 2014; RIECHELMANN ET AL., 2014) abgeglichen. Vor allem aufgrund der

nahezu einzigartigen ein- bis vierwöchigen Auflösung der Tropf- und Niederschlagwasserproben über eine so lange Monitoring-Laufzeit von über drei Jahren, stellen die Ergebnisse und Interpretationen des Monitoring-Programms den Hauptteil dieser Forschungsarbeit dar.

Die komplementär zu den naturwissenschaftlichen Untersuchungen stattfindende Analyse der historischen Überlieferungen des Staats- und Stadtarchivs Nürnberg wurde von Historikern des historischen Seminars der Universität Heidelberg durchgeführt. Bei einer anschließenden gemeinsamen Auswertung der Ergebnisse aus geologischem und historischem Archiv stellte sich vor allem die Frage, wann relevante Überschwemmungen im fränkischen Raum stattgefunden haben, wodurch diese verursacht wurden und ob man Anzeichen hierfür gleichzeitig in beiden Archivtypen wiederfinden kann. Dabei könnte bei einer Identifikation von Überschwemmungsereignissen bzw. daran beteiligten Prozessen in beiden Klima-Archiven eine mögliche Datier-Ungenauigkeit in Stalagmit KTH-2 weiter minimiert und die Signal-Intensität im Tropfstein hinsichtlich der Ausmaße und Stärke der jeweiligen Überflutungsereignisse kalibriert werden, um dadurch weitere Extremereignisse, die vor dem 15. Jahrhundert im fränkischen Raum auftraten, im Tropfstein zu identifizieren. Eine solch interdisziplinäre Untersuchung beider Archive hinsichtlich der Identifikation von Extrem- bzw. Überflutungsereignissen wurde bislang noch nicht durchgeführt und wird zeigen, ob eine kombinierte Auswertung natur- und geisteswissenschaftlicher Daten für eine solch spezifische Fragestellung überhaupt möglich bzw. sinnvoll ist.

Zur Einführung in die Thematik werden in Kapitel 2 zunächst die Grundlagen für die Paläoklimaforschung anhand von Speläothemen dargestellt: Nachdem zu Beginn die Entstehungsprozesse und Eigenschaften von Karstaquiferen und Speläothemen erläutert werden, werden anschließend die in dieser Forschungsarbeit verwendeten und analysierten Klimaproxies (Spurenelemente, Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope) und deren hydro- und geochemischen sowie isotopischen Hintergründe näher erklärt. Nachdem anschließend auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Altersdatierung und die Wachstumsphasen von Stalagmiten näher eingegangen wurde wird erläutert, warum ein mehrjähriges Monitoring-Programm unabdingbar für die Interpretation der im Tropfstein aufgezeichneten und gespeicherten Klimasignale ist.

Im Anschluss daran folgt in Kapitel 3 die Beschreibung des Projektgebiets, in der nach einer geographisch bis speläologischen Übersicht über die Fränkische Schweiz die beiden Höhlen in ihrer Entstehung und ihrem Aufbau sowie die Eigenschaften der untersuchten Tropfstellen beschrieben und die wichtigsten Eigenschaften des geologischen Klimaarchivs, dem Tropfstein Stal-KTH-2, erläutert werden. Hintergrundinformationen zu den in historischen Archiven gespeicherten Quelltypen und Informationen, der Stadtgeschichte Nürnbergs und den historischen Archiven erfolgen anschließend im Rahmen eines ersten Exkurses.

Darauf folgend werden die durchgeführten Analysen und Ergebnisse in drei separaten Teilen zusammengefasst und diskutiert:

Nachdem in Kapitel 4 die Methoden und Ergebnisse des Monitoring-Programms und deren Bedeutung für die Interpretation der im Tropfstein gespeicherten Klimasignale beschrieben und anschließend die Erkenntnisse und Rückschlüsse diskutiert werden, folgt mit Kapitel 5 ein rein methodischer Ansatz: Hier werden bei der Analyse von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ die Ergebnisse der innovativen, höchstauflösenden Messmethode (SIMS) mit denen der konventionellen Messmethode (IR-MS) mit vorheriger Micromill-Beprobung verglichen und sowohl die Unterschiede als auch die dafür verantwortlichen Gründe diskutiert. Außerdem werden die an Stal-KTH-2 durchgeführten Datierungsmethoden und das daraus resultierende Altersmodell beschrieben, erläutert und diskutiert.

Das eigentliche Thema dieser Dissertation wird dann in Kapitel 6 behandelt, nämlich der Versuch, mithilfe aller Ergebnisse aus Monitoring und geologischem Archiv in Kombination mit denen des historischen Archivs, Überschwemmungsereignisse in der Region Franken zu rekonstruieren. Hierbei werden auch zum einen die Methodik und Ergebnisse der Spurenelementmessung mittels Laserablation und Massenspektrometrie und zum anderen die Untersuchungen und Ergebnisse der Historiker am Staats- und Stadtarchiv Nürnberg in einem zweiten Exkurs näher beschrieben.

In Kapitel 7 wird nochmals die vollständige Dissertation mit allen Methoden, Ergebnissen und gemachten Aussagen resümiert und schließlich ein Ausblick über noch offene Fragen und mögliche Verbesserungen hinsichtlich des Vorgehens gegeben. Zusätzlich wird über weitere potenziell mögliche Klimaarchive im Projektgebiet oder völlig neue, ebenfalls passende Untersuchungsgebiete spekuliert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kalklösung und -ausfällung im Karstaquifer: So entstehen Speläotheme

2.1.1 Eigenschaften und Aufbau von Karstaquiferen

Kalkhaltige Speläotheme sind in Karbonatgesteinen wie Kalkstein und/oder Dolomitgestein und in den durch Verkarstung entstandenen Hohlformen, zusammenhängend als Karstgrundwasserleiter (Karstaquifere) bezeichnet, ausgebildet (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & BORSATO, 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Karstlandschaften sind Gebiete mit charakteristischer Hydrogeologie und Geomorphologie, die aus einer Kombination aus hoher Gesteinslöslichkeit und gut entwickelter sekundärer Porosität (tektonische Klüfte, sedimentäre Schichtfugen etc.) entstehen (FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010; TRAPPE, 2011). Die dominierende Gesteinsgruppe ist dabei die der Karbonatgesteine (TRAPPE, 2011), welche laut Definition über 50 % Karbonatminerale enthalten (FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010). Kalkstein (CaCO_3) stellt dabei das reine Endglied der Minerale Calcit (und vereinzelt Aragonit) und Dolomitgestein ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) das reine Endglied des Minerals Dolomit dar (FORD & WILLIAMS, 2007; TRAPPE, 2011; HERMAN, 2012). Verunreinigungen im Karbonatgestein wie Tonminerale und die Präzipitate der Kieselsäure können die Löslichkeit beeinflussen und die Verkarstungsfähigkeit reduzieren (BÖGLI, 1978; TRAPPE, 2011). Außerdem sind neben der sekundären Porosität auch die primäre Porosität (Poren der Gesteinsmatrix) und die tertiäre Porosität (Hohlformen/Kanäle) für die Verkarstungsfähigkeit der Karbonatgesteine entscheidend: Grobe und unreine Kalksteine mit einer hohen (ca. 30-50 %) primären Porosität sind schlecht verkarstungsfähig, wohingegen sich Karst in dichtem, reinem und grob geklüftetem Kalkstein mit geringer (< 1 %) primärer Porosität gut entwickeln kann (BÖGLI, 1978; FAIRCHILD ET AL., 2006A; FORD & WILLIAMS, 2007).

Infolge der Verkarstung werden typische oberirdische und unterirdische Lösungsformen gebildet (TRAPPE, 2011): Oberirdisch prägen spezifische korrosionsbedingte Oberflächenformen wie Dolinen oder Kare das Erscheinungsbild der Karstlandschaften (PFEFFER, 2010), unterirdisch werden Karstaquifere mit charakteristischen Grundwasserzirkulationsmustern und typischen Entwässerungsnetzen geformt (BÖGLI, 1978; FORD & WILLIAMS, 2007). Die Verkarstungsfähigkeit von Karbonatgesteinen ist dabei teilweise so hoch, dass Karstgebiete oft keine oder nur geringe Oberflächenabflüsse aufweisen, da der Niederschlag zügig in den Untergrund infiltriert (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die so entstandenen Lösungs- und Hohlformen reichen von kleinräumigen Poren über Spalten und Kanäle bis hin zu großen Höhlen (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Je weiter die Verkarstung dabei voranschreitet, desto tiefer sinkt der Grundwasserspiegel (BÖGLI, 1978; PFEFFER, 2010). Hierfür muss zusätzlich eine unterirdische Entwässerung als weitere zwingende Bedingung für die Bildung von Karstaquiferen vorhanden sein (FORD & WILLIAMS, 2007; TRAPPE, 2011).

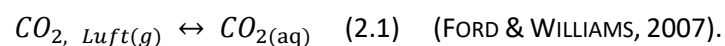
Diese kann dann entstehen, wenn ein Gradient zwischen der Landoberfläche des Karstgebiets und den umliegenden Regionen mit oberflächiger Entwässerung vorliegt. Diese um- und tieferliegenden Regionen werden als Vorflutniveau und das Oberflächengewässer dementsprechend als Vorfluter bezeichnet. (BÖGLI, 1978; FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010)

Durch den Grundwasserspiegel wird der Karstkörper in eine phreatische Zone mit dauernder Wassererfüllung und in eine darüberliegende luftegefüllte (vadose) Zone, die nur zeitweise von Karstwasser durchströmt wird, unterteilt (BÖGLI, 1978; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Speläotheme bilden sich für gewöhnlich in der vadosen Zone, gespeist durch das Tropfwasser aus dem obersten Bereich der vadosen Zone, dem Epikarst (BÖGLI, 1978; PFEFFER, 2010). Die Epikarst-Zone befindet sich direkt unterhalb der in vielen Karstgebieten nur sehr spärlich ausgebildeten Bodenzone und ist drei bis ≥ 30 m mächtig (FORD & WILLIAMS, 2007; FRISIA & BORSATO, 2010), stark (10-30 %) zerklüftet und verkarstet (FRISIA & BORSATO, 2010) und zeichnet sich durch eine hohe Wasserspeicherkapazität aus (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Ein spezieller Bereich der vadosen Zone ist die Hochwasserzone, in der periodisch vadose oder phreatische Bedingungen vorherrschen können (BÖGLI, 1978; PFEFFER, 2010). Bislang wurden vor allem Speläotheme im Bereich dieser Hochwasserzone für die (direkte) Identifikation von Überflutungsereignissen genutzt (DENNISTON & LUETSCHER, 2017). Um die Verkarstung von Karbonatgestein und die Entstehung von Speläothemen erklären zu können, teilen FAIRCHILD ET AL. (2006A) und FAIRCHILD & BAKER (2012) den Karstgrundwasserleiter in einen Auflösungs- und einen Ausfällungsbereich ein.

2.1.2 Lösungsprozesse im Kalkstein

Im Auflösungsbereich, bestehend aus Bodenzone und oberem Epikarst, ist die Lösung von Karbonatgestein der dominierende Prozess (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & BORSATO, 2010). Der Lösungsvorgang erfolgt dabei in einem Stoffsystem vom Typ $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{MeCO}_3$ (mit Me: Ca oder Mg) (BÖGLI, 1978). Der erste Vorgang ist die Diffusion von gasförmigem Kohlenstoffdioxid ($\text{CO}_{2(g)}$) in Niederschlags-, Boden- oder Oberflächenwasser (DREYBRODT, 2012; HERMAN, 2012). Da Karbonatgesteine in reinem Wasser nur schwach löslich sind (FORD & WILLIAMS, 2007), führt erst die Anwesenheit von CO_2 zu höheren Löslichkeiten, vorausgesetzt der CO_2 -Gehalt im Wasser ist geringer als für die Einstellung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts notwendig wäre (PFEFFER, 2010).

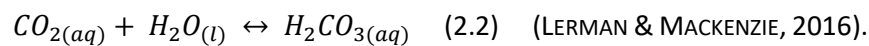
Das $\text{CO}_{2(g)}$ der Luft diffundiert in das Wasser hinein und wird als $\text{CO}_{2(aq)}$ gelöst (Gleichung 2.1) (DREYBRODT, 1988; PFEFFER, 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012):



$\text{CO}_{2(aq)}$ ist dabei im Gleichgewicht und laut dem Henry-Dalton-Gesetz proportional zu dem Partialdruck (P_{CO_2}) der umgebenden Luft gelöst (BÖGLI, 1978; DREYBRODT, 1988). Die beiden CO_2 -Quellen sind zum

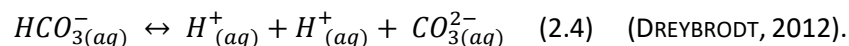
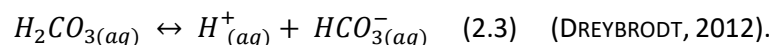
einen die Atmosphäre und zum anderen vor allem die Bodenluft. Während die (weltweite) CO_2 -Konzentration der Atmosphäre laut der Nationalen Ozean- und Atmosphärenbehörde (NOAA) im Jahr 2020 ca. 413 ppm (ca. 0,041 Vol.-%, ESRL.NOAA.GOV, 2020) betrug, können in der Bodenluft aufgrund des Abbaus org. Substanzen durch Mikroorganismen und Bodentiere in Kombination mit auftretender Wurzelatmung CO_2 -Konzentrationen von mehreren Vol.-% (FAIRCHILD & BAKER, 2012) und bis zu 25 Vol.-% (BÖGLI, 1978) erreicht und beim Durchsickern von Oberflächenwasser durch die Bodenzone dementsprechend große Mengen an CO_2 gelöst werden. (PFEFFER, 2010) Bei kälteren Temperaturen und einer dadurch deutlich geringeren mikrobiellen Aktivität wird erheblich weniger CO_2 (ca. 1 Vol.-%) im Boden gebildet (DREYBRODT, 1988; FRISIA & BORSATO, 2010). Zwar kann sich bei niedrigeren Temperaturen mehr CO_2 im Wasser lösen (FORD & WILLIAMS, 2007; HERMAN, 2012), der Faktor der erhöhten CO_2 -Konzentrationen bei höheren Temperaturen aufgrund erhöhter mikrobieller Aktivität überwiegt jedoch in der Regel (FRISIA & BORSATO, 2010). CO_2 ist somit die einzige Komponente im Stoffsystem $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{MeCO}_3$, die stark variieren kann (BÖGLI, 1978).

Rund 0,75 % des $\text{CO}_{2(aq)}$ (bei 4 °C, BÖGLI, 1978) reagiert anschließend mit dem Wasser weiter zu Kohlensäure ($\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$) (Gleichung 2.2) (DREYBRODT, 1988; LERMAN & MACKENZIE, 2016):



$\text{CO}_{2(aq)}$ ist dadurch rund 800 Mal (FAIRCHILD & BAKER, 2012) häufiger in der wässrigen Lösung vorhanden als die $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ -Moleküle. Die Bedeutung von $\text{CO}_{2(aq)}$ und $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ bei der Beschreibung der im Wasser gelösten CO_2 -Spezies ist dabei jedoch trotzdem die gleiche (LERMAN & MACKENZIE, 2016).

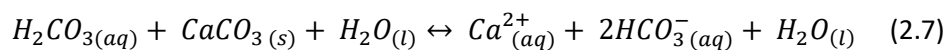
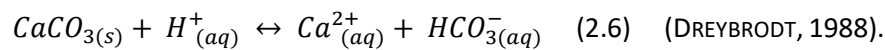
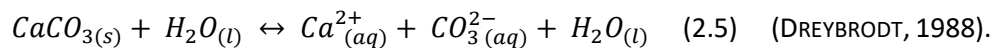
Die mit Gleichung 2.2 dargestellte Reaktion läuft langsam ab, die nachfolgenden Reaktionen hingegen schnell (FORD & WILLIAMS, 2007; DREYBRODT, 2012): Da $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ als Säure völlig dissoziiert ist, bilden sich ein Hydrogenkarbonat-Ion ($\text{HCO}_3^-(aq)$) und ein Wasserstoff-Ion ($\text{H}^+(aq)$). Anschließend dissoziiert das $\text{HCO}_3^-(aq)$ -Ion weiter zu einem Karbonat-Ion ($\text{CO}_3^{2-}(aq)$) und einem zusätzlichen $\text{H}^+(aq)$ -Ion (Gleichung 2.3 und 2.4) (BÖGLI, 1978; FORD & WILLIAMS, 2007; LERMAN & MACKENZIE, 2016):



Diese Reaktionsschritte führen zu einer Änderung des H^+ -Gehalts und damit zu einer Änderung des pH-Wertes (BÖGLI, 1978; FRISIA & BORSATO, 2010). Je nach pH-Wert weisen die Spezies $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} - \text{HCO}_3^-(aq) - \text{CO}_3^{2-}(aq)$ somit unterschiedliche Anteile auf (PFEFFER, 2010; HERMAN, 2012). Während die Lösung von CO_2 in Wasser temperaturgesteuert ist (FORD & WILLIAMS, 2007), hängt die Verteilung der jeweiligen Komponenten innerhalb der Lösung hingegen nur sehr wenig von der Temperatur ab. Bei einem pH-Wert < 4 liegt nur die Spezies $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$ vor (DREYBRODT, 1988). Bei steigendem pH-Wert dissoziiert die Kohlensäure und es werden zunehmend $\text{HCO}_3^-(aq)$ -Ionen gebildet (DREYBRODT, 1988; PFEFFER, 2010).

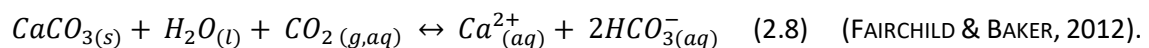
Unter einem pH-Wert von 8,3 existiert praktisch kein $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ in der Lösung (DREYBRODT, 1988). Bei pH-Werten $> 8,3$ ist hingegen $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ völlig dissoziiert und somit nicht mehr als Spezies in der Lösung enthalten. Dagegen beginnen die $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ -Ionen zunehmend zu dissoziieren und $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ wird vermehrt gebildet. (DREYBRODT, 1988; PFEFFER, 2010) Der pH-Wert in Karstlandschaften liegt aufgrund des Verbrauchs der H^+ -Ionen relativ hoch (FRISIA & BORSATO, 2010) und üblicherweise zwischen 6,5 und 8,9 (FORD & WILLIAMS, 2007). In diesem Bereich ist $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ die dominierende Spezies und der Anteil an $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ vernachlässigbar klein (FORD & WILLIAMS, 2007).

Im Rahmen der nachfolgenden Reaktion mit der wässrigen kohlen säurehaltigen Lösung werden Calcium- ($\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$) und Karbonat-Ionen ($\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$) von der Calcit-Mineraloberfläche in drei zeitgleichen Reaktionen freigegeben (Gleichung 2.5 bis 2.7) (BÖGLI, 1978; DREYBRODT, 1988; PFEFFER, 2010):



(Dreybrodt, 1988).

Aus der Addition der Gleichungen 2.1 bis 2.7 resultiert die Summengleichung (Gleichung 2.8) für die Lösung von reinem Kalkstein (FAIRCHILD & BAKER, 2012):



In Abbildung 2.1 sind die Diffusionsprozesse und chemischen Reaktionen während der Auflösung von Calcit nochmals graphisch dargestellt. Diese Bedingungen werden so lange aufrechterhalten, bis sich ein geochemisches und thermodynamisches Gleichgewicht in Gleichung 2.8 eingestellt hat und die Lösung vollständig an Calcit gesättigt ist (offenes System) (FORD & WILLIAMS, 2007; DREYBRODT, 2012; HERMAN, 2012) oder im Falle eines geschlossenen Systems CO_2 nicht mehr effektiv genug nachgeliefert werden kann (DREYBRODT, 1988; PFEFFER, 2010). Nimmt der PCO_2 -Wert zu oder die Temperatur ab, verschiebt sich Gleichung 2.8 wieder nach rechts und das untersättigte Wasser kann Kalkstein erneut lösen (FORD & WILLIAMS, 2007; HERMAN, 2012).

Wie stark Karbonatgestein gelöst wird ist beispielsweise auch von der Mächtigkeit der Bodenzone oder der Porosität des Epikarstes abhängig. Die Calcit-Sättigung der Karstwässer wird üblicherweise mit dem Sättigungsindex ($\text{SI}_{\text{Calcit}}$) ausgedrückt, welcher den Logarithmus des Verhältnisses der gelösten Ca^{2+} -, HCO_3^- - und H^+ -Ionen zu dem erwarteten Gleichgewicht darstellt. (FRISIA & BORSATO, 2010; HERMAN, 2012) Ist der $\text{SI}_{\text{Calcit}} < 0$, ist das Karstwasser an Calcit untersättigt und kann Karbonatgestein lösen. Ist der $\text{SI}_{\text{Calcit}} > 0$, ist das Wasser an Calcit übersättigt und Calcit fällt aus. Bei einem $\text{SI}_{\text{Calcit}} = 0$ ist das Wasser gesättigt. (FRISIA & BORSATO, 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012; HERMAN, 2012)

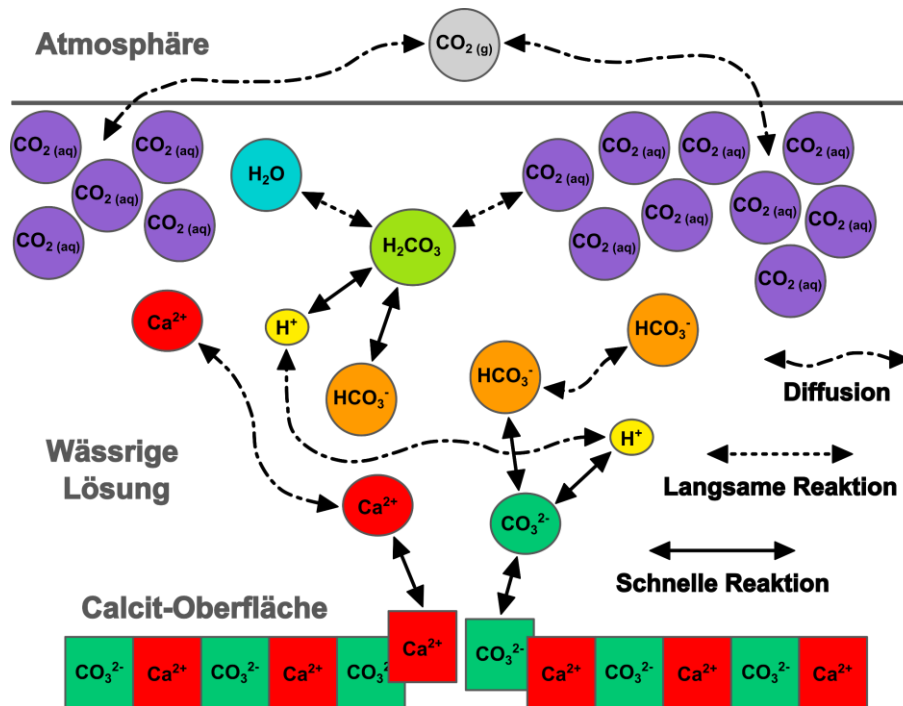


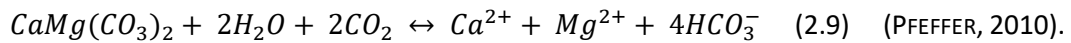
Abbildung 2.1: Übersicht über die Diffusionsprozesse und chemischen Reaktionen während der Auflöserung von Calcit (in Anlehnung an DREYBRODT, 2012; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

Die Kristallstruktur eines idealen Calcits wird aus gleichmäßigen Kation- (Ca^{2+} -Ionen) und Anion-Schichten (CO_3^{2-} -Ionen) aufgebaut (FORD & WILLIAMS, 2007). Werden die Ca-Ionen – auf die Angabe der Ladungshöhe ($^{2+}$) wird im Folgenden meist verzichtet – in den Kation-Schichten durch kleinere Kationen wie Mg, Fe oder Mangan (Mn) oder größere Kationen wie Sr oder Barium (Ba) ausgetauscht, kann dies die Löslichkeit aufgrund der Unordnung im Kristallgitter weiter erhöhen (FORD & WILLIAMS, 2007; ROBERTS, 2016). Die Summenformel für die Lösung von Aragonit ist mit der des Calcits identisch, jedoch besitzt Aragonit aufgrund seiner abweichenden Kristallstruktur eine höhere Löslichkeit als reiner Calcit und ist deshalb bei Oberflächenbedingungen thermodynamisch nur metastabil (FORD & WILLIAMS, 2007). Durch den Austausch der Ca- durch die Mg-Ionen entstehen Calcite mit geringem Mg-Anteil (0-4 Gew.-%), Calcite mit > 4 Gew.-% Mg-Gehalt (Magnesium-Calcite) und Calcite mit höherem Mg-Anteil (11-18 Gew.-%) (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Die Substitution der Ca-Ionen durch die Mg-Ionen im Kristallgitter des Calcits wird als Dolomitisierung bezeichnet. Mg-reiche Calcite entstehen, wenn primär gebildete, frühdiagenetische unverfestigte calcitische Sedimente oder spätdiagenetische, meist bereits verfestigte Kalksteine durch übersättigte Mg-reiche Fluide sekundär umgewandelt werden. (FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010; ROBERTS, 2016) Dabei kann die Substitution unterschiedlich stark und vollständig oder unvollständig ablaufen (FORD & WILLIAMS, 2007). Aufgrund der zunehmenden Unordnung im Kristallgitter erhöht sich auch hier die Löslichkeit des Calcits mit steigendem Mg-Gehalt, weshalb Magnesium-Calcite (FAIRCHILD & BAKER, 2012) und Calcite mit höheren Mg-Gehalten (ROBERTS, 2016) in der Literatur ebenfalls als thermodynamisch metastabil beschrieben werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A; LERMAN & MACKENZIE, 2016).

2.1.3 Bildung und Verkarstung von Dolomitgestein

Stöchiometrischer (idealer) Dolomit besitzt hingegen genau 50 Gew.-% Mg. Durch die gleiche Anzahl an Ca- und Mg-Ionen sind diese im Kristallgitter wieder als gleichmäßige Kation-Schichten zwischen den HCO_3^- -Schichten angeordnet und damit sehr viel stabiler und weniger löslich. (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FORD & WILLIAMS, 2007) Die Summengleichung (Gleichung 2.9) für die Lösung von idealem Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) würde somit lauten (PFEFFER, 2010; HERMAN, 2012):



Diese ideale Form ist jedoch nur selten anzutreffen. Oft substituieren Ca-Ionen in die Mg-Schichten wieder zurück, weshalb die meisten Dolomite etwas mehr Ca-Ionen besitzen und die Summenformel des Dolomits besser als $\text{Ca}_{(1+x)}\text{Mg}_{(1-x)}(\text{CO}_3)_2$ geschrieben werden sollte. (FORD & WILLIAMS, 2007)

Die Reaktion zwischen Dolomit und der kalkaggressiven Lösung läuft außerordentlich langsam ab. Die Bestimmung wichtiger Parameter zur näheren Spezifizierung der Auflösung des Gesteins in Laborversuchen ist daher schwierig und bislang noch nicht sicher nachgewiesen. (FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010; LERMAN & MACKENZIE, 2016) Man geht jedoch davon aus, dass die Löslichkeit auch hier bei steigendem PCO_2 -Wert und sinkenden Temperaturen zunimmt (PFEFFER, 2010; FORD & WILLIAMS, 2007). Lange stand auch die Frage im Raum, ob bei der Auflösung von Dolomit Ca- oder Mg-Ionen gleich stark gelöst (kongruente Lösung) oder ob bei einer inkongruente Lösung entweder Ca- oder Mg bevorzugt freigesetzt werden. Die meisten Versuche deuten bislang auf eine kongruente Lösung von Dolomit hin. (PFEFFER, 2010) Zusätzlich dazu können sowohl die Ca- als auch die Mg-Ionen im Kristallgitter durch andere, ähnlich große Kationen wie zum Beispiel Mn oder Sr ersetzt werden. Je größer auch hier die Unordnung im Kristallgitter, desto löslicher das Gestein. (FORD & WILLIAMS, 2007)

Verfestigter Dolomit ist bei Oberflächenbedingungen damit das am wenigsten lösliche Karbonatmineral (FAIRCHILD ET AL., 2006A; LERMAN & MACKENZIE, 2016). Außerdem weisen primär und sekundär gebildete Dolomite meist eine höhere primäre Porosität als Kalksteine auf, da Dolomite ihre anfängliche primäre Porosität über die Diagenese hinweg weitestgehend beibehalten können (ROBERTS, 2016). Zusätzlich dazu können die kleineren Dolomit-Kristalle die freigewordenen größeren Plätze der Calcit-Kristalle während der Dolomitisierung nicht vollständig ausfüllen und somit Drusen (zusätzliche Hohlräume im Gesteinsverbund) entstehen, was in einer Zunahme der Porosität von 10 bis 15 % resultiert. Aufgrund der höheren Härte reagieren Dolomitgesteine außerdem spröder auf Deformation, was vermehrte tektonische Klüfte im Gesteinsverbund zulässt. (FORD & WILLIAMS, 2007)

Aufgrund der geringeren Löslichkeit und höheren primären Porosität sind Dolomitgesteine im Allgemeinen schlechter verkarstungsfähig und weniger für die Formation von Höhlen geeignet (PFEFFER, 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die infolge der spröden Verformung entstandenen

tektonischen Klüfte stellen daher die Hauptfließwege im Gesteinsverbund dar, eine überwiegende Verkarstung entlang dieser Klüfte und ein daraus entstehendes blockartiges Erscheinungsbild ist oft die Folge (FORD & WILLIAMS, 2007; PFEFFER, 2010). Dolomit verwittert in der Regel zu sandig-schluffigen Rückständen aus Dolomit-Kristallen, welche als Dolomitasche oder Dololomitgrus bezeichnet werden (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die „Dolomitvergrusung“ entwickelt sich dabei vor allem oberflächennah und entlang der bereits erwähnten Klüfte (PFEFFER, 2010). Der häufig gelbbraune Farbton der Dolomitasche resultiert aus der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} (FORD & WILLIAMS, 2007).

2.1.4 Bildung von Speläothemen aus übersättigten Wässern

Calcitische Speläotheme bestehen in erster Linie aus Calciumcarbonat und werden vor allem aus dem Mineral Calcit und teilweise auch aus Aragonit aufgebaut (FAIRCHILD ET AL., 2006A; HERMAN, 2012; WHITE, 2012). Sie werden dann gebildet, wenn das (nahezu) an Calciumkarbonat gesättigte Wasser ($\text{SI}_{\text{Calcit}} \approx 0$) in der vadosen Zone des Karstaquifers auf einen Hohlraum und eine Gasphase mit einem geringeren PCO_2 -Wert als der des Karstwassers trifft (FRISIA & BORSATO, 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Dadurch kommt es zu einer Entgasung von CO_2 aus der Lösung, der pH-Wert steigt an, der Sättigungsindex wird > 1 und Calciumkarbonat fällt aus (FRISIA & BORSATO, 2010; HERMAN, 2012; WHITE, 2012). Je langsamer dabei die Tropfrate, desto länger kann der Prozess der Entgasung andauern (FAIRCHILD & BAKER, 2012; FRISIA & WOODHEAD, 2012). Und je stärker die Differenz zwischen dem CO_2 -Partialdruck im Tropfwasser und in der Gasphase ausfällt, desto mehr CaCO_3 kann ausfallen (FRISIA & BORSATO, 2010; DREYBRODT, 2012; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Neben der Entgasung von CO_2 kann Calcit oder Aragonit auch durch Evaporationsprozesse gebildet werden. Dies geschieht in gut durchlüfteten Höhlen oder in der Nähe von Höhleneingängen (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Stalaktiten und Stalagmiten sind die am häufigsten vorkommenden Speläotheme. Stalaktiten bilden sich im Bereich von Schwächezonen aus und wachsen in Richtung des Höhlenbodens. (FORD & WILLIAMS, 2007; FRISIA & BORSATO, 2010; WHITE, 2012) Strohalmartige Stalaktiten sind zylindrische kleine Röhrchen, die in ihrem Inneren einen Strömungskanal besitzen. Sie wachsen vor allem in ihrer Länge und fast nicht in ihrer Breite. (FORD & WILLIAMS, 2007) Stärkere Stalaktiten entstehen dann, wenn der Strömungskanal blockiert und das Tropfwasser an der Außenseite des Stalaktiten entlangläuft oder das Karstwasser aus einem größeren Bereich an der Decke austritt (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Sie besitzen dann meist eine kegelförmige Form (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Stalagmiten bilden sich am Höhlenboden, wachsen in Richtung der Höhlendecke und werden dabei meist durch das Tropfwasser eines darüberliegenden Stalaktiten gespeist (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & BORSATO, 2010; FRISIA & WOODHEAD, 2012). Sie werden üblicherweise durch dünne Wasserfilme gebildet, welche von der Spitze langsam die Flanken hinunterlaufen und als einzelne Wachstumsschichten präzipitieren (DREYBRODT, 1988; DREYBRODT, 2012; WHITE, 2012). Die Ausbildung

eines Stalagmiten ist nur deshalb möglich, weil der Tropfen vom Stalaktiten abfällt, bevor der gesamte Calcit aus dem Karstwasser präzipitiert werden konnte. Zusätzlich dazu entgast durch das Auftreffen auf die Tropfsteinoberfläche nochmals vermehrt CO_2 , wodurch die Lösung zusätzlich an Calcit übersättigt wird. (FAIRCHILD & BAKER, 2012; WHITE, 2012)

Form und Durchmesser der Stalagmiten sind sehr vielseitig und vor allem vom $\text{SI}_{\text{Calcit}}$, der Tropfrate und der Fallhöhe des Tropfwassers abhängig (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & BORSATO, 2010; FRISIA & WOODHEAD, 2012): Bleibt der Sättigungsindex des Tropfwassers ähnlich, entwickeln sich bei geringeren Tropfraten meist gleichmäßige, schmale und kerzenförmige Tropfsteine. Stalagmiten mit Kerzenform bilden sich ebenso bevorzugt bei höherem $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ aus (FRISIA & WOODHEAD, 2012), der Durchmesser nimmt dabei mit zunehmender Fallhöhe zu. (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD ET AL., 2006A) Durch Tropfwässer mit geringerem $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ werden kegelförmigen Tropfsteine ausgebildet (FORD & WILLIAMS, 2007; DREYBRODT, 2012; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Diese Form entsteht auch dann, wenn bei gleichbleibendem $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ die Tropfrate stärker variiert oder die Fallhöhe noch höher ausfällt (FORD & WILLIAMS, 2007; FRISIA & WOODHEAD, 2012). Die Form dieser Tropfsteine ist schmal und gleichmäßig (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Nach FAIRCHILD ET AL. (2006A) gilt: (1) Je geringer die Tropfrate, desto schmaler der Tropfstein, (2) je höher der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$, desto ungleichmäßiger die Tropfsteinform und (3) je größer die Fallhöhe, desto breiter der Speläothem.

2.1.5 Lamination in Speläothemen

Beim Wachstumsvorgang von Stalagmiten sind neben dem $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ und den Tropfratenvariationen noch weitere chemische und physikalische Prozesse und Parameter von Bedeutung (BAKER ET AL., 2008; FRISIA & BORSATO, 2010; FRISIA & WOODHEAD, 2012). Beispielsweise können org. Bestandteile oder Fremdstoffe im Tropfwasser eine ideale Ausfällung von Calcit stören oder diese mit in die Kristallstruktur eingebaut werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & WOODHEAD, 2012). Der Aufbau von Stalagmiten kann als eine fortschreitende Bildung der einzelnen Wachstumseinheiten erklärt werden, welche als meist gut sortierte übereinanderliegende Wachstumsschichten angeordnet sind (BAKER ET AL., 2008; DREYBRODT, 2012; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Bei immer gleichbleibenden Ablagerungsbedingungen wären die Wachstumsschichten optisch nicht voneinander zu unterscheiden. Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren können sich jedoch spezielle Strukturen und Gefüge (Fabrics) sowie variierende Schichtmächtigkeiten ausbilden und die Wachstumsschichten daher optisch unterschieden werden. (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & WOODHEAD, 2012) Eine sichtbar ausgebildete Schichtung bzw. Lamination ist die Folge (BAKER ET AL., 2008).

Dabei ist das Säulen-Gefüge die am häufigsten vorkommende Struktur (FRISIA & BORSATO, 2010). Makroskopisch besteht dieses Gefüge aus gleichgroßen Kristallen, die mit klaren Grenzen gleichmäßig und senkrecht zur Wachstumsoberfläche angeordnet sind (FRISIA & WOODHEAD, 2012). Jeder

makroskopisch sichtbare Calcitkristall besteht wiederum aus geschichteten, rhomboedrischen Kristallkörnern (Kristalliten) (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA ET AL., 2000). Kristallite wiederum bestehen aus abwechselnden Schichten aus Ca- und CO_3^{2-} -Ionen (FAIRCHILD & BAKER, 2012; WHITE, 2012). Sind die säulenartigen Calcitkristalle ideal gewachsen, erscheint der Stalagmit durchsichtig und farblos (FORD & WILLIAMS, 2007; FRISIA & WOODHEAD, 2012; WHITE, 2012). Kommt es aufgrund vermehrter Verunreinigungen im Tropfwasser und weiterer chemischer und physikalischer Prozesse zu einer gestörten Schichtung der Kristallite, bilden sich opake, milchig-poröse Kristalle mit ungleichmäßigen und unscharfen Kristallgrenzen aus (FRISIA & WOODHEAD, 2012). Diese spezielle Form des Säulen-Gefüges wird als mikrokristallin bezeichnet und meist aus Tropfwässern mit hohen Konzentrationen an Fremdionen und -stoffen wie beispielsweise Organik oder Spurenmetalle wie Fe, Zink (Zn) oder Kupfer (Cu) gebildet (FRISIA & BORSATO, 2010; FRISIA & WOODHEAD, 2012; WHITE, 2012). Die im Tropfwasser mittransportierten org. Komponenten werden oft in die Kristallstruktur des Stalagmiten eingebaut und färben den eigentlich farblosen Calcit meist hellbraun, orange oder braun (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012; WHITE, 2012). Bei einem dendritischen Gefüge sind die rhomboedrischen Kristallite zu polykristallinen Ketten aufgestapelt und weiter zu verzweigten Gerüsten verbunden (FRISIA ET AL., 2000; FRISIA & BORSATO, 2010). Diese Gefüge-Art bildet sich vor allem im Eingangsbereich von Höhlen, wodurch kinetische und Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse bei der Ausfällung des Calcits eine wichtige Rolle zu spielen scheinen (FRISIA ET AL., 2000; FORD & WILLIAMS, 2007; FRISIA & BORSATO, 2010).

Die Bildung von Aragonit in Höhlen ist von zahlreichen Faktoren abhängig, von denen bislang aber noch nicht alle sicher verstanden wurden (FORD & WILLIAMS, 2007). Primär geht man davon aus, dass Aragonit bevorzugt bei hohen Mg/Ca-Verhältnissen von > 1 (FAIRCHILD & BAKER, 2012), einem $\text{SI}_{\text{Calcit}} < 0,8$ und höheren pH-Werten gebildet wird (FAIRCHILD ET AL., 2006A; WHITE, 2012). Da Aragonit bei Oberflächenbedingungen thermodynamisch instabil ist, kann der anfänglich gebildete metastabile Aragonit auch wieder aufgelöst und durch Calcit ersetzt werden (FAIRCHILD & BAKER, 2012; FRISIA & WOODHEAD, 2012). Trotzdem existieren Speläotheme, in denen Aragonit über lange Zeit stabil bleibt (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Auch eine wechsellagige Aragonit-/Calcit-Schichtung wurde beobachtet (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FORD & WILLIAMS, 2007). Es kann jedoch auch zu Wiederauflösungserscheinungen bezüglich des Calcits selbst kommen, wenn das Karstwasser immer noch kalkaggressiv in die Höhle eintreten kann. Kleine Erosionslöcher und -dellen an der Oberfläche sind die Folge. (FORD & WILLIAMS, 2007) Anschließend können diese Löcher mit frischem Calcit ausgefüllt werden und der Stalagmit weiterwachsen (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Sollten aufgrund mehrerer Wiederauflösungs- und Ausfällungszyklen die Gefüge des neuen und alten Calcits miteinander verwachsen, können sich komplexe Strukturen ausbilden, was eine Unterscheidung zwischen primärem und sekundärem Calcit erschwert (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Die beschriebenen Prozesse resultieren somit aus der chemischen Zusammensetzung und der Menge des Tropfwassers und aus den Eigenschaften der Höhlenatmosphäre (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FRISIA & BORSATO, 2010). Sowohl die Zusammensetzung und Menge des Tropfwassers als auch die Bedingungen in der Höhle unterliegen dabei oft Schwankungen mit gleichmäßigen Intervallen, wobei saisonale bis jährliche Schwankungen am häufigsten auftreten (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Eine jährliche Lamination ist die am häufigsten auftretende Form. Bei schnell reagierenden Tropfstellen können Klimasignale bei hohen Wachstumsraten aber auch noch höher aufgelöst gespeichert werden. (FAIRCHILD & BAKER, 2012; NAGRA ET AL., 2017) Jede(r) Tropfstelle/Stalagmit reagiert folglich individuell auf die beschriebenen Einflüsse, selbst wenn sich mehrere Tropfsteine im selben Höhlenbereich bilden konnten (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Weiterhin können auch verschiedene Bereiche einer Höhle individuell auf äußere Einflüsse reagieren (FAIRCHILD & TREBLE, 2009).

Typische Laminae in klimatisch saisonal geprägten Gebieten sind oft Paarungen zweier unterschiedlicher Schichten (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Häufig werden sogenannte Infiltrations-Laminae beobachtet, die sich vor allem im Herbst durch erhöhte Infiltrationsraten bilden, den Transport und Einbau von org. Material aus der Bodenzone widerspiegeln (FAIRCHILD & BAKER, 2012) und die sich meist mit reineren Schichten abwechseln (FORD & WILLIAMS, 2007; NAGRA ET AL., 2017). Weiterhin können Wachstumsschichten auch aufgrund ihres Detritusgehalts unterschieden werden, wobei auch hier höhere Infiltrationsraten entscheidend sind. (BAKER ET AL., 2008; FAIRCHILD & TREBLE, 2009) Es können aber auch durch variierende Spurenelement-Konzentrationen oder unterschiedliche $\delta^{18}\text{O}$ - und/oder $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse unsichtbare Schichtungen ausgebildet werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A; NAGRA ET AL., 2017). Dabei müssen die sichtbaren und unsichtbaren Lagen nicht zwingend mit einer Änderung des Gefüges oder der Mineralogie einhergehen (BAKER ET AL., 2008; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Aufgrund des Zusammenhangs zwischen dem Gehalt an Fremd-Ionen im Tropfwasser und der Ausbildung verschiedener Gefüge hängen die Schichtungsarten, an denen org. Komponenten oder Spurenelemente beteiligt sind, jedoch häufig mit Gefüge- oder Mineralogie-Änderungen zusammen. Eine Lamination von $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ ist von diesem Zusammenhang meist nicht direkt betroffen. Eine Ausnahme bildet dabei das dendritische Gefüge, bei dem aufgrund der kinetischen Prozesse sowohl das Signal der Spurenelemente als auch das der stabilen Isotope verändert wird. (FAIRCHILD ET AL., 2006A)

Abbildung 2.2 gibt eine Übersicht über die Einteilung des Karstaquifers und die an der Bildung von Speläothemen beteiligten Prozessen. Zusätzlich sind Speläothemen mit Detritusschichten und Sedimentmaterial für mögliche Anzeiger von Überschwemmungsereignissen abgebildet.

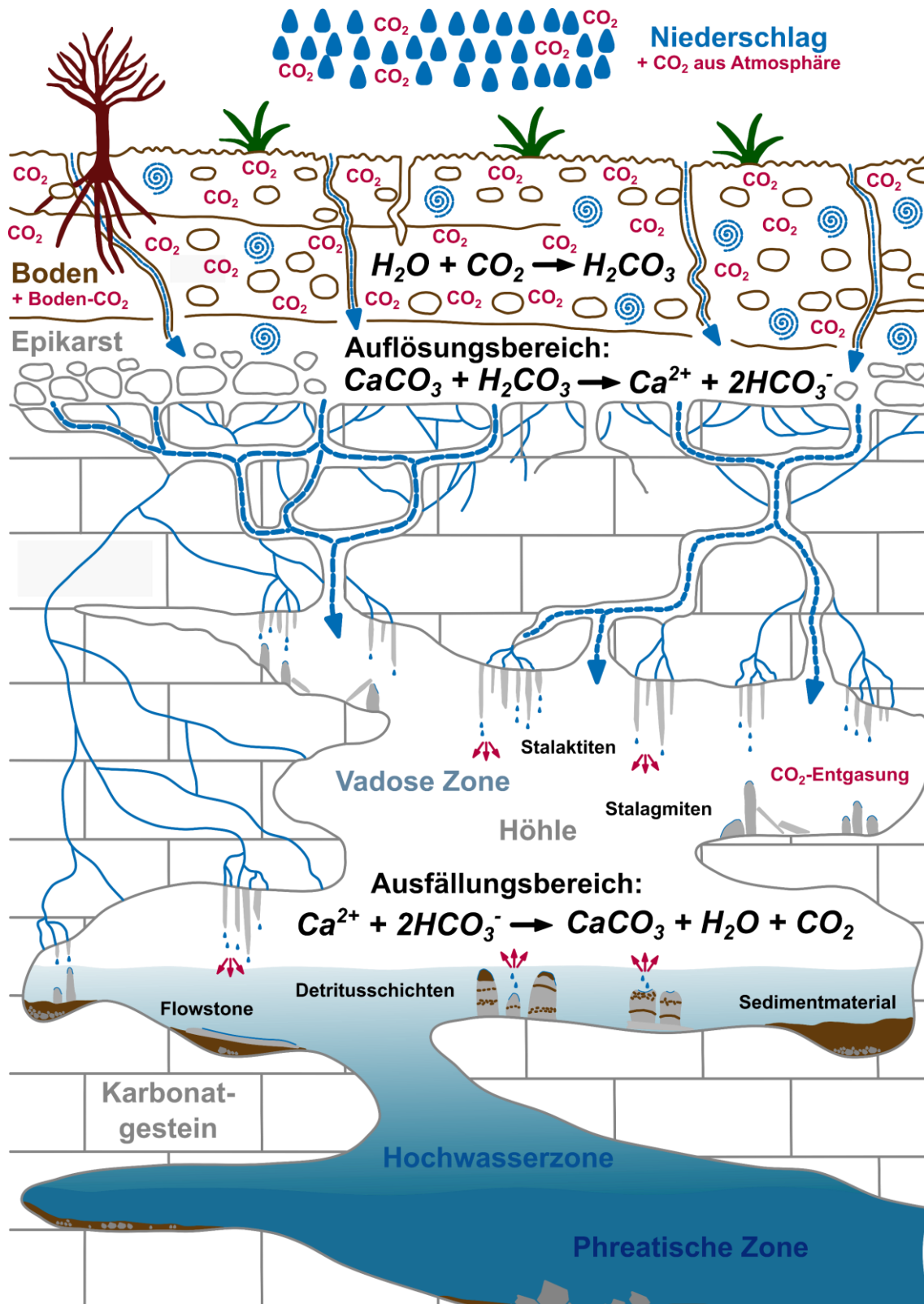


Abbildung 2.2: Ausbildung des Karstaquifers im Karbonatgestein, Einteilung des Karstaquifers in vadose & phreatische Zone und die an der Kalkauflösung & Bildung von Speläothemen beteiligten Prozesse im Auflösungs- und Ausfällungsbereich (vereinzelt in Anlehnung an FAIRCHILD ET AL., 2006A, Originalabbildung aus TOOTH, 2000; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

2.2 Spezifische Spurenelementmuster als Klima-Indikatoren im Tropfwasser und gespeichert in Speläothemen

2.2.1 Herkunftsregion: Oberer Epikarst und Bodenzone

2.2.1.1 Einteilung der Spurenelemente in zwei Gruppen

Das Karbonatgestein im oberen Epikarst und die überwiegend anorganischen (anorg.) Bestandteile der darüberliegenden Bodenzone stellen die Herkunftsorte der meisten Spurenelemente (SE) dar (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; NAGRA ET AL., 2017). Dabei kann bezüglich des Ursprungs der SE zwischen zwei verschiedenen Gruppen unterschieden werden (NAGRA ET AL., 2017): Die Gruppe der vom Grundgestein beeinflussten SE (Gruppe 1) wird zusammen mit dem Hauptanteil des Calciums vor allem durch die Auflösung der Karbonatgesteine in gelöster Form mobilisiert (FAIRCHILD ET AL., 2000; HUANG ET AL., 2001; FAIRCHILD ET AL., 2006A). Dazu gehören Mg, Sr und Ba (TREBLE ET AL., 2003; FAIRCHILD & TREBLE, 2009; NAGRA ET AL., 2017). Die Elemente Natrium (Na), Kalium (K) und Mg werden neben Ca im Rahmen von wasserchemischen Analysen zwar als Hauptelemente geführt, zur besseren Übersicht hier aber ebenfalls als Spurenelemente bezeichnet.

Gruppe 2 wird von SE repräsentiert, deren Konzentrationen im Tropfwasser aufgrund verschiedener Prozesse in der Bodenzone beeinflusst wird (FAIRCHILD & BAKER, 2012; VIERS & OLIVA, 2017). Bei diesen Prozessen handelt es sich vor allem um Verwitterungsprozesse und die Auflösung, Veränderung und Neubildung vorhandener Mineralgruppen in der Bodenzone (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012; VIERS & OLIVA, 2017). Werden bei der Verwitterung mobile, leicht lösliche SE frei, können diese in gelöster Form aus der Bodenzone abtransportiert werden (BLUME ET AL., 2010). Sind primäre oder sekundäre Minerale thermodynamisch sehr stabil und schwer löslich, werden diese nicht durch Verwitterungsprozesse weiter zersetzt, sondern je nach Größe als gesamtes Kolloid oder Partikel mobilisiert (BALDINI, ET AL., 2012; HARTLAND ET AL., 2012; NAGRA ET AL., 2017). Diese SE der Gruppe 2 können auch oft in Verbindung mit org. Material auftreten und die org. Komponenten als Komplexbildner und Transportmedium der SE fungieren (FAIRCHILD & BAKER, 2012; HARTLAND ET AL., 2012). SE, die neben Ca vor allem in gelöster Form aus der Bodenzone ausgewaschen werden, sind Na, K, Mg, Sr, Ba und Phosphor (P) (BLUME ET AL., 2010). SE, die häufig partikulär oder in Form von Kolloiden transportiert werden sind Fe, Cu, Zn, Mn, Silizium (Si), Aluminium (Al), Nickel (Ni) oder Titan (Ti) (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; HARTLAND ET AL., 2012; NAGRA ET AL., 2017).

2.2.1.2 Auftretende Mineralgruppen, ablaufende Verwitterungsprozesse und dabei freigesetzte Spurenelemente sowie weitere SE-Quellen

Rund 98 Gew.-% der Bodenzone werden durch die Elemente O (Sauerstoff), Si, Al, Fe, Ca, Na, K und Mg repräsentiert (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012), die je nach Element und Bodenart in

löslichen und weniger löslichen primären und/oder sekundären Mineralen wie beispielsweise Silikaten, Karbonaten, Sulfaten, Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden gespeichert sein können (GROTZINGER ET AL., 2008; BLUME ET AL., 2010). Die org. Bestandteile in Form von vorhandener Vegetation und der Flora und Fauna der Bodenzone sind für den Eintrag und die Zersetzung des org. Materials und die Struktur des Bodens verantwortlich (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Die Bodenbildungsprozesse sind sehr stark von den klimatischen und hydrologischen Rahmenbedingungen (Niederschlag (N) und Temperatur) und hier vor allem von dem effektiven Niederschlag N_{eff} ($N - \text{Evapotranspiration (E)}$) abhängig (WACKERBARTH ET AL., 2010; TRAPPE, 2011). Während N_{eff} den Anteil des Niederschlags widerspiegelt, der in den Karstaquifer infiltriert, und der Niederschlag und die Temperatur somit die Wasserbewegung in der Bodenzone und dem Epikarst kontrollieren (FAIRCHILD & BAKER, 2012), kontrolliert die Temperatur vor allem auch die mikrobielle Aktivität und die Produktion des Boden- CO_2 (BÖGLI, 1978; DREYBRODT, 1988). Während die physikalische Verwitterung vor allem die Auflockerung und Zerteilung der Karbonatgesteine steuert (GROTZINGER ET AL., 2008; BLUME ET AL., 2010), stehen bei der Auflösung, Spaltung und Umformung der in der Bodenzone enthaltenen primären und sekundären Minerale neben der Auflösung (Verkarstung) der Karbonatminerale vor allem die chemischen Verwitterungsprozesse Hydrolyse, Hydratation und Oxidation im Vordergrund (FORD & WILLIAMS, 2012).

Bei der hydrolytischen Zersetzung von Silikaten werden H-Ionen in die Struktur aufgenommen und dafür die in der Struktur enthaltenen Kationen abgegeben (MARKL, 2008; GROTZINGER ET AL., 2008). Die unlöslichen Nebenprodukte bleiben als Rückstände oder neu gebildete sekundäre Minerale in der Bodenzone zurück, die löslichen Nebenprodukte werden durch das Karstwasser abtransportiert (MARKL, 2008; FAIRCHILD & BAKER, 2012; VIERS & OLIVA, 2017). Die H-Ionen in der wässrigen Lösung stammen ebenfalls aus der Diffusion von Boden- $\text{CO}_2(\text{g})$ in wässrige Lösungen, der Reaktion des $\text{CO}_2(\text{aq})$ mit der wässrigen Lösung und der anschließenden Dissoziation der Kohlensäure (DREYBRODT, 1988; LERMAN & MACKENZIE, 2016; VIERS & OLIVA, 2017). Die Spaltung bzw. Verwitterung von Feldspäten ist der am häufigsten beschriebene hydrolytische Prozess (GROTZINGER ET AL., 2008; BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Diese Na-K-Ca-Al-Gerüstsilikate sind vermehrt auch in den von Karbonatgestein beeinflussten Böden vertreten (GROTZINGER ET AL., 2008; BLUME ET AL., 2010; TRAPPE, 2011). Reine Endglieder wie Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Kalifeldspäte (z.B. Orthoklas, KAlSi_3O_8) treten in der Natur nur sehr selten auf. Kalifeldspäte können auch Na-Ionen enthalten, weshalb sie zusammen mit dem Albit als Alkalifeldspäte gruppiert werden. Plagioklase (Ca-Na-Feldspäte) stellen die Mischungsreihe zwischen dem Albit und dem Anorthit dar. (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010)

Werden die leicht löslichen Bestandteile abtransportiert, werden aus den in der Bodenzone verbleibenden Bausteinen in der Regel Tonminerale gebildet (VIERS & OLIVA, 2017). Bei der Verwitterung von Feldspäten bildet sich vor allem Kaolinit (BLUME ET AL., 2010; TRAPPE, 2011), ein dioktaedrisches Zweischichtmineral (T-O) ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Die nicht für den Umbau benötigten Bestandteile wie die K- und Ca-Ionen und die überschüssige Orthokieselsäure (H_4SiO_2 oder $\text{Si}(\text{OH})_4$) liegen in gelöster Form vor und werden abtransportiert. (BLUME ET AL., 2010; LEHMANN, 2017) Weiterhin kann Kaolinit auch durch die Verwitterung von Illit gebildet werden, welches als dioktaedrisches Dreischichtmineral (T-O-T) ebenfalls in Böden über Karbonatgestein auftritt (BLUME ET AL., 2010; TRAPPE, 2011). Die I-Schicht besteht aus K-Ionen. Illit besitzt die Summenformel $(\text{K}, \text{X}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2 (\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ mit X als weitere mögliche Position Austauschaktionen in der Interlayerschicht aufzunehmen. (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010)

Teilweise können zusätzlich die (frisch gebildeten) Kaolinite (oder Illite und andere Tonminerale) weiter chemisch umgewandelt werden (GROTZINGER ET AL., 2008; VIERS & OLIVA, 2017). Durch die Spaltung der Tonminerale wird wiederum Orthokieselsäure frei und mit der wässrigen Lösung abtransportiert, weshalb die Konzentration an Al stetig zunimmt (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012; LEHMANN, 2017). Al ist nur sehr schwer löslich, weil es sofort an anderer Stelle wieder eingebaut oder als stabile Mineralform gebunden wird (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). In den gemäßigten Klimaten stellen Tonminerale die häufigsten sekundären Verwitterungsprodukte dar (TRAPPE, 2011). Kommt es trotzdem zu einer Verwitterung der Tonminerale, wird das freie Al durch die Bildung von (strukturell einfacheren) Tonmineralen aus der Lösung entfernt, in der I-Schicht von Dreischicht-Tonmineralen eingebaut oder in Verbindung mit Huminstoffen als schwerlösliche Al-Komplexe (Kolloide) gebunden (BLUME ET AL., 2010).

Quarz (SiO_2) ist der Hauptvertreter der Oxide und Hydroxide (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010; TRAPPE, 2011), stellt nach den Feldspäten das zweithäufigste gesteinsbildende Minerale dar und ist somit vermehrt auch in Böden über Karbonatgesteinen vertreten (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Das bei der Verwitterung von Feldspäten und Tonmineralen freiwerdende Si wird weitestgehend für die Bildung der beschriebenen Verwitterungsprodukte verwendet, eine sekundäre Bildung von Quarz tritt fast nicht auf (BLUME ET AL., 2010). Wegen seiner stark vernetzten Gerüststruktur besitzt Quarz aber eine sehr hohe Verwitterungsresistenz, was zu einer Anreicherung des Minerals vor allem bei Verwitterungs- und Transportprozessen führt. Quarz tritt folglich vor allem als primäres Mineral im Boden auf. (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010)

Neben Al-Ionen werden bei der Verwitterung von Feldspäten und Tonmineralen aber auch bei der Auflösung von Karbonatmineralen Fe-Ionen frei, welche sofort als unlösliche Fe(III)-Oxide ausfallen (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010; LEHMANN, 2017). Eisen liegt in Calcit und Dolomit sowie in Feldspäten

und Tonmineralen meist als zweiwertige Form vor (BLUME ET AL., 2010). Das durch Auflösung und Hydrolyse freigesetzte Fe^{2+} wird vom Sauerstoff der Atmosphäre zu dreiwertigem Eisen oxidiert (aerobe Bedingungen) und Fe^{3+} weiter zu Eisenhydroxiden hydrolysiert (GROTZINGER ET AL., 2008; MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Genau wie Al wird Fe in oxidierenden Lösungen somit fast nicht transportiert (MARKL, 2008). Die beiden häufigsten Eisenhydroxide in Böden und Gesteinen sind Goethit (FeOOH) und Hämatit (Fe_2O_3), wobei Goethit in den gemäßigten Klimaten dominiert und den Böden ihre typische rostbraune Farbe verleiht (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Kommt es beispielsweise aufgrund von Rückstauprozessen an tonreichen Bodenschichten zu reduzierenden anaeroben Bedingungen, werden die Oxide aufgelöst und Fe^{2+} wird mobil (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Jedoch bleibt Fe^{2+} nur so lange mobil, bis das Ion wieder aerobe Bedingungen erreicht und wieder als Eisenhydroxid ausfällt (BLUME ET AL., 2010; LEHMANN, 2017). Aufgrund ihrer sehr niedrigen Löslichkeit bilden Eisenhydroxide sehr kleine Kristalle mit großen spezifischen Oberflächen aus. Dadurch besitzen sie die Fähigkeit, SE wie beispielsweise Yttrium (Y) oder einzubauen. (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012)

Genau wie Fe(III)-Oxide stellen auch Mn- und Ti-Oxide vor allem Verwitterungsprodukte und Mineralneubildungen in Böden dar (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Mn-Oxide (MnO_2) werden direkt bei der Verwitterung Mn-haltiger Minerale ausgefällt (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Das dadurch entstehende Ladungsdefizit wird ausgeglichen, indem ein- und zweiwertige Kationen wie Na, K, Ca, Ba, Al oder Fe in die Struktur aufgenommen werden. Genau wie Fe^{2+} können auch die Mn-Ionen unter reduzierenden Bedingungen mobilisiert werden oder als Mn-Oxide Schwermetalle wie Ni, Zn oder Blei (Pb) binden. Ti kann nach der Verwitterung Ti-haltiger Minerale entweder in Tonminerale eingebaut werden oder als Anatas (TiO_2), einem Ti-Oxid, ausfallen. Mn- und Ti-Oxide treten in den gemäßigten Klimaten nur vereinzelt auf. (BLUME ET AL., 2010)

Die Auflösung vorhandener Sulfatminerale wie Anhydrit (CaSO_4) oder Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) erfolgt in Form von Hydratation (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Dabei werden die Mineraloberflächen mit H_2O -Molekülen benetzt (hydratisiert) und dadurch dissoziiert (BLUME ET AL., 2010). Dadurch, dass für die Hydratation keine H^+ -Ionen benötigt werden, ist die Löslichkeit von Sulfaten zusammen mit Alkali- und Erdalkalisalzen wie beispielsweise Halit (NaCl) oder Kalisalze (KCl) in der Regel sehr hoch und meist noch höher als die der Karbonate (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010). Je länger die Verweilzeit in der Bodenzone andauert, desto mehr gewinnen langsamere Verwitterungsprozesse wie die Hydrolyse daher an Bedeutung (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Je länger die Verwitterung anhält, desto weniger primäre Minerale sind noch im Boden vorhanden und desto mehr Verwitterungsprodukte und sekundäre Minerale werden gebildet (BLUME ET AL., 2010; LEHMANN, 2017; VIERS & OLIVA, 2017). Quarz ist in Böden über Karbonatgestein mit < 50 % vertreten,

der Feldspatanteil liegt häufig bei etwa 5-30 % (BLUME ET AL., 2010). Ebenso können die Anteile von Tonmineralen, Oxiden und Hydroxiden stark variieren (BLUME ET AL., 2010; TRAPPE, 2011). Weiterhin sind in zahlreichen Böden über Karbonatgestein in den gemäßigten Klimaten (immer noch) Karbonate vertreten (BLUME ET AL., 2010). Die Mineralvielfalt der Böden oberhalb von Karbonatgesteinen resultiert dabei auch aus der Anwesenheit der Verwitterungsrückstände zwischengeschalteter Kalk-Mergel-Wechselfolgen (TRAPPE, 2011). Mergel sind Karbonatgesteine mit 25-75 % Hydrogenkarbonat und Übergängen zu Ton- und Sandsteinen, in denen neben Karbonaten, Tonmineralen und Quarz auch Feldspäte und Fe-Oxide auftreten können (BLUME ET AL., 2010). Eine weitere Quelle sind der äolische Transport und die Ablagerung von Fremdmaterial wie beispielsweise der globale rezente Transport von Stäuben oder die periglazialen Lössablagerungen über Europa (BLUME ET AL., 2010; TRAPPE, 2011).

Einige SE können außer den bisher genannten Boden- und Verwitterungsprozessen auch noch weitere Quellen besitzen. So können über den Niederschlag maritime Aerosole (Na, Mg) in den Karstkörper eingetragen werden. (FAIRCHILD ET AL., 2000; LEHMANN, 2017)

2.2.1.3 Spurenelement P und der Transport durch org. Substanzen

P kommt in der Bodenzone ausschließlich in oxidiertem Zustand als Orthophosphat (PO_4^{3-}) und dabei vor allem in gebundener Form aber auch adsorbiert an Bestandteile der Bodenzone vor (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die natürlichen Quellen von P sind Phosphatminerale, wobei die Mineralgruppe der Apatite (z.B. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) deutlich überwiegt (MARKL, 2008). In gebundener Form existiert P vor allem an Oberflächen von Tonmineralen und/oder Al- und Fe-Oxiden (BLUME ET AL., 2010) oder ist an Fe- und Al-organischen Verbindungen und weiteren org. Verbindungen adsorbiert (FAIRCHILD & BAKER, 2012). P kann dann mobil werden, wenn die Al- und Fe-Oxide aufgelöst oder die Tonminerale zersetzt werden, sich die schwer löslichen org. Verbindungen auflösen oder Vegetation abgebaut wird (BLUME ET AL., 2010; BALDINI ET AL., 2012).

Neben dem Transport von P spielen org. Substanzen auch bei der Fixierung weiterer SE eine wichtige Rolle (BALDINI ET AL., 2012; HARTLAND ET AL., 2012). Dabei werden unter dem Begriff org. Substanz (NOM) alle org. Komponenten außer lebende Organismen und anthropogene Bestandteile zusammengefasst (HARTLAND ET AL., 2012). Den Abbau org. Substanzen nennt man Zersetzung, eine weitere Umwandlung in Huminstoffe Humifizierung (BLUME ET AL., 2010). Huminstoffe sind org. Substanzen ohne makroskopisch erkennbare Gewebestrukturen, die den Großteil der org. Substanz in der Lösung ausmachen (BLUME ET AL., 2010; HARTLAND ET AL., 2012). Als Mineralisierung bezeichnet man den vollständigen mikrobiellen Abbau org. Substanzen zu anorganischen Stoffen (BLUME ET AL., 2010). Huminstoffe sind gegen Mineralisierung stabilisiert und besitzen somit eine hohe Verweilzeit im Boden (BLUME ET AL., 2010; HARTLAND ET AL., 2012). Aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche können diese eine Vielzahl von SE in der Bodenzone adsorbieren. Zusätzlich werden Metalle wie Al, Fe, Mn mithilfe

der Huminstoffe komplexiert. Dadurch bilden sich schwer lösliche organo-metallische Komplexe im Boden (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Weiterhin können org. Substanzen durch die Wechselwirkung mit Tonmineralen und Eisenoxiden gegen den mikrobiellen Abbau geschützt werden (BLUME ET AL., 2010) und sich sogenannte „Ton-Humus-Assoziate“ bilden, die ebenfalls eine hohe Stabilität aufweisen (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

2.2.2 Mobilisierung und Transport der SE in gelöster, kolloidal und partikulärer Form

Die SE können in gelöster Form, in Verbindung mit org. und anorg. Kolloiden oder als Partikel in der Bodenzone und im Epikarst auftreten (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; NAGRA ET AL., 2017). Häufig wird die Grenze zwischen org. Feststoffen und der gelösten org. Substanz (DOM) bzw. dem gelösten org. Kohlenstoff (DOC) in der Literatur mit $0,45 \mu\text{m}$ angegeben (HARTLAND ET AL., 2010; HARTLAND ET AL., 2012). Dementsprechend werden Proben in der Wasseranalytik mit Filtern mit $0,45 \mu\text{m}$ Maschenweite routinemäßig gefiltert (FAIRCHILD & BAKER, 2012). In natürlichen aquatischen Systemen existieren org. und anorg. Kolloide jedoch bis zu Größen von 1 nm ($0,001 \mu\text{m}$) (HARTLAND ET AL., 2010). Da org. und anorg. Feststoffe $> 1 \mu\text{m}$ als Partikel bezeichnet werden (LEAD & WILKINSON, 2006A; HARTLAND ET AL., 2010), werden Kolloide demnach als Material mit mindestens einer Einheit in dem Größenbereich zwischen 1 nm und $1 \mu\text{m}$ definiert (LEAD & WILKINSON, 2006A).

LEAD & WILKINSON (2006A) haben in aquatischen Systemen auftretende Partikel, Kolloide und gelöste Stoffe größenmäßig eingeordnet. Die Auswahl in Abbildung 2.3 ist an Karstaquifere angepasst.

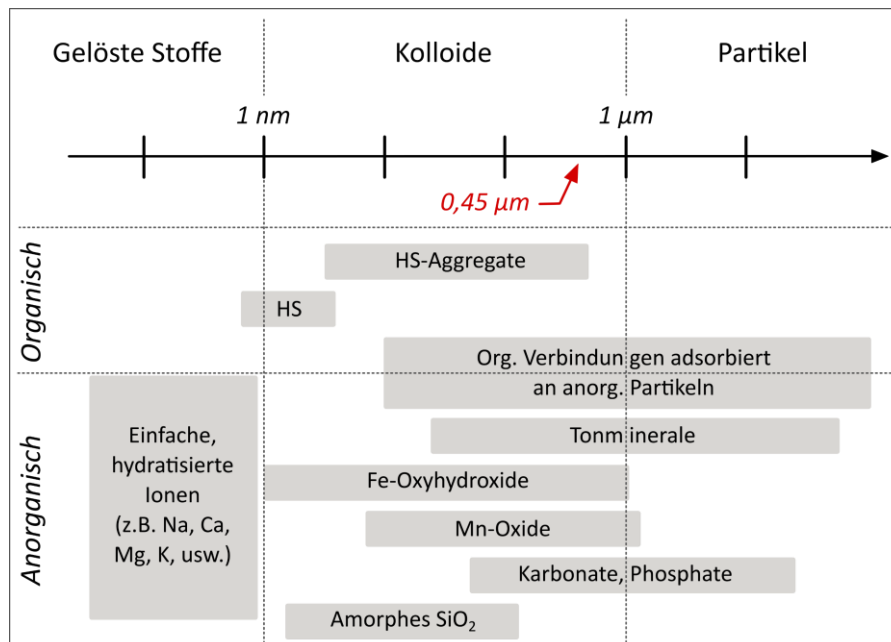


Abbildung 2.3: Verschiedene Bodenbestandteile und die Einteilung in gelöste Stoffe, Kolloide und Partikel (in Anlehnung an LEAD & WILKINSON, 2006A, Originalabbildung aus LEAD & WILKINSON, 2006B; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).

Die Auflistung von LEAD & WILKINSON (2006A) wurde teilweise von FAIRCHILD & TREBLE (2009) für Karstwässer übernommen und mit wichtigen SE in der Stalagmitenforschung ergänzt (Abbildung 2.4).

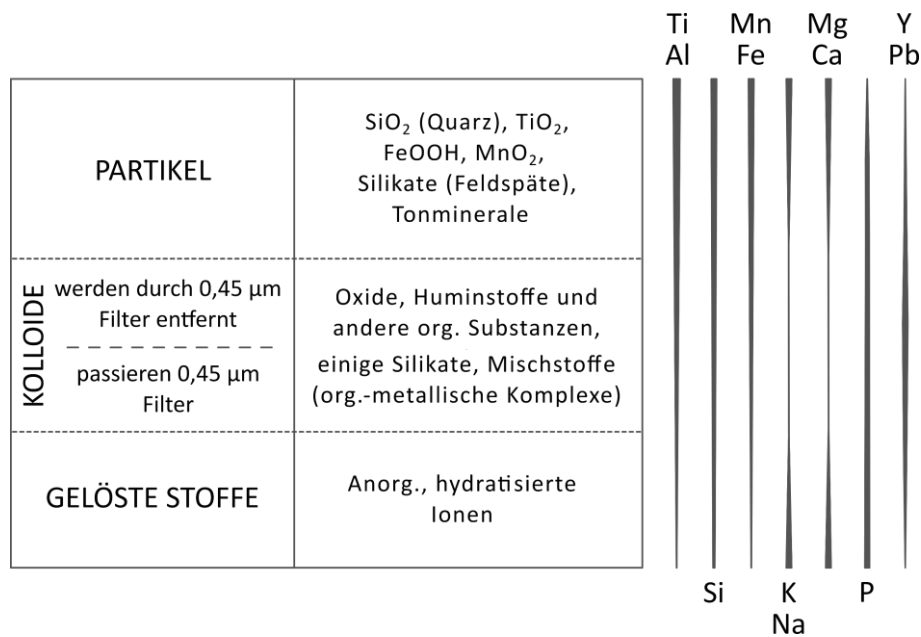


Abbildung 2.4: Übersicht über die Transportarten von SE in Karstwässern, eingeteilt in Partikel, Kolloide und gelöste Stoffe (in Anlehnung an FAIRCHILD & TREBLE, 2009; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

Beide Publikationen gehen von der gleichen Größeneinteilung der gelösten Stoffe (< 1 nm), Kolloide (1 nm-1 µm) und Partikel (> 1 µm) aus. Die gelöste Fraktion wird dabei jeweils durch hydratisierte, leicht lösliche Ionen repräsentiert. LEAD & WILKINSON (2006A) zählen außerdem noch die kleinsten Huminstoffe dazu. Als Partikel werden von FAIRCHILD & TREBLE (2009) vor allem Quarz, Fe-, Ti- und Mn-Oxide, Silikate und Tonminerale genannt. Als größere Kolloide (> 0,45 µm) werden von FAIRCHILD & TREBLE (2009) ebenfalls Oxide aufgezählt, zusätzlich sind hier größere Huminstoffe und weitere org. Substanzen eingeordnet. Als kleinere Kolloide (< 0,45 µm) werden von FAIRCHILD & TREBLE (2009) einige sehr kleine Silikate und kleine organo-metallische Komplexe aus Huminstoffen und Metallionen kategorisiert. LEAD & WILKINSON (2006A) ordnen Tonminerale ebenfalls als Partikel ein, jedoch zusätzlich auch als größere Kolloide (> ca. 500 nm). Während FAIRCHILD & TREBLE (2009) Fe-, Mn- und Ti-Oxide vor allem als Partikel kategorisiert haben, sind Fe-Oxyhydroxide und Mn-Oxide in Abbildung 2.3 fast ausschließlich in die kolloidalen Größen eingeordnet. Karbonate und Phosphate sind sowohl als größere (> ca. 500 nm) Kolloide als auch als Partikel kategorisiert und amorphes SiO₂ (nichtkristalline SiO₂-Aggregate, MARKL, 2008) als eher kleinere Kolloide eingeordnet. Die organo-metallischen Komplexe zwischen Huminstoffen und Metallionen sind als „HS-Aggregate“ in dem kolloidalen Bereich kategorisiert, reine Huminstoffe dagegen als kleinere Kolloide mit dem bereits erwähnten Übergang zur gelösten Fraktion. Ton-Humus-Assoziate sind als „Org. Verbindungen adsorbiert an anorg. Partikel“ als größere Kolloide (ab ca. 500 nm) und Partikel eingeordnet.

Die in Abbildung 2.4 abgebildeten SE (+ Ca) zeigen aufgrund ihres chemischen Verhaltens und der bevorzugten Transportart eindeutige Trends. Dabei können bei einigen SE auch mehrere Mobilisierungs- und Transportarten dominieren, vor allem wenn der Freisetzung der jeweiligen SE

mehrere Prozesse oder Quellen zugrunde liegen (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Besonders auffällig ist dies bei Mg (und Ca): Aufgrund der Auflösung des karbonatischen Grundgesteins stellt Mg das wichtigste SE der Gruppe 1 dar und wird dementsprechend vor allem in gelöster Form (+ Ca) transportiert (BALDINI ET AL., 2012; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Genauso können beide Elemente in der Bodenzone als leicht lösliche Verwitterungsprodukte freigesetzt werden, aber eben auch in Form von Tonmineralen oder Feldspäten partikulär im Karstwasser auftreten (BLUME ET AL., 2010). Sr und Ba dürften dementsprechend ein ähnliches Verhalten zeigen. K und Na verhalten sich ähnlich zu Ca und Mg. (BLUME ET AL., 2010) Die übrigen Vertreter der Gruppe 2 werden vor allem in partikulärer und kolloidaler Form in der Bodenzone mobilisiert und durch den Karstkörper transportiert (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; HARTLAND ET AL., 2012; NAGRA ET AL., 2017). Al und Ti werden vor allem partikulär transportiert, weniger kolloidal und nahezu gar nicht in gelöster Form. Ein sehr ähnliches Verhalten zeigen Mn und Fe. (MARKL, 2008; BLUME ET AL., 2010; HARTLAND ET AL., 2012) Die Mobilisierung und der Transport von Y und Pb erfolgen ausschließlich kolloidal (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; BLUME ET AL., 2010; NAGRA ET AL., 2017). Während Si hauptsächlich in partikulärer Form auftritt, kann es auch kolloidal und vermehrt als Orthokieselsäure in gelöster Form im Karstwasser transportiert werden (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Der hauptsächliche P-Transport läuft hingegen in gelöster Form ab. Annähernd genauso häufig wird das SE aber auch in kolloidaler Form transportiert. (BLUME ET AL., 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012)

Wie schnell die gelöste Fraktion mobilisiert wird, ist vor allem von der Verwitterungsgeschwindigkeit der jeweiligen Mineralformen abhängig (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; BLUME ET AL., 2010). Die Mobilisierung der SE erfolgt daher bei der Auflösung von Salzen und Sulfaten am schnellsten. Das gleiche gilt für äolisch eingetragene maritime Aerosole. (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009) Anschließend folgen Mg, Sr und Ba bei der Auflösung von Kalkstein (BLUME ET AL., 2010). Noch langsamer werden die Ionen mobilisiert, die in Verbindung mit den schlecht löslichen Gesteins- und Mineralphasen stehen (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Liegen SE bereits als gelöste Ionen in der Bodenzone vor, so können diese ebenfalls zügig abtransportiert werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Mobile, schwer lösliche Kolloide und Partikel werden bei erhöhter Infiltration ebenfalls schnell ausgewaschen (BALDINI ET AL., 2012; HARTLAND ET AL., 2012; NAGRA ET AL., 2017).

2.2.3 Variationen von SE in Speläothemen und die daran beteiligten Prozesse

2.2.3.1 Überblick über die Einflussfaktoren

In der Literatur werden bezüglich des Einbaus von SE vor allem die zweifach geladenen Kationen Mg, Sr und Ba behandelt, die (auch) das Ca-Ion im Kristallgitter des Tropfsteins substituieren können (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Für diese SE kann die Beziehung zwischen der wässrigen Lösung und dem Einbau in die CaCO_3 -Struktur als einfache empirische

Gleichung (Gleichung 2.10) ausgedrückt werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & HARTLAND, 2010; BALDINI ET AL., 2012):

$$(SE/Ca_{CaCO_3}) = K_{SE}(SE/Ca)_{Lösung} \quad (2.10) \quad (\text{FAIRCHILD ET AL., 2006A, modifiziert}),$$

wobei SE das jeweilige Spurenelement und K_{SE} den dazugehörigen Verteilungskoeffizient des Spurenelements zwischen der Lösung und $CaCO_3$ ausdrückt (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Ist $K_{SE} > 1$, so nimmt das SE/Ca -Verhältnis in der wässrigen Lösung im Verhältnis zum $CaCO_3$ ab, das Spurenelement-Ion und nicht das Ca-Ion wird somit bevorzugt in die Calcit-Struktur eingebaut. Ist $K_{SE} < 1$, so wird bevorzugt das Ca-Ion in $CaCO_3$ eingebaut und das SE/Ca -Verhältnis in der Lösung steigt an. (FAIRCHILD & BAKER, 2012) Die Änderungen der SE-Konzentrationen im Tropfwasser könnten dann im Speläothem gespeichert werden, wenn der Einbau bzw. die Anlagerung der verschiedenen SE an die Calcit-Kristalle auch proportional zu deren Konzentration im Tropfwasser wäre. Dies würde allerdings voraussetzen, dass K_{SE} in Gleichung 2.10 konstant ist. (FAIRCHILD & TREBLE, 2009) Dieser Annahme stehen jedoch die zum Teil stark variierenden Randbedingungen wie beispielsweise der SI_{Calcit} des Tropfwassers oder die Anwesenheit org. Komponenten im Tropfwasser gegenüber (FRISIA & BORSATO, 2010; FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Neben der starken Anreicherung dieser zweiwertigen SE aufgrund der Substitution des Ca-Ions im Tropfstein (FAIRCHILD & TREBLE, 2009), können auch zwei einwertige Kationen wie beispielsweise Na für einen Ladungsausgleich an der Ca-Position substituiert oder einwertige und dreiwertige Kationen wie Na oder beispielsweise Y an Gitterdefekten adsorbiert werden, da hier die Ionen-Größe weniger eine Rolle spielt (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Die Menge der an Kristalldefekten adsorbierten SE ist dabei umso größer, je rauer die Kristalloberfläche (Morphologie) ist (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Der Einbau bestimmter Spezies kann somit gerade bei Calcit-Kristallen mit rauen Oberflächen, gebildet mit hoher Geschwindigkeit aus stark übersättigten Tropfwässern, stark variieren (FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Im Gegensatz dazu kann es durch die Anwesenheit bestimmter SE im Tropfwasser (z.B. Fe, Zn, P (PO_4^{3-}), Ba und Sr) auch zu einem langsameren Kristallwachstum kommen oder wenn SE um freie Plätze im bzw. am Gitter konkurrieren (FAIRCHILD ET AL., 2006A; BALDINI ET AL., 2012). Weiterhin kann die Anwesenheit von Huminsäuren und weiteren org. Verbindungen im Tropfwasser zu einer reduzierten Calcit ausfällung führen (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Neben dem Einbau größerer Mengen bestimmter SE bei höheren Wachstumsraten kann der Einbau auch von der Höhlentemperatur abhängig sein (ROBERTS ET AL., 1998; DAY & HENDERSON, 2013).

Somit ist K_{SE} vielmehr individuell und je nach Element von der Höhlentemperatur, der Ausfällungs- bzw. Wachstumsrate, der Mineralogie, dem individuellen Kristallwachstum und den Bestandteilen der wässrigen Lösung abhängig (FRISIA ET AL., 2002; FAIRCHILD & TREBLE, 2009; DAY & HENDERSON, 2013). Änderungen in den Spurenelementvariationen werden nach FAIRCHILD ET AL. (2006A) somit

übergeordnet durch drei Phänomene verursacht: Phänomen 1 ist verantwortlich für temperaturabhängige Spurenelementmuster, bei denen der Einbau der SE direkt durch die Höhlentemperatur kontrolliert wird (HUANG & FAIRCHILD, 2001; FAIRCHILD ET AL., 2006A; DAY & HENDERSON, 2013). Phänomen 2 beinhaltet Spurenelementmuster, die in Abhängigkeit von der Calcit-Kristallstruktur entstehen, wobei der Einbau bestimmter SE hier vor allem von der Wachstumsgeschwindigkeit und den verschiedenen Kristallgefügen beeinflusst wird (FRISIA ET AL., 2002; FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Phänomen 3 beschreibt Spurenelementmuster, die vor allem von den Veränderungen der chemischen Zusammensetzung des Tropfwassers abhängig sind (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & HARTLAND, 2010). Der Einbau der meisten SE stellt dabei häufig eine Kombination der drei genannten Phänomene und Einflussparameter mit dabei jeweils unterschiedlichen Anteilen dar (FAIRCHILD ET AL., 2006A).

2.2.3.2 Phänomen 1: Temperaturabhängige Spurenelementmuster

GASCOYNE (1983) konnte feststellen, dass bei einem Einbau des Mg-Ions in das Kristallgitter die ermittelten K_{Mg} temperaturabhängig waren. Bis heute gilt Mg damit als das einzige SE, dessen Einbau mit der Temperatur in Verbindung gebracht werden konnte (FAIRCHILD & HARTLAND, 2010; DAY & HENDERSON, 2013) und ist somit der einzige Vertreter von Phänomen 1 (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Die damals festgestellte T-Abhängigkeit der Mg-Konzentration konnte beispielsweise von ROBERTS ET AL. (1998) ebenfalls vermutet werden, längerfristige Schwankungen der Mg-Konzentration waren jedoch zu hoch, um sie nur allein mit einer T-Abhängigkeit zu erklären.

HUANG & FAIRCHILD (2001) führten Laboruntersuchungen bezüglich der Temperaturabhängigkeit von K_{Mg} unter realen Bildungsbedingungen von Speläothemen durch: Die ermittelte T-Abhängigkeit von K_{Mg} lag bei ca. $0,0006/^\circ\text{C}$ (7-15 °C) (HUANG & FAIRCHILD, 2001). FAIRCHILD & HARTLAND (2010) ergänzten diese Untersuchungen zum Teil mit weiteren Daten. Die erzielten Ergebnisse behielten ihre Gültigkeit, waren jedoch behaftet mit Ungenauigkeiten von $\pm 15\%$ (FAIRCHILD & HARTLAND, 2010).

Nach FAIRCHILD AND TREBLE (2009) kann die geringe T-Abhängigkeit bezüglich eines Einbaus von Mg-Ionen in das Kristallgitter aufgrund der hohen Ungenauigkeiten nur schwer erkannt werden, gerade wenn die stärker ausgeprägten Variationen der Mg/Ca-Verhältnisse des Tropfwassers das T-Signal meist überprägen. Zusätzlich dazu treten die dafür nötigen saisonalen T-Variationen in Höhlen häufig erst gar nicht auf (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Ausnahmen bilden dabei Speläotheme, die sich in unmittelbarer Nähe von Höhleneingängen befinden (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

2.2.3.3 Phänomen 2: Kristallabhängige Spurenelementmuster

Die SE, deren Einbau in bzw. Anlagerung an das Calcit-Kristallgitter in Verbindung mit variierenden Wachstumseigenschaften und -geschwindigkeiten am häufigsten in der Literatur behandelt wurden,

sind Na, P, Sr und Ba (FAIRCHILD ET AL., 2001; BORSATO ET AL., 2007; BALDINI ET AL., 2012). Für Na-Ionen wird vermutet, dass diese sich bevorzugt an Defektstellen des Calcitgitters anlagern (FAIRCHILD ET AL., 2001; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Na-Ionen würden daher vor allem bei höheren Wachstumsraten eingebaut werden (FRISIA ET AL., 2000; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Ein ähnliches Verhalten wird für Ba-Ionen spekuliert (TREBLE ET AL., 2003).

Für Sr-Ionen wird ein Einbau in Abhängigkeit von den Wachstumsmechanismen ebenfalls vermutet (FRISIA ET AL., 2000; BORSATO ET AL., 2007), da die bei erhöhter Wachstumsrate vermehrt auftretenden Defektstellen des Kristallgitters mit Sr-Ionen besetzt werden und die Sr-Ionen bei schnellerem Wachstum vermehrt Ca-Ionen im Kristallgitter substituieren können (FRISIA ET AL., 2000; BORSATO ET AL., 2007; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). FAIRCHILD ET AL. (2001) und TREBLE ET AL. (2003) gehen aber davon aus, dass die oft deutlich größeren Sr/Ca-Variationen des Tropfwassers eine mögliche Abhängigkeit der Sr-Konzentration von der Wachstumsrate häufig überprägen. Treten Na- und Sr-Ionen gleichzeitig in erhöhten Gehalten im Tropfwasser auf, würden die Sr-Ionen an den Defektstellen des Calcitgitters verdrängt und die Stellen vermehrt durch die Na-Ionen besetzt werden (FAIRCHILD ET AL., 2001).

Die Verdrängung bestimmter Ionen von Defektstellen am Kristallgitter ist auch der Grund für die häufig beobachtete Antikorrelation der Sr- und P-Konzentration (BORSATO ET AL., 2007; FAIRCHILD & HARTLAND, 2010; BALDINI ET AL., 2012), beispielsweise auch in Verbindung mit den jährlichen Infiltrationsschichten (TREBLE ET AL., 2003; BALDINI ET AL., 2012). Werden P-Ionen (PO_4^{3-}) im Herbst aufgrund erhöhter Infiltration gelöst und kolloidal zum Speläothem transportiert, konkurrieren sie mit den Sr-Ionen um die Besetzung der Defektstellen (TREBLE ET AL., 2003; BORSATO ET AL., 2007; FAIRCHILD & HARTLAND, 2010).

2.2.3.4 Phänomen 3: Tropfwasserabhängige Spurenelementmuster

Gerade Mg kann als Proxy für paläohydrologische Bedingungen herangezogen werden und stellt daher auch das wichtigste SE des Phänomens 3 dar (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Da jedoch auch die Muster aller weiteren SE von der Zusammensetzung des Tropfwasser abhängig sind, werden zu diesem dritten Phänomen auch alle weiteren SE gezählt (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Phänomen 3 stellt damit den wichtigsten Einflussfaktor dar (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Spurenelementmuster können dabei aufgrund von Variationen der SE von Gruppe 1 oder auch aufgrund des Auftretens der SE von Gruppe 2 entstehen (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

2.2.4 Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse als Paläohydrologie-Proxies

2.2.4.1 Modell erhöhter WRI und der hydrologischen Routenführung

Je länger die Verweildauer des Karstwassers in der Auflösungszone, desto stärker reichern sich die Mg- und Sr-Ionen im Karstwasser an (TOOTH & FAIRCHILD, 2003; McDONALD ET AL., 2007; TREMAINE & FROELICH, 2013). Eine längere Wechselwirkung zwischen Karstwasser und Gestein (WRI) tritt dabei vor allem in

Zeiten geringerer Infiltration auf (FAIRCHILD ET AL., 2000; BORSATO ET AL., 2016). Daher geht man davon aus, dass schwankende Konzentrationen von Mg und Sr im Tropfwasser unter anderem schwankende WRI anzeigen und somit vor allem in Verbindung mit variierenden hydrologischen Bedingungen interpretiert werden können (BAKER ET AL., 2000; FAIRCHILD ET AL., 2000; TREMAINE & FROELICH, 2013). Mit diesem Modell der „längeren Verweildauer“ ist es jedoch schwierig, erhöhte Mg/Ca-Verhältnisse aus dolomitischem Grundgestein zu erklären (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & HARTLAND, 2010). Daher empfehlen FAIRCHILD ET AL. (2006A) vielmehr ein Modell der „hydrologischen Routenführung“ anzuwenden, was neben variierenden WRI auch die zum Teil hohe Inhomogenität des Karstaquifers, die variierenden geochemischen und/oder mineralogischen Modifikationen und die schwankenden hydrologischen Bedingungen miteinbezieht.

Bei höherer Infiltration und bei schneller infiltrierendem Sickerwasser wäre die WRI kürzer, es würden bevorzugt Ca-Ionen in Lösung gehen und sich dadurch die SE/Ca-Verhältnisse erniedrigen (FAIRCHILD & McMILLAN, 2007; BORSATO ET AL., 2015). Darüber hinaus können sich SE/Ca-Verhältnisse bei einer ansteigenden Infiltrationsrate aufgrund des Piston-Effekts (kurzzeitig) erhöhen, sollte das von oben frisch infiltrierte Wasser älteres und somit höher mineralisiertes Wasser nach unten zur Tropfstelle hin verdrängen (BAKER ET AL., 2000; FAIRCHILD ET AL., 2006B). Trotz dieser Vielzahl an zusätzlichen Einflussfaktoren wird der Begriff WRI sehr häufig verwendet (WONG & BREECKER, 2015; BORSATO ET AL., 2016), da die WRI immer noch den wichtigsten Faktor bei der Auflösung der Karbonate darstellt, zusätzlich dazu aber auch weitere Prozesse auftreten können (FAIRCHILD & TREBLE, 2009).

2.2.4.2 Zusätzliche Beeinflussung durch PCP

Der mit Abstand wichtigste zusätzliche Prozess ist die vorzeitige Ausfällung von Calcit (PCP) aus Karst- und Tropfwässern, bevor die wässrige Lösung den Stalagmiten erreicht (FAIRCHILD ET AL., 2000; TREBLE ET AL., 2015; NAGRA ET AL., 2017). PCP kann auf den Fließ- und Sickerwegen des Karstwassers durch den Karstaquifer in luftgefüllten Poren, Klüften oder weiteren Hohlräumen der Bodenzone oder des Grundgesteins oberhalb der Höhle, die geringere PCO_2 -Werte als das Karstwasser aufweisen, auftreten oder innerhalb der Höhle an der Höhlendecke oder an dem zum Stalagmit korrespondierenden Stalaktit vorkommen (TOOTH & FAIRCHILD, 2003; McDONALD ET AL., 2007; TREMAINE & FROELICH, 2013). Dabei kann zwischen zwei grundlegenden Faktoren unterschieden werden, die zu einem verstärkten Auftreten von PCP führen (SPÖTL ET AL., 2005; SHERWIN & BALDINI, 2011). Faktor 1 sind die hydrologischen Bedingungen im Karstkörper (WONG ET AL., 2011; BORSATO ET AL., 2016): Da das Auftreten von PCP vor allem mit luftgefüllten Poren und Bereichen in Verbindung steht, wird hierfür eine geringere Infiltration vorausgesetzt (MUSGROVE & BANNER, 2004; NAGRA ET AL., 2017) – PCP ist daher ein Indiz für trockenere Bedingungen (VERHEYDEN ET AL., 2008; TREBLE ET AL., 2015). Faktor 2 sind die CO_2 -Konzentrationen der Höhlenatmosphäre (SPÖTL ET AL., 2005; WONG ET AL., 2011): Bei geringeren CO_2 -Konzentrationen der

Höhlenluft kann mehr CO_2 aus dem Tropfwasser entgasen und folglich mehr CaCO_3 gebildet werden (SPÖTL ET AL., 2005; CASTEEL & BANNER, 2015). Da PCP ebenfalls die Ausfällungsprozesse an Höhlendecken und Stalaktiten miteinschließt, sind die Auswirkungen demnach umso stärker, je geringer die CO_2 -Konzentration der Höhlenatmosphäre ist. Das gleiche gilt für die luftegefüllten Poren oberhalb der Tropfstelle. (FAIRCHILD & HARTLAND, 2010; NAGRA ET AL., 2017)

Da K_{Mg} und K_{Sr} beide deutlich unter 1 liegen, werden bei einem Auftreten von PCP bevorzugt Ca-Ionen in den frisch präzipitierten Calcit eingebaut und die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse des Karst- und Tropfwassers erhöht (FAIRCHILD ET AL., 2000; TOOTH & FAIRCHILD, 2003; BORSATO ET AL., 2016). Diese Entwicklung gilt generell für alle SE, deren $K_{SE} \ll 1$ ist und deren Konzentration vor allem durch die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins gesteuert wird, weshalb auch die Ba/Ca-Verhältnisse davon betroffen sind (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; BORSATO ET AL., 2016). Sowohl variable Infiltrationsraten als auch CO_2 -Variationen der Höhlenatmosphäre können somit zu PCP und einer Korrelation der Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser führen (FAIRCHILD & BAKER, 2012; TREMAINE & FROELICH, 2013). Zusätzliche Indizien für PCP sind eine negative Korrelation der Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse mit der Ca-Konzentration und/oder der Tropfrate (FAIRCHILD ET AL., 2006A; RIECHELMANN ET AL., 2011; TREMAINE & FROELICH, 2013). Weiterhin würden zusätzlich auch die Ba/Ca- eine positive Korrelation zu den Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse(n) aufweisen (VERHEYDEN ET AL., 2008; NAGRA ET AL., 2017).

2.2.4.3 Unterscheidung zwischen erhöhter WRI und dem Auftreten von PCP

Erhöhte Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser können damit sowohl durch längere WRI als auch durch PCP verursacht werden (Sinclair et al., 2012; Casteel & Banner, 2015). Um einen möglichen Einfluss dieser Prozesse abzuschätzen, wäre es mithilfe der geochemischen Zusammensetzung des Grundgesteins theoretisch möglich, das ursprüngliche Mg- und Sr-Signal des Tropfwassers zu berechnen, welches sich allein durch WRI entwickeln würde (FAIRCHILD ET AL., 2000; FAIRCHILD & TREBLE, 2009; BORSATO ET AL., 2016). Dabei muss jedoch angenommen werden, dass das karbonatische Grundgestein weitestgehend homogen ausgebildet ist, die Auflösung von Calcit/Dolomit kongruent abläuft und keine zusätzlichen SE-Quellen vorhanden sind (FAIRCHILD ET AL., 2000; FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Aufgrund der Heterogenität des karbonatischen Grundgesteins und des zusätzlichen Beitrags von Ionen aus der Bodenzone infolge von Verwitterungsprozessen sind diese „Grundwerte“ jedoch nur bedingt verlässlich (FAIRCHILD ET AL., 2006A; TREMAINE & FROELICH, 2013). Liegen die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse der Tropfwässer über denen der Karbonatgesteine, ist dies ein Indiz dafür, dass PCP und/oder zusätzliche Einträge von Mg- oder Sr-Ionen das SE-Signal des Grundgesteins verändert bzw. erhöht haben müssen (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009).

Der Einfluss von PCP kann modelliert werden (FAIRCHILD ET AL., 2000). Hierfür werden die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse als Funktion der Ca-Konzentration des Tropfwassers gegen die Ca-Gehalte

aufgetragen und somit mithilfe einer Kurve die theoretische Entwicklung des Tropfwassers bei einem Auftreten von PCP nach Gleichung 2.11 berechnet (RIECHELMANN ET AL., 2011; BORSATO ET AL., 2016):

$$SE_n = SE_0 - SE_0 * \frac{(Ca_n - Ca_0)}{Ca_0} * K_{SE} \quad (2.11; \text{modifiziert}) \quad (\text{BORSATO ET AL., 2016}).$$

Hierbei wird für den Startpunkt der PCP-Kurve die maximale Ca-Konzentration des Tropfwassers als anfängliche Ca-Konzentration (Ca_0) und die jeweils mittleren Konzentrationen von Mg und Sr als SE_0 verwendet (RIECHELMANN ET AL., 2011). K_{SE} ist der jeweilige Verteilungskoeffizient des SE. Ca_n ist die Ca-Konzentration, die an bestimmten Punkten entlang der Kurve nach einer bestimmten Dauer von PCP erreicht wird (FAIRCHILD ET AL., 2000; BORSATO ET AL., 2016). Verlaufen die Ca-Konzentrationen und SE/Ca-Verhältnisse entlang einer solchen Kurve ist dies ein Indiz dafür, dass das Tropfwasser durch PCP beeinflusst wurde (FAIRCHILD ET AL., 2000; BALDINI ET AL., 2006; CASTEEL & BANNER, 2015). Werden die SE/Ca-Signale der Tropfwässer hingegen durch Verdünnungseffekte beeinflusst, resultiert dies in einem vertikalen Datentrend der Tropfwasserproben (FAIRCHILD ET AL., 2000; BALDINI ET AL., 2006).

Kann PCP damit nicht eindeutig im Tropfwasser nachgewiesen werden, gibt es noch eine zweite Möglichkeit, PCP von dem Einfluss einer länger anhaltenden WRI zu unterscheiden (TREMAINE & FROELICH, 2013; TREBLE ET AL., 2015): SINCLAIR (2011) und SINCLAIR ET AL. (2012) konnten feststellen, dass bei einer Darstellung des natürlichen Logarithmus ($\ln(Mg/Ca)$ gegen $\ln(Sr/Ca)$) die Datenpunkte auf Linien mit Steigungen zwischen 0,709 und 1,003 liegen, sollten die Tropfwässer durch PCP beeinflusst worden sein. Bei geringeren Steigungen ($< 0,709$) ist das Tropfwassersignal eine Mischung aus PCP und variablen WRI (CASTEEL & BANNER, 2015). Dabei eliminierten SINCLAIR ET AL. (2012) bei ihren Untersuchungen alle weiteren Faktoren, die bei der Präzipitation von Calcit eine Rolle spielen. Die unterschiedlichen Steigungen hängen somit einzig und allein von den verwendeten Verteilungskoeffizienten K_{Mg} und K_{Sr} ab, das Vorgehen ist damit universal gültig. Dies ist auch der Grund dafür, warum dieses Vorgehen auch bei den Mg/Ca- und Sr/Ca-Signalen in Speläothemen angewendet werden kann. (SINCLAIR ET AL., 2012; TREBLE ET AL., 2015)

2.2.5 Organik- und Detritus-reiche Schichten als Anzeiger erhöhter Infiltration

Organikreiche Schichten in Speläothemen werden vor allem in Verbindung mit starken Infiltrationsevents interpretiert, bei denen Huminstoffe aus der Bodenzone ausgewaschen, über das Karst- und Tropfwasser zum Tropfstein transportiert und mit in die Calcitstruktur eingelagert werden (BAKER ET AL., 1997; BAKER ET AL., 2008). Huminstoffe werden aufgrund der Zersetzung und anschließenden Humifizierung org. Substanzen durch Bodenorganismen über den Sommer in der Bodenzone gebildet und verbleiben aufgrund ihrer Stabilität in der Bodenzone (HUANG ET AL., 2001; HARTLAND ET AL., 2012). Da in den gemäßigten Klimaten Mitteleuropas in den Sommermonaten häufig ein Infiltrationsdefizit herrscht, können sich die Huminstoffe nach und nach anreichern (BAKER ET AL.,

2008; BLUME ET AL., 2010) und im Herbst bei vermehrt auftretenden Niederschlägen bzw. höheren N_{eff} in höheren Konzentrationen aus der Bodenzone ausgewaschen werden (BALDINI ET AL., 2006; NAGRA ET AL., 2017). Daher werden auftretende fluoreszierende Schichten häufig mit auftretenden höheren Infiltrationsraten im Herbst in Verbindung gebracht (BAKER ET AL., 1997; BORSATO ET AL., 2007; BAKER ET AL., 2008). Wie bereits erwähnt kann die Einlagerung von org. Komponenten zu einer Färbung des Calcits führen, weshalb Infiltrationsschichten (unter dem Durchlicht-Mikroskop) häufig eine dunklere, oft bräunlich bis schwarze Färbung im Vergleich zu den helleren Bereichen des Tropfsteins aufweisen (BORSATO ET AL., 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012).

In diesen Infiltrationsschichten können häufig erhöhte Konzentrationen an P festgestellt und das SE somit ebenfalls aufgrund erhöhter Infiltrationsraten aus der Bodenzone ausgewaschen werden (TREBLE ET AL., 2003; HARTLAND ET AL., 2012). Ein wichtiger Grund dafür ist, dass bedingt durch den Rückgang, die Zersetzung und die Humifizierung der Vegetation im Spätsommer/Herbst, das in den Pflanzen gespeicherte P freigesetzt und abtransportiert wird (FAIRCHILD ET AL., 2001; BORSATO ET AL., 2007).

Da P vor allem in gelöster Form und adsorbiert an Kolloide durch den Karstaquifer transportiert wird (FAIRCHILD & TREBLE, 2009), könnte ein gemeinsames Auftreten von erhöhten P-Konzentrationen und organikreichen Schichten also entweder dadurch entstehen, dass (1) P als Orthophosphat in gelöster Form parallel zu den Huminstoffen, (2) P adsorbiert an gleichzeitig zu den Huminstoffen transportierten anorg. Kolloide oder (3) P direkt durch die Adsorption an die Huminstoffe transportiert wird (BORSATO ET AL., 2007). In Speläothem-Schichten wurden neben P auch erhöhte Konzentrationen weiterer SE der Gruppe 2 (Y, Pb, Cu, Zn etc.) identifiziert, wobei P in den beprobten Tropfwässern im Vergleich zu diesen SE ein breiteres Verhaltensmuster zeigt. Dies lässt darauf schließen, dass P zum einen in gelöster Form als Orthophosphat im Tropfwasser auftritt und zum anderen gemeinsam mit weiteren SE der Gruppe 2 in kolloidaler Form zum Speläothem transportiert wird. (BORSATO ET AL., 2007)

2.3 Input-Signale der stabilen Wasser- und Kohlenstoffisotope, Signalübertragung im Karstaquifer und -speicherung im Speläothem sowie Verwendung der stabilen Isotopenverläufe als Klimaproxies

2.3.1 Grundlagen der Geochemie stabiler Isotope

Nuklide, die die gleiche Anzahl an Protonen (Z) aber eine unterschiedliche Anzahl an Neutronen (N) besitzen, werden Isotope genannt (SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Isotope sind nahezu identische Formen von ein und demselben Element, die infolge dieser unterschiedlichen Anzahl an Neutronen minimale chemische und physikalische Unterschiede aufweisen und daher zwar separat betrachtet werden können, jedoch aufgrund der höheren Anzahl an übereinstimmenden Eigenschaften gemeinsam unter dem jeweiligen Element im Periodensystem zusammengefasst werden (MOOK, 2006; FRY, 2006). Dabei

wird zwischen stabilen und instabilen (radioaktiven) Formen unterschieden (FRY, 2006; HOEFS, 2015). Nuklide mit geringer Atomzahl sind dann stabil, wenn die Anzahl an Neutronen und Protonen ungefähr gleich ist. Ist der Unterschied zwischen der Anzahl an Neutronen und Protonen im Zellkern zu groß, so kommt es früher oder später zu einem Zerfall und zu einer Bildung eines stabilen Kerns. (SHARP, 2007) Dieser radioaktive Zerfall ist ein erster Grund dafür, warum Isotope (eines Elements) in unterschiedlicher Häufigkeit in der Natur auftreten. Ein zweiter Grund ist die Isotopenfraktionierung, die durch die minimalen chemischen und physikalischen Unterschiede der Isotope eines Elements verursacht wird. (HOEFS, 2015) Auf die radioaktiven Isotope wird in Kapitel 2.4 näher eingegangen.

Die geringen chemischen und physikalischen Unterschiede aufgrund der unterschiedlichen Masse der Nuklide eines Elements werden Isotopeneffekte genannt (SHARP, 2007) und sind bei leichteren Elementen besonders stark ausgeprägt (FRY, 2006; HOEFS, 2015). Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C) und O zählen zu den leichteren Elementen (FRY, 2006). Die Nuklide dieser Elemente nehmen in den Naturwissenschaften aufgrund ihres häufigen Auftretens eine besondere Stellung ein (MOOK, 2006; FRY, 2006). Für jedes der drei Elemente ist das Nuklid mit der geringsten („leichtesten“) Masse das am häufigsten in der Natur auftretende (stabile) Isotop: ^1H (99,984 %), ^{12}C (98,89 %), ^{16}O (99,76 %). Die „schwereren“ (stabilen) Isotope sind deutlich weniger vertreten: ^2H (Deuterium, D) (0,016 %), ^{13}C (1,11 %), ^{18}O (0,20 %) (HOEFS, 2015). ^{17}O ist ein weiteres stabiles, aber unwichtigeres und weniger verwendetes Isotop; ^3H und ^{14}C sind hingegen radioaktiv (SHARP, 2007).

Die Partitionierung von Isotopen nennt man Isotopenfraktionierung (MOOK, 2006; HOEFS, 2015). Diese kann mit den Massedifferenzen und chemischen und physikalischen Unterschieden der Isotope begründet werden (MOOK, 2006). Der Prozess der Isotopenfraktionierung kann mithilfe eines Vergleichs von Isotopenverhältnissen zweier Verbindungen (A und B) im Falle von Isotopenaustauschreaktionen ($A \leftrightarrow B$) oder von zwei Verbindungen vor und nach chemischen oder physikalischen Übergangsprozessen der Isotope ($A \rightarrow B$) dargestellt werden (MOOK, 2006). Der Fraktionierungsfaktor α ist definiert als das Verhältnis zweier Isotope in Verbindung B geteilt durch das Verhältnis der Isotope in Verbindung A, womit α das Isotopenverhältnis in Verbindung B relativ zum Verhältnis in Verbindung A ausdrückt (Gleichung 2.12) (MOOK, 2006; SHARP, 2007):

$$\alpha_A(B) = \alpha_{B/A} = \frac{R(B)}{R(A)} = \frac{R_B}{R_A} \quad (2.12) \quad (\text{MOOK, 2006})$$

mit R_B und R_A als Verhältnisse des schwereren zum leichteren Isotop (MOOK, 2006) jeweils in den Verbindungen B und A (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Die Werte von α sind meist nahe bei 1 (FRY, 2006; SHARP, 2007). Daher wird häufig auch die Abweichung von α von 1 (Fraktionierung ϵ , MOOK, 2006) verwendet (Gleichung 2.13) (HOEFS, 2015):

$$\epsilon_{B/A} = \alpha_{B/A} - 1 = \frac{R_B}{R_A} - 1 \cdot 10^3 (\text{‰}) \quad (2.13) \quad (\text{MOOK, 2006})$$

Die Fraktionierung ϵ repräsentiert somit die Anreicherung ($\epsilon > 0$) oder die Verarmung ($\epsilon < 0$) des selteneren (meist schwereren) Isotops in Verbindung B relativ zu Verbindung A (MOOK, 2006). Da ϵ aufgrund der sehr geringen Abweichung von α von 1 in der Regel eine sehr kleine Zahl darstellt, wird die Fraktionierung in ‰ angegeben (MOOK, 2006; HOEFS, 2015).

Der Grad der Fraktionierung kann weiterhin auch noch durch den natürlichen Logarithmus (\ln) von α nach Gleichung 2.14 ausgedrückt werden (SHARP, 2007):

$$1000 \cdot \ln \alpha_{B-A} \text{ (‰)} \quad (2.14) \quad (\text{SHARP, 2007}).$$

Die Isotopenverhältnisse einer Verbindung A (R_A) oder B (R_B) werden in der Isotopen-Geochemie jedoch nicht als absolute Verhältnisse angegeben, sondern als „Delta-Werte“ (δ) relativ zu einem Standard (St) (Gleichung 2.15) (MOOK, 2006; SHARP, 2007; HOEFS, 2015).

$$\delta_{A/B} = \left(\frac{R_{A/B}}{R_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 \text{ (‰)} \quad (2.15) \quad (\text{MOOK, 2006; HOEFS, 2015})$$

mit $R_{A/B}$ als gemessenes Isotopenverhältnis der Verbindung A oder B und R_{St} als fest definiertes Isotopenverhältnis einer Standard-Probe (HOEFS, 2015). Für O würde diese Rechnung beispielsweise lauten (Gleichung 2.16) (MOOK, 2006):

$$^{18}\delta = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_A}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{St}} - 1 \right) \cdot 10^3 \text{ (‰)} \quad (2.16) \quad (\text{MOOK, 2006})$$

wobei $\delta^{18}\text{O}$ das gängigere Symbole darstellt sind (MOOK, 2006; SHARP, 2007).

δ gibt somit an, ob eine Verbindung A oder B relativ zu dem verwendeten Standard bezüglich des selteneren (schwereren) Isotops angereichert (positive δ -Werte) oder verarmt (negative δ -Werte) ist (MOOK, 2006; FRY, 2006; SHARP, 2007). Ist $\delta = 0$, so besitzt Verbindung A/B die gleiche isotopische Zusammensetzung wie der verwendete Standard (MOOK, 2006).

Die Isotopenverhältnisse δD und $\delta^{18}\text{O}$ in Tropf- und Niederschlagswässern werden relativ zu dem Standard VSMOW und die Isotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ in Karbonaten relativ zu dem Standard VPDB gemessen (SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Die δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von VSMOW und VPDB sind als 0,0 ‰ definiert (MOOK, 2006). VSMOW und VPDB sind zertifizierte Standards der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEA), eine Beziehung zwischen den beiden Standards wird durch die nachfolgenden Gleichungen 2.17 und 2.18 beschrieben (SHARP, 2007; HOEFS, 2015):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}} = 1,03091 (\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}) + 30,91 \quad (2.17) \quad (\text{SHARP, 2007})$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}} = 0,97002 (\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}) - 29,98 \quad (2.18) \quad (\text{SHARP, 2007}).$$

Bei Isotopenfraktionierungen wird weiterhin zwischen einer Gleichgewichtsfraktionierung und einer kinetischen Fraktionierung unterschieden (MOOK, 2006; SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Da natürlich auftretende Isotopenfraktionierungsprozesse häufig weder rein kinetischer Natur sind noch reine

Gleichgewichts- bzw. Austauschprozesse darstellen, ist eine dritte Form die Ungleichgewichtsfractionierung (MOOK, 2006; HOEFS, 2015). Die Gleichgewichtsfractionierung stellt eine reversible Isotopenaustauschreaktion dar, bei der der Isotopenaustausch in beide Richtungen stattfindet und gleich groß ist (FRY, 2006; SHARP, 2007). Die Gleichgewichtsfractionierung wird als Isotopenaustausch zwischen zwei Verbindungen A und B beschrieben (Gleichung 2.19) (HOEFS, 2015):



wobei „*“ das Vorhandensein des selteneren (schwereren) Isotops anzeigt (MOOK, 2006). Die zu dieser Reaktion passende Gleichgewichtskonstante K wird durch Gleichung 2.20 ausgedrückt (HOEFS, 2015):

$$K = \frac{(A)}{({}^*A)} \frac{({}^*B)}{(B)} = \frac{({}^*B)}{({}^*A)} \frac{(B)}{(A)} = \frac{R_B}{R_A} = \alpha_{B/A} \quad (2.20) \quad (\text{MOOK, 2006})$$

Die Gleichgewichtskonstante K entspricht somit dem Fraktionierungsfaktor α (FRY, 2006; SHARP, 2007). Bei einer solchen Austauschreaktion kann oft nicht sicher vorhergesagt werden, welche der beiden Verbindungen nun an dem schwereren Isotop angereichert wird oder daran verarmt (FRY, 2006; MOOK, 2006). Üblicherweise reichert sich jedoch das schwerere Isotop aufgrund der höheren Bindungsenergien bevorzugt in der dichteren Verbindung (gasförmig < flüssig < fest) an (HOEFS, 2015). Der Fraktionierungsgrad ist außerdem umso höher, je höher das Masseverhältnis zwischen dem leichten und dem schweren Isotop ist (SHARP, 2007). Bei Gleichgewichtsbedingungen ist es aufgrund des geordneten Ablaufs der Fraktionierung möglich, α unter Laborbedingungen zu ermitteln (MOOK, 2006). α ist temperaturabhängig (SHARP, 2007; HOEFS, 2015) mit abnehmender Isotopenfraktionierung bei zunehmender Temperatur, proportional zu $1/T^2$ (mit T in Kelvin) (SHARP, 2007).

Eine kinetische Isotopenfraktionierung ist hingegen irreversibel und meist ein schnell ablaufender, unvollständiger Austauschprozess, bei dem ein Isotopenübergang nur in eine Richtung ($A \rightarrow B$) stattfindet (FRY, 2006; MOOK, 2006). Dabei reagieren leichtere Isotope aufgrund ihrer geringeren Masse schneller und gehen daher bevorzugt von Verbindung A in Verbindung B über, die dabei ablaufenden kinetischen Prozesse sind temperaturunabhängig (SHARP, 2007). Prinzipiell ist es auch hier möglich, die Fraktionierung zu ermitteln, allerdings laufen die Prozesse in der Natur meist nicht rein kinetisch oder irreversibel ab (FRY, 2006; MOOK, 2006). Darüber hinaus ist eine kinetische Fraktionierung unter Laborbedingungen nur schwer reproduzierbar (MOOK, 2006). Nach MOOK (2006) ist daher häufig nur eine qualitative Vorhersage möglich: Nämlich, ob Verbindung A/B relativ zu Verbindung B/A an schwereren Isotopen verarmt sein wird.

Bei der nachfolgenden Beschreibung des Wasserkreislaufs und der Input-Signale des Niederschlags in den Karstaquifer liegt der Fokus bezüglich der O-Isotope ausschließlich auf dem $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis ($\delta^{18}\text{O}$) (DANSGAARD, 1964; SHARP, 2007). Außerdem besteht ein linearer Zusammenhang zwischen δD und $\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag (FRY, 2006; SHARP, 2007; HOEFS, 2015), weshalb die Prozesse des

Wasserkreislaufs zwar allein für $\delta^{18}\text{O}$ beschrieben werden, in der Regel aber auch auf den Verlauf von δD übertragen werden können (SHARP, 2007). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wasserkreislaufs bewegen sich in den gemäßigten Klimaten in einem Wertebereich von ca. 30 ‰. Die δD -Werte zeigen aufgrund der größeren Masseunterschiede zwischen H und D und der größeren Auswirkungen der Isotopenfraktionierung Variationen von bis zu 250 ‰. (MOOK, 2006)

Das von der IAEA zusammen mit der Weltorganisation für Meteorologie (WMO) im Jahr 1961 gestartete weltweite Messprogramm für die Beprobung der isotopischen Zusammensetzung von Niederschlägen (GNIP) bzw. die daraus gewonnenen GNIP-Daten stellen die Grundlage der Prozesse des Wasserkreislaufs und der ablaufenden Isotopeneffekte dar (DANSGAARD, 1964; IAEA.ORG, 2020).

2.3.2 δD - & $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen des Wasserkreislaufs und δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auftretender Niederschläge als isotopische Input-Signale

2.3.2.1 Wasserkreislauf und die auftretenden Isotopeneffekte

Der Wasserkreislauf und das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal haben ihren Ursprung in der Evaporation von Meerwasser an der Oberfläche der Ozeane (DANSGAARD, 1964; ROZANSKI ET AL., 1993). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Meerwassers wird in der Literatur gemittelt als 0,0 ‰ (HOEFS, 2015) angegeben. Verdunstet das Meerwasser, so hat die dabei ablaufende Gleichgewichtsfraktionierung eine Verarmung des Wasserdampfes an ^{18}O zur Folge (ROZANSKI ET AL., 1993; HOEFS, 2015). Die Gleichgewichtsfraktionierung bei einem Übergang von der flüssigen Phase zur Dampfphase wird durch Gleichung 2.21 ausgedrückt (CLARK & FRITZ, 1997):

$$1000\ln\alpha_{\text{flüssig-dampf}} = 1,137 \left(\frac{10^6}{T_k^2} \right) - 0,4156 \left(\frac{10^3}{T_k} \right) - 2,0667 \quad (2.21; \text{modifiziert})$$

(Clark & Fritz, 1997)

mit T in K, je nach vorherrschender Temperatur (CLARK & FRITZ, 1997). Läuft die Evaporation bei einer rel. Feuchtigkeit < 100 % (LACHNIET, 2009) bzw. unter üblicherweise vorherrschenden natürlichen Bedingungen (SHARP, 2007; HOEFS, 2015) ab, so tritt zusätzlich zur Gleichgewichtsfraktionierung auch eine kinetische Fraktionierung auf – die tatsächlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wasserdampfes sind somit leichter als durch die Gleichgewichtsfraktionierung vorgegeben (MOOK, 2006; HOEFS, 2015). Die kinetische Fraktionierung kann nach Gleichung 2.22 berechnet werden (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{flüssig-dampf}} = 14,2 (1 - h) \text{‰} \quad (2.22; \text{modifiziert})$$

(Clark & Fritz, 1997)

mit h als rel. Feuchtigkeit in [%] (CLARK & FRITZ, 1997).

Rund 90 % des Wasserdampfes kondensieren nach minimaler horizontaler Bewegung und werden den Meeren als Niederschläge zugeführt. Die übrigen 10 % werden in Form von Luftmassen in Richtung der

Kontinente abtransportiert. (SHARP, 2007) Bei einem Aufstieg dieser Luftmassen kommt es zu einer Abkühlung und beim Erreichen des Taupunktes (MOOK, 2006) zu Kondensation, Wolkenbildung und Niederschlägen (ROZANSKI ET AL., 1993). Dabei reichert sich ^{18}O bevorzugt in der dichteren Phase (flüssig) an, wodurch der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Niederschlags schwerer ist als der des Wasserdampfes (DANSGAARD, 1964; ROZANSKI ET AL., 1993). Im Gegensatz zur Evaporation läuft die Kondensation unter Gleichgewichtsbedingungen ab (SHARP, 2007; LACHNIET, 2009). Für eine anhaltende Kondensation des Wasserdampfes muss die Temperatur, beispielsweise aufgrund eines orographischen Aufstiegs der Luftmassen, nun weiter gesenkt werden (ROZANSKI ET AL., 1993).

Der Vorgang, bei dem die Luftmassen und die auftretenden Niederschläge mit zunehmender Distanz von der Quellregion aufgrund fortschreitender Kondensation und dem Ausregnen schwererer Isotope zunehmend an ^{18}O verarmen, wird Rayleigh-Destillation genannt (SHARP, 2007; LACHNIET, 2009; HOEFS, 2015) und kann mit Gleichung 2.23 ausgedrückt werden (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{dampf}(A)} \approx \delta_0^{18}\text{O}_{\text{dampf}} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{flüssig-dampf}} \cdot \ln A \quad (2.23; \text{modifiziert})$$

(CLARK & FRITZ, 1997)

mit $\delta^{18}\text{O}_{\text{dampf}(A)}$ als ursprünglicher $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Luftmassen in der Quellregion, A als Anteil an Feuchtigkeit, der in den Luftmassen zurückbleibt, und $\epsilon^{18}\text{O}_{\text{flüssig-dampf}}$ als Fraktionierung zwischen Dampfphase und flüssiger Phase (CLARK & FRITZ, 1997). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert eines Regenereignisses aus einer Luftmasse mit dem Feuchteanteil A bei einer bestimmten Temperatur T [°C] kann somit aus Gleichung 2.24 näherungsweise berechnet werden (CLARK & FRITZ, 1997):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Regen}(A)} \approx \delta^{18}\text{O}_{\text{dampf}(A)} + \epsilon^{18}\text{O}_{\text{flüssig-dampf}(T)} \quad (2.24; \text{modifiziert})$$

(CLARK & FRITZ, 1997).

Die beschriebenen Prozesse sind nochmals in Abbildung 2.5 zusammengefasst (SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Der $\delta^{18}\text{O}$ -Input des Niederschlags wird mit -5 bis -15 ‰ angegeben (MOOK, 2006).

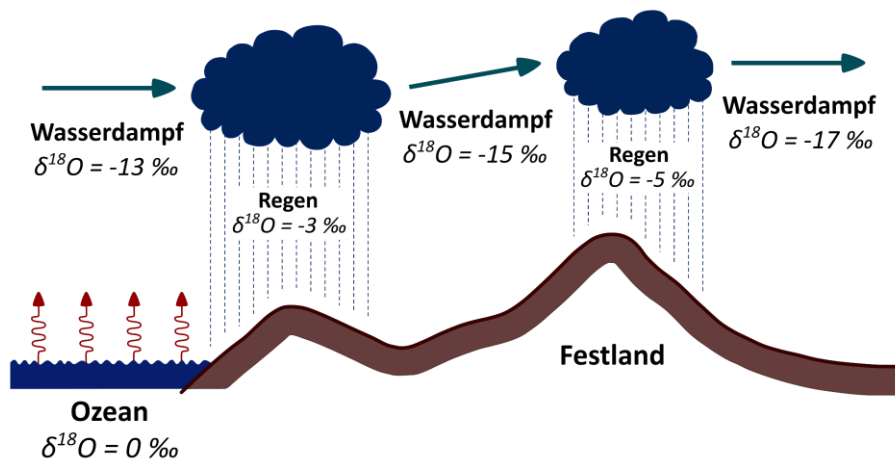


Abbildung 2.5: Veränderung des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals durch Rayleigh-Destillation (in Anlehnung an SHARP, 2007 und HOEFS, 2015, gestaltet nach HOEFS, 2015; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

Die Abkühlung der Luftmassen kann neben des orographischen Aufstiegs noch weitere Gründe haben, beispielsweise die Advektion von Luftmassen in Gebiete mit geringeren Temperaturen oder der Auftrieb wärmerer Luftmassen an einer Wetterfront (SHARP, 2007; LACHNIET, 2009). Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auftretender Niederschläge sind somit vor allem von der meteorologischen Entwicklung und Geschichte der Luftmassen abhängig, in der die Kondensation stattfindet (HOEFS, 2015). Dabei hat die Kombination aus Rayleigh-Destillation und dem Auftreten weiterer Prozesse in der Atmosphäre zur Folge, dass die isotopische Zusammensetzung des Niederschlags von zahlreichen Isotopeneffekten beeinflusst wird (DANSGAARD, 1964).

Der Temperatureffekt beschreibt die positive Korrelation zwischen der jährlichen Durchschnittstemperatur (MAT) und den durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Niederschlag (DANSGAARD, 1964; SHARP, 2007) und kann nach Gleichung 2.25 beschrieben werden (DANSGAARD, 1964):

$$\delta^{18}\text{O} = 0,69 (\text{MAT}) - 13,6 \text{ ‰ VSMOW} \quad (2.25) \quad (\text{DANSGAARD, 1964})$$

mit 0,69 als Temperaturkoeffizient ($d\delta^{18}\text{O}/dT$) und MAT in [°C] (DANSGAARD, 1964). Diese Beziehung zwischen schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten bei zunehmender MAT ist aufgrund zahlreicher meteorologischer Faktoren jedoch nicht linear und sollte daher für jede paläoklimatische Studie separat berechnet werden (SHARP, 2007).

In den gemäßigten Breiten mit ausgeprägter Saisonalität (MOOK, 2006) zeigt sich diese T-Abhängigkeit auch in einem saisonalen Signal auftretender Niederschläge mit leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Winter und schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Sommer (SHARP, 2007; LACHNIET, 2009). Der Zusammenhang zwischen MAT und $\delta^{18}\text{O}$ stellt die Grundlage weiterer Isotopeneffekte dar (DANSGAARD, 1964; SHARP, 2007), weshalb die Temperaturabhängigkeit als grundlegendster und wichtigster Faktor angesehen werden kann (MOOK, 2006). Die T-Abhängigkeit von $\delta^{18}\text{O}$ in den gemäßigten Breiten liegt meist in einem Wertebereich zwischen +0,17 ‰ und +0,9 ‰/°C. Die Temperatur stellt dabei den dominierenden Einflussfaktor auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags in diesen Breitengraden dar. (DANSGAARD, 1964; ROZANSKI ET AL., 1993; MOOK, 2006)

Der Breiteneffekt repräsentiert den Zusammenhang zwischen abnehmenden $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagswerten mit zunehmendem Breitengrad und tritt somit als großräumiger Effekt (SHARP, 2007) mit leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in den Tropen und schwereren Werten in der Arktis/Antarktis auf (LACHNIET, 2009). MOOK (2006) nennt einen Wert für Europa von ca. -0,6 ‰/Breitengrad.

Als Höheneffekt wird die Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit zunehmender Höhenlage aufgrund der abnehmenden MAT bezeichnet (ROZANSKI ET AL., 1993). Der Höheneffekt ist dabei eine direkte Folge der Rayleigh-Destillation durch orographisch aufsteigende Luftmassen (SHARP, 2007). Da mit steigender Höhe auch der sinkende Luftdruck Einfluss auf die Kondensationstemperatur nimmt, muss die

Temperatur im Vergleich zur isobaren Kondensation am Boden mit zunehmender Höhe stärker sinken, um eine Kondensation zu erreichen. Die T-Abhängigkeit liegt bei ca. $-0,2 \text{ ‰}/100 \text{ m}$. (MOOK, 2006)

Der Kontinentaleffekt beschreibt die Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagswerte mit zunehmender Entfernung vom jeweiligen Ozean bzw. der Ursprungsregion der Luftmassen (DANSGAARD, 1964; ROZANSKI ET AL., 1993). Rozanski et al. (1993) nennen einen Gradienten von ca. $-2,0 \text{ ‰}/1000 \text{ km}$.

Der Mengeneffekt beschreibt die Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit zunehmender Niederschlagsmenge (DANSGAARD, 1964; SHARP, 2007; HOEFS, 2015) und dominiert besonders in tropischen Regionen (SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Die negative Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und der Niederschlagsmenge – nach MOOK (2006) ca. $-1,5 \text{ ‰}/100 \text{ mm}$ – verschwindet in den höheren Breiten (SHARP, 2007).

Die Beobachtung, dass Niederschläge aus Luftmassen mit unterschiedlichen Ursprungsregionen meist unverwechselbare $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen, kann als Ursprungs- und Quelleneffekt bezeichnet werden (ROZANSKI ET AL., 1993).

2.3.2.2 GMWL und LMWL: Zusammenhang zwischen den δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Niederschlags

Bei allen bislang beschriebenen Prozessen fraktionieren neben den ^{16}O - und ^{18}O -Isotopen relativ dazu auch die Wasserstoffisotope H und D häufig in gleichem Ausmaße (HOEFS, 2015), was zu einer linearen Korrelation der δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im gesamten meteorischen Wasser auf der Erde führt (MOOK, 2006; SHARP, 2007). Die Korrelation der δ -Werte ist in dem ähnlichen Verhalten der jeweiligen O- und H-Isotope in der Dampfdruckphase vor allem bei der im Rahmen der Kondensation ablaufenden Gleichgewichtsfractionierung begründet (SHARP, 2007) und kann anhand der jeweils ähnlichen molaren Massen (M) der vier auftretenden Wassermoleküle H_2^{16}O (18) und H_2^{18}O (20) sowie H_2^{16}O (18) und HD^{16}O (19) erklärt werden (SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Die lineare Korrelation der δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wird mit Gleichung 2.26 beschrieben (DANSGAARD, 1964; MOOK, 2006; SHARP, 2007):

$$\delta\text{D} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10 \text{ ‰} \quad (2.26) \quad (\text{DANSGAARD, 1964})$$

und definiert damit die globale meteorische Wasserlinie (GMWL) (DANSGAARD, 1964).

Trägt man die δD -Werte und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller meteorischen Wässer graphisch gegeneinander auf, so liegt der Großteil der Datenpunkte auf der mit Gleichung 2.26 beschriebenen Geraden mit einer Steigung s von ≈ 8 (SHARP, 2007). Die Steigung s von ≈ 8 resultiert aus dem Verhältnis der Faktoren der jeweiligen Gleichgewichtsfractionierung von δD und $\delta^{18}\text{O}$ bei Kondensationsprozessen (ROZANSKI ET AL., 1993; MOOK, 2006). Das Meerwasser als Ursprung liegt mit seinen δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten hingegen nicht auf der GMWL (SHARP, 2007; LACHNIET, 2009), da die GMWL nicht durch den Schnittpunkt beider Achsen verläuft und der δD -Wert bei einem $\delta^{18}\text{O}$ von 0 ‰ somit einem Wert von $\approx 10 \text{ ‰}$ entspricht (MOOK, 2006). Dieser Schnittpunkt mit der Y-Achse wird als sogenannter Deuterium-Überschuss (d-Überschuss) bezeichnet und resultiert aus den bei der Evaporation von Meerwasser neben der

Gleichgewichtsfractionierung (zusätzlich) auftretenden kinetischen Fractionierungsprozessen (DANSGAARD, 1964; SHARP, 2007).

Während die lineare Korrelation der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte bei Kondensationsprozessen noch mit den ähnlichen molaren Gesamtmassen der vier Wassermoleküle begründet werden kann, sind diese geringen Unterschiede in der Differenz der molaren Masse nun dafür verantwortlich, dass die O-Isotope bei den bei der Evaporation (zusätzlich) auftretenden kinetischen Prozessen stärker als die H-Isotope fraktionieren (SHARP, 2007). Dadurch weisen die Luftmassen leichtere $\delta^{18}O$ -Werte auf und sind deshalb links von der GMWL positioniert (LACHNIET, 2009). Da die Kondensation eine Gleichgewichtsfractionierung darstellt, würden die aus den Luftmassen entstehenden Niederschläge auf einer Linie mit $s \approx 8$ liegen und einen größeren d-Überschuss aufweisen (SHARP, 2007).

In kleineren Oberflächengewässern oder dem in der Bodenzone enthaltenen Wasseranteil können durch die Evaporationsprozesse die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte aufgrund der Gleichgewichtsfractionierung signifikant ansteigen (SHARP, 2007). Da dabei relativ gesehen jedoch mehr ^{18}O - als D-Isotope entfernt werden, liegen die dazugehörigen Datenpunkte rechts von der GMWL und weisen somit einen geringeren d-Überschuss auf (MOOK, 2006; LACHNIET, 2009). Bei voranschreitender Evaporation würden sich die Datenpunkte dieser meteorischen Wässer somit entlang einer Linie mit $s < 8$ orientieren. Niederschläge, die infolge einer Evaporation dieser meteorischen Wässer und anschließender Kondensation der Luftmassen gebildet werden, liegen auf einer Linie ($s \approx 8$), die unterhalb der GMWL verläuft und einen geringeren d-Überschuss aufweist. (SHARP, 2007)

Der d-Überschuss der Luftmassen (und der Niederschläge) ist damit vor allem von den bei der Evaporation ablaufenden kinetischen Effekten abhängig (MOOK, 2006; HOEFS, 2015). Für die Verdunstung an den jeweiligen Wasseroberflächen ist dabei vor allem die rel. Feuchtigkeit entscheidend (SHARP, 2007). Da die relative Feuchte im Winter aufgrund der niedrigeren Temperaturen geringer ist als im Sommer, zeigt der d-Überschuss in den gemäßigten kontinentalen Klimaten häufig einen saisonalen Trend mit höheren Werten im Winter. Kommt es im Winter zu Schneefällen, kann der d-Überschuss durch eine noch zusätzlich auftretende kinetische Fractionierung weiter erhöht werden. (ROZANSKI ET AL., 1993) Im Gegensatz dazu kann es im Sommer wegen höherer Temperaturen nach dem Kondensationsvorgang unter der Wolkenbasis zu einer Verdunstung von Regentropfen kommen (ROZANSKI ET AL., 1993; MOOK, 2006), was ebenfalls in einem geringeren d-Überschuss der Niederschlagswässer im Sommer resultiert und den saisonalen Trend verstärkt (ROZANSKI ET AL., 1993).

Sowohl die Steigung s als auch der d-Überschuss sind damit von zahlreichen klimatischen Faktoren abhängig (HOEFS, 2015). Die GMWL stellt somit einen gewichteten Durchschnitt von lokalen meteorischen Wasserlinien (LMWL) dar, deren Steigungen meist < 8 betragen und deren d-Überschüsse mit Werten zwischen -2 und $+15$ ‰ stark variieren können (SHARP, 2007). Nach LACHNIET

(2009) liegen die Steigungen meist zwischen 5 und 8. Die LMWL sollten daher immer projektspezifisch bestimmt werden (ROZANSKI ET AL., 1993; HOEFS, 2015).

In Abbildung 2.6 sind nochmals die Zusammenhänge zwischen den δD - und $\delta^{18}O$ -Signalen dargestellt.

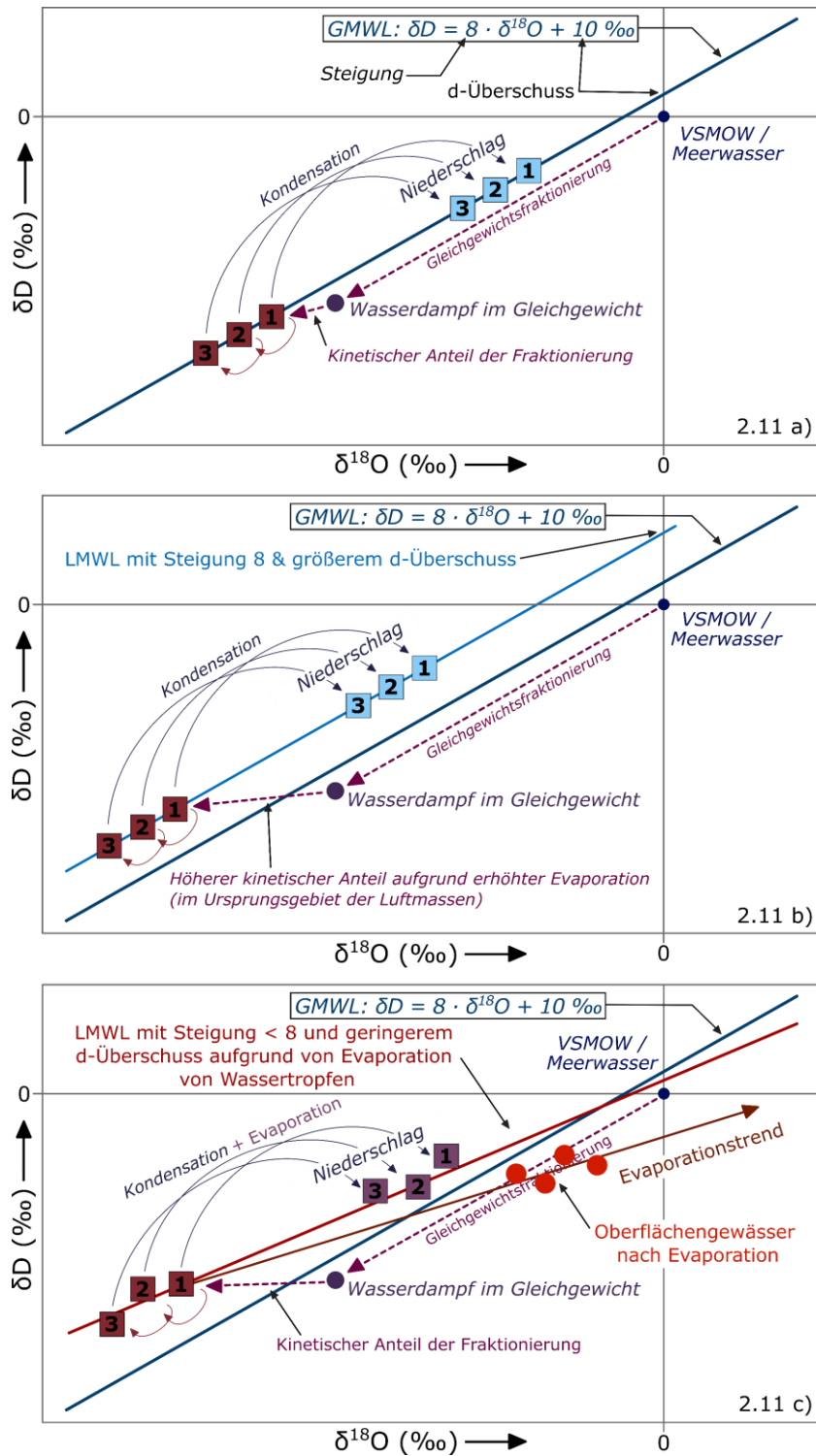


Abbildung 2.6: Entwicklung der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Meerwassers und der durch Evaporation gebildeten Luftmassen durch eine Kombination aus Gleichgewichtsfraktionierung und kinetischer Fraktionierung (vereinzelt in Anlehnung an Mook, 2006, ergänzt nach SHARP, 2007; nachgebildet, abgeändert und erweitert mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

2.3.3 $\delta^{13}\text{C}$ -Inputsignale an der Oberfläche, in der Bodenzone und dem Epikarst und die daran beteiligten Kohlenstoffreservoirs

2.3.3.1 Überblick über die Kohlenstoffreservoirs

Der Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Speläothemen ist vor allem von Prozessen in der Atmosphäre, in der Auflösungszone, im Karstaquifer und in der Höhle selbst abhängig (FAIRCHILD ET AL., 2006A; WONG & BREECKER, 2015). Präzipitiert Calcit in der Höhle jedoch im bzw. nahe am isotopischen Gleichgewicht und kommt es dadurch bei der Ausfällung lediglich zu einer kleinen Fraktionierung der C-Isotope, so werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen im Stalagmiten allein durch das in der Auflösungszone gebildete Inputsignal und mögliche Modifikationen dieses Signals im Karstaquifer auf dem Weg zum Tropfstein beeinflusst (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Das $\delta^{13}\text{C}$ -Inputsignal resultiert dabei vor allem aus der Auflösung des karbonatischen Grundgesteins, weshalb hauptsächlich das in der Bodenzone gebildete CO_2 und der Kohlenstoff des Karbonatgesteins direkt am Signal beteiligt sind (McDERMOTT, 2004; FAIRCHILD ET AL., 2006A). Das atmosphärische CO_2 besitzt in der Regel einen geringeren Einfluss, kann aber vor allem indirekt für Variationen im $\delta^{13}\text{C}$ -Signal verschiedener Pflanzenspezies entscheidend sein oder bei geringeren CO_2 -Konzentrationen in der Bodenzone auch direkten Einfluss auf die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins nehmen (FAIRCHILD & BAKER, 2012; WONG & BREECKER, 2015). Während (anorg.) Kohlenstoff im Grundgestein in oxidiertem Form vorliegt, befindet sich C in org. Bestandteilen in reduziertem Zustand (MOOK, 2006; SHARP, 2007; WAGNER ET AL., 2018). Die org. Substanzen und sedimentären Karbonatgesteine als die beiden dominierenden terrestrischen Kohlenstoffreservoirs besitzen aus diesem Grund zwei völlig unterschiedliche Anteile der ^{12}C - und ^{13}C -Isotope und damit zwei charakteristische $\delta^{13}\text{C}$ -Signale (HOEFS, 2015; WAGNER ET AL., 2018): Während sich das in der Natur deutlich seltenere, schwerere ^{13}C -Isotop bis auf wenige Ausnahmen bevorzugt in den stärker oxidierten Formen anreichert (SHARP, 2007), bauen Pflanzen vor allem das leichtere und häufiger auftretende ^{12}C -Isotop ein (BOUTTON, 1996; HOEFS, 2015). Dies resultiert in einem leichten org. und einem schweren anorg. $\delta^{13}\text{C}$ -Reservoir (SHARP, 2007) mit charakteristischen Variationen von über 100 ‰ bzw. einem Wertebereich zwischen < -100 und $> +10$ ‰ (WAGNER ET AL., 2018).

2.3.3.2 Verschiedene $\delta^{13}\text{C}$ -Werte terrestrischer Pflanzen

Terrestrische Pflanzen bilden reduzierten org. Kohlenstoff bei der Fixierung und Reduktion von atmosphärischem CO_2 während der Photosynthese (SHARP, 2007), was in einem geringeren Anteil an ^{13}C -Isotopen im Vergleich zum atmosphärischen CO_2 resultiert (MOOK, 2006). Die Stärke dieser Fraktionierung ist dabei vor allem von dem Stoffwechsel bei der Photosynthese des jeweiligen Pflanzentyps (BOUTTON, 1996; SHARP, 2007), aber auch von klimatischen und ökologischen Bedingungen abhängig (MOOK, 2006). Auf Grundlage der unterschiedlichen Stoffwechselforgänge der jeweiligen Photosyntheseart und der daraus resultierenden variierenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte können terrestrische

Pflanzen in die beiden dominierenden Gruppen der C₃- (Calvin-Benson-Zyklus) und C₄-Pflanzen (Hatch-Slack-Zyklus) eingeordnet werden (NORDT ET AL., 1996). Auf einen dritten, weniger häufig auftretenden Stoffwechsellyp, dem Crassulaceen-Säurestoffwechsel (CAM), wird nicht eingegangen.

Pflanzen mit dem C₃-Stoffwechsellvorgang fixieren und reduzieren während der Carboxylierung das durch die Spaltöffnungen in die Blätter hineindiffundierte anorg. CO₂ (δ_{Atm}) durch das Enzym Rubisco zu Phosphoglycerat, einer org. Verbindung mit 3 C-Atomen (C₃) (BOUTTON, 1996; FRY, 2006; SHARP, 2007). δ_{Atm} lag vor der Industrialisierung bei -6 ‰ und wird aktuell (Zeitraum 1996-2006) infolge erhöhter Landnutzung und der Vermischung des biosphärischen CO₂-Signals mit dem Signal des anthropogen freigesetzten CO₂ durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe (\approx -25 ‰, MOOK, 2006) mit einem Wert von ca. -8 ‰ angegeben (NORDT ET AL., 1996; FRY, 2006). GRAVEN ET AL. (2017) nennen einen Wert von -8,5 ‰ (2015). Trotz dieser Abnahme hin zu leichteren Werten lag δ_{Atm} in den letzten 155.000 Jahren immer zwischen -8,5 und -6 ‰ (GRAVEN ET AL., 2017; HARE ET AL., 2018), weshalb Werte von δ_{Atm} als (weitestgehend) konstant angenommen werden können (BOUTTON, 1996). Alle Klima- und Umwelteinflüsse oder biologischen Prozesse, die entweder die CO₂-Nachlieferung oder den CO₂-Verbrauch beeinflussen, können zu leichteren oder schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der C₃-Pflanzen führen. (BOUTTON, 1996; SHARP, 2007) Dabei spielen die Temperatur und rel. Feuchtigkeit in der Atmosphäre sowie unterschiedliche Wassergehalte in der Bodenzone eine wichtige Rolle (WONG & BRECKER, 2015). Bei feuchteren und/oder wärmeren klimatischen Bedingungen sind die Spaltöffnungen der Blätter bei aktiver Photosynthese weit geöffnet, um eine möglichst hohe CO₂-Diffusionsrate in die Blätter zu gewährleisten (BOUTTON, 1996; WONG & BRECKER, 2015). Dies führt zu leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der C₃-Pflanze (BOUTTON, 1996; SHARP, 2007). Im Gegensatz dazu haben trockenere und/oder wärmere/kältere klimatische Bedingungen zur Folge, dass die Spaltöffnungen der Blätter stärker geschlossen sind, um Wasser zu speichern, was wiederum zu einer geringeren CO₂-Diffusion in die Blätter führt. Daraus resultieren schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der C₃-Pflanze. (BOUTTON, 1996; WONG & BRECKER, 2015) Ein weiterer Prozess in C₃-Pflanzen ist die Photorespiration, bei der statt CO₂ O₂ von dem Enzym Rubisco fixiert und CO₂ gebildet wird. Da bei diesem Prozess auch das bei der Carboxylierung gebildete Phosphoglycerat verbraucht wird, ist die CO₂-Aufnahme bei C₃-Pflanzen generell weniger effizient. (SHARP, 2007) 85 % aller Pflanzenspezies betreiben die C₃-Photosyntheseart (BOUTTON, 1996). C₃-Pflanzen dominieren vor allem in den gemäßigten kühleren Klimaten höherer Breiten und werden hauptsächlich von Bäumen, den meisten Sträuchern sowie Gräsern der kühlen Klimate repräsentiert (NORDT ET AL., 1996; FRY, 2006; SHARP, 2007). Typische $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für C₃-Pflanzen liegen nach BOUTTON (1996) zwischen -32 und -22 ‰. WAGNER ET AL. (2018) geben den Durchschnittswert mit -27 ‰ an.

Anders als die C₃-Pflanzen sind die C₄-Pflanzen in ihrer geographischen Verteilung vor allem auf trockene und/oder wärmere Klimazonen begrenzt (BOUTTON, 1996; NORDT ET AL., 1996; WAGNER ET AL.,

2018). Dabei werden C₄-Pflanzen vor allem von Gräsern der Tropen und Subtropen (NORDT ET AL., 1996), von Nutzpflanzen wie Mais oder Zuckerrohr (FRY, 2006; MOOK, 2006; SHARP, 2007) und einigen wenigen Straucharten (BOUTTON, 1996) repräsentiert. 5 % aller Pflanzenarten nutzen den Hatch-Slack-Zyklus bei der Photosynthese mit einer weltweiten terrestrischen Verbreitung von 17 % (BOUTTON, 1996). C₄-Pflanzen fixieren und reduzieren CO₂ durch das Enzym PEP zu Oxalacetat und weiter zu Malat, je zwei org. Verbindungen mit 4 C-Atomen (C₄) (BOUTTON, 1996; SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Malat wird anschließend wieder decarboxyliert, das dabei freigesetzte CO₂ am Enzym Rubisco angereichert und der Calvin-Benson-Zyklus gestartet (SHARP, 2007; HOEFS, 2015). Aufgrund der vorgeschalteten Carboxylierung durch PEP ist immer ausreichend CO₂ für die Carboxylierung durch Rubisco in der Pflanze enthalten (SHARP, 2007). Der Vorgang der Photorespiration ist damit reduziert und der eigentliche Stoffwechselvorgang (Calvin-Benson-Zyklus) bei geringeren CO₂-Konzentrationen effizienter (BOUTTON, 1996; SHARP, 2007). C₄-Pflanzen sind dadurch in der Lage, auch bei geringerem Eintrag von CO₂ durch die Spaltöffnungen der Blätter Photosynthese zu betreiben, weshalb sie an eine Umgebung mit trockenem Klima und geringere P_{CO2} der Atmosphäre angepasst sind (SHARP, 2007).

Für Paläoklimastudien sind Anzeichen auf C₄-Vegetation somit zum einen ein Indiz für geringere P_{CO2} der Atmosphäre und zum anderen ein Anzeichen auf hohe Temperaturen und Trockenheit (SHARP, 2007). Genau wie bei C₃-Pflanzen ist auch hier die CO₂-Aufnahme bei feuchteren und/oder wärmeren bzw. trockeneren und/oder wärmeren/kälteren klimatischen Bedingungen für leichtere/wärmere δ¹³C-Pflanzenwerte entscheidend. Dabei bewirken die gleichen Faktoren bei C₄-Pflanzen genau den entgegengesetzten Effekt. Der Einfluss ist dabei jedoch deutlich geringer als bei C₃-Pflanzen – ein geringerer δ¹³C-Wertebereich der C₄-Pflanzen ist die Folge. Pflanzen mit C₄-Photosynthese vernachlässigen außerdem im Vergleich zu C₃-Pflanzen weniger die Aufnahme des schwereren ¹³C-Isotops, weshalb C₄-Pflanzen schwerere δ¹³C-Werte erreichen. (BOUTTON, 1996) BOUTTON (1996) gibt einen Wertebereich für C₄-Pflanzen von -17 bis -9 ‰ an. NORDT ET AL. (1996) nennen einen Durchschnittswert von -13 ‰.

2.3.3.3 Einflussfaktoren auf die δ¹³C-Werte des Boden-CO₂

Stirbt Vegetation ab und wird zersetzt, so besitzt die org. Substanz in der Bodenzone nahezu identische δ¹³C-Werte wie die ursprüngliche Pflanzenspezies (MCDERMOTT, 2004; SHARP, 2007). Trotzdem kommt es im Oberboden häufig zu schwereren δ¹³C-Werten des org. Kohlenstoffs mit Unterschieden zum Inputsignal der org. Substanz von ca. + 1 ‰ (oder weniger) und bis zu + 3 ‰ mit zunehmender Bodentiefe (BOUTTON, 1996). Als Grund werden von BOUTTON (1996) Fraktionierungsprozesse während der Atmung von Zersetzerorganismen wie Mikroben oder Wirbellose vermutet, da ältere org. Substanzen in tieferen Bodenschichten länger der Zersetzung durch Mikroben und Wirbellose ausgesetzt waren. Der δ¹³C-Profilverlauf könnte jedoch auch mit der Abhängigkeit der δ¹³C-Werte der

verschiedenen Pflanzenspezies von den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des atmosphärischen CO_2 und deren Abfall hin zu leichteren Werten begründet werden (BOUTTON, 1996). Unabhängig davon, durch welche Prozesse die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nun (nachträglich) verändert werden, ist der Einfluss der Pflanzenspezies auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der org. Materie dabei immer noch am größten. Mithilfe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte org. Substanzen können somit Rückschlüsse auf (vergangene) vegetative und somit klimatische Bedingungen gezogen werden. (BOUTTON, 1996; McDERMOTT, 2004; HARE ET AL., 2018)

Das in der Bodenzone vor allem durch die mikrobielle Zersetzung org. Substanzen, die Wurzelatmung und (untergeordnet) die Atmung von Mikroben und Bodentieren gebildete CO_2 (NORDT ET AL., 1996; BORSATO ET AL., 2015) – die gesamte CO_2 -Produktion in der Bodenzone wird auch als Bodenatmung bezeichnet (BREECKER ET AL., 2012) – besitzt die gleichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (± 1 ‰, MEYER ET AL., 2014) wie die zersetzten org. Substanzen und die (noch) lebenden Pflanzen (NORDT ET AL., 1996; MOOK, 2006). Die CO_2 -Konzentration in Böden stellt dabei eine Mischung aus atmosphärischem CO_2 und dem durch Bodenatmung gebildeten CO_2 dar (MEYER ET AL., 2014; BERGEL ET AL., 2017). Daher ist es wichtig, zwischen den beiden Begriffen Boden- CO_2 (atmosphärischem CO_2 + CO_2 aus Bodenatmung) und CO_2 aus Bodenatmung zu unterscheiden (BERGEL ET AL., 2017). Primär werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Boden- CO_2 somit durch die $\delta^{13}\text{C}$ -Inputsignale der beiden Endglieder, dem atmosphärischen CO_2 und dem CO_2 aus Bodenatmung, sowie sekundär durch deren Mischungsverhältnis gesteuert (MEYER ET AL., 2014).

Die Konzentration des CO_2 aus Bodenatmung steigt mit zunehmender Tiefe an, wodurch sich ein Konzentrationsgradient zur Bodenoberfläche hin ausbildet (NORDT ET AL., 1996). Entlang dieses Gradienten wird das CO_2 aus Bodenatmung durch Diffusion an die Oberfläche transportiert (NORDT ET AL., 1996; BREECKER ET AL., 2012; BERGEL ET AL., 2017). Dabei diffundiert das schwerere ^{13}C -Isotop langsamer, was zur Folge hat, dass das CO_2 aus Bodenatmung in den Poren der Bodenzone um 4,4 ‰ schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweist als eigentlich durch die Zersetzung der org. Substanzen und die Wurzelatmung vorgegeben (NORDT ET AL., 1996; MEYER ET AL., 2014). Ist die CO_2 -Produktion in der Bodenzone hoch und nach BREECKER ET AL. (2012) die CO_2 -Konzentration aus Bodenatmung > 1 Vol.-%, so hat das atmosphärische CO_2 nur einen kleinen Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Boden- CO_2 (BERGEL ET AL., 2017). Wäre der Einfluss des atmosphärischen CO_2 also vernachlässigbar klein und das Boden- CO_2 allein von der Zersetzung des org. Materials (und der Wurzelatmung) der beiden Endglieder (C_3 und C_4) abhängig, würden sich daraus $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -22,6 bzw. -8,6 ‰ ergeben (NORDT ET AL., 1996).

Nimmt die Bodenatmung, beispielsweise aufgrund trockenerer oder kälterer klimatischer Bedingungen oder einer reduzierten Vegetationsdichte, ab (McDERMOTT, 2004; BORSATO ET AL., 2015; WONG & BREECKER, 2015) und der Einfluss des atmosphärischen CO_2 somit zu, resultiert das in schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Boden- CO_2 (MEYER ET AL., 2014; BERGEL ET AL., 2017). Ein merklicher Einfluss der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des atmosphärischen CO_2 auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Boden- CO_2 tritt aber nur bei sehr

geringer Bodenatmung auf: Etwa dann, wenn die Konzentration des CO₂ aus Bodenatmung unter 2000 ppm (< 0,2 Vol.-%) fällt (MEYER ET AL., 2014). Die (heutigen) δ¹³C-Signale des Boden-CO₂ liegen somit zwischen -22,6 ‰ (reine C₃-Vegetation) und ca. -8,5 (keine Vegetation und im Gleichgewicht mit dem δ¹³C des atmosphärischen CO₂) (NORDT ET AL., 1996).

2.3.3.4 Auflösung des Karbonatgesteins als offenes/geschlossenes System, Auswirkungen auf die δ¹³C-Werte sowie Einfluss weiterer Kohlenstoffreservoirs

Wird zuerst Boden-CO₂ im Sickerwasser und anschließend Karbonatgestein gelöst, so resultiert die Hälfte des Kohlenstoffs in den im Karstwasser vorhandenen HCO₃⁻-Ionen aus der Auflösung des Boden-CO₂, der Reaktion zu H₂CO₃ und der Dissoziation zu HCO₃⁻. Die restlichen 50 % werden durch die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins freigesetzt. (NORDT ET AL., 1996) CO_{2(aq)} bzw. H₂CO₃, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ werden dabei auch als Spezies des gelösten anorg. Kohlenstoffs (DIC) bezeichnet. Bei der Signalübertragung zwischen der Gasphase und dem Sickerwasser kommt es zu zwei unterschiedlich starken und entgegengesetzten Fraktionierungsprozessen. (FAIRCHILD & BAKER, 2012) Die von NORDT ET AL. (1996) genannten Fraktionierungen ε zeigen, dass es bei dem Übergang CO_{2(g)} – CO_{2(aq)} zu einer leichten Verarmung an ¹³C-Isotopen (ε ≈ -1 ‰ bei 20 °C) kommt, und der Übergang CO_{2(aq)} – HCO₃⁻ (ε ≈ +9 ‰, bei 25 °C) bzw. CO_{2(g)} – HCO₃⁻ (ε ≈ 8 ‰, bei 14-25 °C) eine starke Anreicherung der ¹³C-Isotope verursacht. MCDERMOTT (2004) gibt die Fraktionierung zwischen CO_{2(aq)} und HCO₃⁻ mit ≈ 10 ‰ an. Die Fraktionierung zwischen CO_{2(g)} – CO_{2(aq)} kann nach Gleichung 2.27 beschrieben werden (MOOK, 2006):

$$^{13}\epsilon_{CO_2(g)-CO_2(aq)} = -373/T + 0,19 \text{ ‰} \quad (2.27; \text{modifiziert}) \quad (\text{MOOK, 2006})$$

mit T in [K] (MOOK, 2006). Wie bereits erwähnt, ist die Fraktionierung zwischen HCO₃⁻ und CaCO₃ (siehe Abschnitt 2.3.5) bei einer Ausfällung von Calcit in der Höhle unter Gleichgewichtsbedingungen mit einer leichten Anreicherung der ¹³C-Isotope ebenfalls als gering zu bezeichnen (NORDT ET AL., 1996); die Fraktionierung zwischen CO_{2(aq)} und HCO₃⁻ stellt somit den wichtigsten Fraktionierungsprozess des DIC im Karstwasser dar (MCDERMOTT, 2004; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die geringe Fraktionierung zwischen HCO₃⁻ und CaCO₃ von ε ≈ 1 ‰ (MOOK, 2006; MEYER ET AL., 2014) ist vor allem der Grund für die schwereren δ¹³C-Werte des karbonatischen Grundgesteins, da die weltweiten Karbonatgesteinsvorkommen in der Regel im Gleichgewicht mit dem HCO₃⁻ des Meerwassers (δ¹³C ≈ 0,0 ‰) gebildet wurden (MOOK, 2006) und karbonatische Grundgesteine somit durchschnittliche δ¹³C-Werte von 0 ‰ (FAIRCHILD & BAKER, 2012) oder 0-2 ‰ VPDB (MOOK, 2006) aufweisen.

Bei einer Auflösung der Karbonatgesteine stellt sich nun die Frage, durch welches C-Reservoir die δ¹³C-Werte der Karstwässer stärker beeinflusst werden und welches Reservoir den größeren C-Austausch mit dem DIC des Karstwassers besitzt bzw. durch welches Reservoir mehr HCO₃⁻-Ionen bereitgestellt werden (NORDT ET AL., 1996; MEYER ET AL., 2014). Dabei ist entscheidend, ob die Verkarstung als offenes oder geschlossenes System abläuft (HENDY, 1971; BERGEL ET AL., 2017). Bei einem offenen System kommt

es zu einem vollständigen und gleichmäßigen Austausch zwischen dem DIC des Karstwassers und dem Boden-CO₂ (MCDERMOTT, 2004; MEYER ET AL., 2014). Dadurch werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC allein durch die isotopisch leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Boden-CO₂ kontrolliert; das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal, welches durch die Auflösung des Karbonatgesteins entsteht, wird durch den Einfluss des Boden-CO₂ überdeckt (NORDT ET AL., 1996; FAIRCHILD & BAKER, 2012). MCDERMOTT (2004) nennt für offene Systeme (bei C₃-Vegetation) eine Spanne der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC von -14 bis -18 ‰.

Im Falle eines geschlossenen Systems liegt zu Beginn ein relativ hoher PCO₂ in der Bodenzone und dem infiltrierenden Oberflächen- und Niederschlagswasser vor (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Bei beginnender Auflösung des Karbonatgesteins wird das Karstwasser jedoch von dem Reservoir des Boden-CO₂ isoliert (MCDERMOTT, 2004; FAIRCHILD & BAKER, 2012; MEYER ET AL., 2014). Dadurch kann kein CO₂ mehr nachgeliefert werden und die Auflösung des Karbonatgesteins ist aufgrund des limitierten CO₂-Angebots begrenzt (MCDERMOTT, 2004; BERGEL ET AL., 2017). Das isotopisch leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Signal aus der Bodenzone besitzt damit einen deutlich geringeren Einfluss auf den DIC der wässrigen Lösung, der Einfluss des isotopisch schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Signals des karbonatischen Grundgesteins steigt hingegen an (MCDERMOTT, 2004; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Bei einem $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Boden-CO₂ von -23 ‰ und einem $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des karbonatischen Grundgesteins von +1 ‰ geht MCDERMOTT (2004) davon aus, dass der DIC des Karstwassers einen typischen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von ca. -11 ‰ aufweist. Die meisten natürlichen Karstgrundwasserleiter stellen teilweise geöffnete Systeme dar, in denen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC durch die Signale des Boden-CO₂ zwar primär vorgegeben werden, es durch den erhöhten Einfluss des karbonatischen Grundgesteins aber zu einer deutlichen Abweichung hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des DIC kommen kann (MCDERMOTT, 2004).

Im Epikarst unterhalb der Bodenzone können tiefer wurzelnde Pflanzen eine zusätzliche CO₂-Quelle darstellen (BREECKER ET AL., 2012; WONG & BREECKER, 2015). Eine weitere wichtige CO₂-Quelle ist CO₂-reiche Luft im Epikarst, die vor allem durch den Abbau (älterer) org. Substanzen im Karstaquifer (FAIRCHILD ET AL., 2006A), die mikrobielle Oxidation org. Substanzen in den infiltrierenden Oberflächen- und Niederschlagswässern (RIEHELMANN ET AL., 2019B) und den CO₂-Austausch mit älteren Grundwasservorkommen (BREECKER ET AL., 2012) gebildet wird. Wong & Breecker (2015) nennen als weiteren wichtigen und variierenden Faktor die unterschiedlichen Zersetzungsgeschwindigkeiten org. Substanzen.

2.3.4 Übertragung der δD -, $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale zur Höhle und dabei auftretende Modifikationen und Veränderungen

2.3.4.1 Modifikation und Veränderung des δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signals

Die δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Boden- und Karstwassers werden primär durch das isotopische Inputsignal des Niederschlags vorgegeben, wobei lediglich ein Teil des Niederschlags in die Bodenzone und weiter

in den Epikarst infiltrieren kann (TANG & FENG, 2001; MARKOWSKA ET AL., 2016). Der andere Teil geht vor allem aufgrund von Evaporation, Transpiration und Oberflächenabfluss verloren (DARLING, 2004; LACHNIET, 2009). Dabei wird die isotopische Zusammensetzung des infiltrierenden Niederschlagswassers vor allem durch Verdunstungseffekte (nachträglich) beeinflusst und verändert (TANG & FENG, 2001). Die Transpiration durch Pflanzen hat unter normalen Wachstumsbedingungen keine Fraktionierung zur Folge (MOOK, 2006; FAIRCHILD ET AL., 2006A). Die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte in der Bodenzone können daher als infiltrationsgewichtete Mittel der δD - und $\delta^{18}O$ -Signale des Niederschlags mit anschließender und unterschiedlich starker Modifikation durch Evaporation beschrieben werden (TANG & FENG, 2001; FAIRCHILD ET AL., 2006A; LACHNIET, 2009). Da Evaporationsprozesse an der Bodenoberfläche am stärksten auftreten, bildet sich in der Bodenzone typischerweise ein Gradient mit leichteren δD - und $\delta^{18}O$ -Werten bei zunehmender Tiefe aus (TANG & FENG, 2001). Die Tiefe, bis zu der das Bodenwasser und/oder die Bodenfeuchte durch Evaporationsprozesse beeinflusst werden, liegt in den gemäßigten Klimaten häufig $< 1-2$ m unter Geländeoberkante (DARLING, 2004). Unterhalb sind die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Bodenwassers weitestgehend stabil (FAIRCHILD ET AL., 2006A).

Da die Versickerungstiefe bzw. Infiltrationstiefe des Niederschlagswassers überwiegend von der Intensität des Niederschlagsereignisses abhängig ist (TANG & FENG, 2001), ist die Infiltrationsrate bzw. die Neubildung von Boden-/Karstwasser besonders durch starke Niederschlagsereignisse geprägt (ROZANSKI ET AL., 1993; WONG & BREECKER, 2015). Weiterhin kann es zu einem unterschiedlichen Einfluss des schwereren Sommerniederschlags- im Vergleich zu dem leichteren Winterniederschlag auf das $\delta D/\delta^{18}O$ -Signal des Boden- und Karstwassers kommen (DARLING, 2004). Während der Bodenzone in den Sommermonaten durch erhöhte Evapotranspiration mehr Wasser entzogen wird, tritt die vermehrte Neubildung von Boden- und Karstwasser vor allem zwischen Herbst und frühem Frühling auf – das leichtere δD - und $\delta^{18}O$ -Signal des Winterniederschlags gewinnt somit an Bedeutung (TANG & FENG, 2001; MARKOWSKA ET AL., 2016). Die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Bodenwassers können somit ein Mischsignal infiltrierter Niederschlagswässer darstellen und ungefähr das infiltrationsgewichtete Mittel der δD - und $\delta^{18}O$ -Signale des Niederschlags, jedoch mit geringerer isotopischer Variabilität, widerspiegeln (DARLING, 2004; LACHNIET, 2009). Die Vegetationsart und -dichte kann durch den Schutz als Schattenspender indirekt Auswirkungen auf die Evaporationsstärke besitzen (LACHNIET, 2009).

Erreicht und durchquert das infiltrierende Wasser den darunterliegenden Epikarst, so kann es je nach Fließgeschwindigkeit und Fließrichtung zu einer weiteren Speicherung und Vermischung von Karstwässern verschiedenen Alters, Herkunft und isotopischer Entwicklung kommen (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012; MARKOWSKA ET AL., 2016). Zusätzlich zu den Mischungs- und/oder Speicherprozessen kann das isotopische Signal auch in luftgefüllten Räumen des Epikarstes durch auftretende Evaporationsprozesse weiter modifiziert werden (LACHNIET, 2009). Gleichzeitig zeigen

langsam fließende Sickerwässer weniger starke δD - und $\delta^{18}O$ -Variationen (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Dadurch repräsentiert das über das Karstwasser an die Tropfstelle transportierte Isotopensignal ein Mischsignal zahlreicher δD - und $\delta^{18}O$ -Signale verschiedener Karstwässer mit jeweils unterschiedlichen anfänglichen δD - und $\delta^{18}O$ -Inputsignalen und variierenden Anteilen am Gesamtvolumen sowie unterschiedlichen hydrologischen Vorgeschichten und Entwicklungsstadien (FAIRCHILD ET AL., 2006A; LACHNIET, 2009; WONG & BREECKER, 2015).

2.3.4.2 Modifikation und Veränderung des $\delta^{13}C$ -Signals

Genau wie für die $\delta^{18}O$ -Werte gilt auch für die $\delta^{13}C$ -Signale der Boden- und Karstwässer, dass es zu einer Vermischung von Wässern unterschiedlichen Alters und Herkunft und damit auch zur Vermischung von unterschiedlichen Klima- und Vegetationssignalen kommen kann (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Im Hinblick auf eine (nachträgliche) Modifikation des $\delta^{13}C$ -Signals des DIC in Boden- und Karstwässern ist es außerdem möglich, dass sich in der Bodenzone sekundäre Calcitpräzipitate, sogenannte pedogene Karbonate, bilden (CERLING, 1984; NORDT ET AL., 1996; MCDERMOTT, 2004). Eine weitere Möglichkeit ist die Calcit-Präzipitation durch CO_2 -Entgasung (und somit das Auftreten von PCP bereits in der Bodenzone), sollte in Poren tieferer Bodenschichten geringere PCO_2 -Werte vorherrschen, wobei auch Evaporationsprozesse für die Ausfällung der Karbonate verantwortlich sein können (CANDY ET AL., 2012). Die pedogenen Karbonate fallen dabei meist im bzw. nahe am isotopischen Gleichgewicht mit dem Boden- CO_2 aus (CERLING, 1984; NORDT ET AL., 1996). MCDERMOTT ET AL. (2006) geben für die $\delta^{13}C$ -Werte sekundärer Calcitausfällungen im Boden einen Wertebereich von -14 bis -6 ‰ VPDB (C_3) an.

Weiterhin können die $\delta^{13}C$ -Werte des DIC auf dem Weg durch den Epikarst und dem übrigen Fließweg bis hin zur Höhle ebenfalls durch PCP in luftgefüllten Hohlräumen oder Fließwegen oberhalb der Tropfstelle beeinflusst werden (FAIRCHILD & MCMILLAN, 2007; FAIRCHILD & TREBLE, 2009; LACHNIET, 2009). Bei der Entgasung von CO_2 in Bodenzone und Epikarst entweichen die leichteren ^{12}C -Isotope schneller, die ^{13}C -Isotope reichern sich im verbleibenden Karstwasser an und schwerere $\delta^{13}C$ -Werte des DIC sind die Folge (HENDY, 1971; DREYBRODT, 2008; WONG & BREECKER, 2015). Erhöhte Mg/Ca-, Sr/Ca- und Ba/Ca-Verhältnisse und schwerere $\delta^{13}C$ -Werte des Karstwässers sind damit die entscheidenden Merkmale für das Erkennen von PCP (MCDERMOTT ET AL., 2006; FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & TREBLE, 2009).

2.3.5 δD -, $\delta^{18}O$ - und $\delta^{13}C$ -Werte des Tropfwassers und auftretende Fraktionierungsprozesse bei der $\delta^{18}O$ - und $\delta^{13}C$ -Signalspeicherung im Speläothem

2.3.5.1 Modifikationen der δD -, $\delta^{18}O$ - und $\delta^{13}C$ -Signale innerhalb der Höhle

Die δD - und $\delta^{18}O$ -Werte des Tropfwassers können in der Höhle durch auftretende Evaporationsprozesse weiter modifiziert werden (MATTEY ET AL., 2008). Dabei gilt: Je geringer die rel. Feuchtigkeit, je langsamer die Tropfrate und je höher die Höhlenventilation, desto stärker die

auftretenden Evaporationsprozesse (HENDY, 1971; LACHNIET, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012), beispielsweise im Bereich von Höhleneingängen (MATTEY ET AL., 2008; CASTEEL & BANNER, 2015). Kommt es am korrespondierenden Stalaktiten zu PCP, so werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Tropfwassers (des DIC) auch in der Höhle weiter verändert (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Zwar werden die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale auch bei der Speicherung im Speläothem häufig weiter modifiziert (KIM & O'NEIL, 1997; DREYBRODT, 2008), jedoch geht man davon aus, dass klimarelevante Variationen alle weiteren Modifikationen überprägen und vergangene Klimaveränderungen dennoch reproduziert werden können (DEININGER & SCHOLZ, 2019), sollten die bei der Signalübertragung auftretenden Fraktionierungsprozesse zwischen Tropfwasser und Calcit genau verstanden werden (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; DREYBRODT & ROMANOV, 2016).

2.3.5.2 Modelle für die isotopische Entwicklung des DIC bei der Präzipitation von Calcit

Informationen darüber, wie die isotopische Entwicklung des DIC bezüglich der C- und O-Isotope bei der Präzipitation von Calcit nun genau vonstattengehen könnte, wurden in den letzten Jahren vermehrt mithilfe von theoretischen Modellierungen gewonnen (SCHOLZ ET AL., 2009; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011). Dabei wird die Entwicklung entweder als klassischer Rayleigh-Ansatz (SCHOLZ ET AL., 2009) oder als kinetisches Modell (DREYBRODT, 2008) beschrieben. Der von SCHOLZ ET AL. (2009) entwickelte Rayleigh-Ansatz beschreibt ein Gleichgewichtsmodell, bei dem alle Karbonatspezies sowie die Ca-Ionen der wässrigen Lösung sich im chemischen Gleichgewicht mit dem präzipitierten Calcit befinden. Die Entgasung des physikalisch gelösten CO_2 läuft dabei langsam und kontrolliert ab und verursacht eine leichte Übersättigung der wässrigen Lösung bezüglich des Calcits, wodurch CaCO_3 (ebenfalls) langsam ausfällt. Für jedes Ca-Ion, das in die Calcitstruktur übergeht, muss ein CO_2 -Molekül freigesetzt und aus der Lösung entfernt werden. Bei der fortschreitenden Calcit ausfällung laufen die Entgasung des physikalisch gelösten CO_2 (durch molekulare Diffusion) und die Entgasung des bei der Präzipitation von CaCO_3 entstehenden CO_2 gleichzeitig (und langsam) ab. Dadurch befinden sich das entgasende CO_2 und das in der wässrigen Lösung befindliche CO_2 ständig im isotopischen Gleichgewicht. (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011) Da es sich dabei um Gleichgewichtsreaktionen handelt, können für die Beschreibung der Isotopenübergänge Gleichgewichtsfractionierungsfaktoren verwendet werden (SCHOLZ ET AL., 2009).

Nach DREYBRODT & SCHOLZ (2011) oder DREYBRODT & ROMANOV (2016) ist dieser klassische Rayleigh-Ansatz nicht für die Beschreibung der isotopischen Entwicklung der C- und O-Isotope während der Präzipitation von Calcit geeignet, da hier die Bedingungen nicht erfüllt werden, um ein chemisches und isotopisches Gleichgewicht zwischen den Reaktionspartnern sicher voraussetzen zu können. Der Grund dafür ist, dass die Entgasung von physikalisch gelöstem CO_2 aufgrund von Diffusion üblicherweise deutlich schneller ablaufen müsste als die eigentliche Ausfällung von CaCO_3 . Im Gegensatz also zum klassischen Rayleigh-Konzept müsste die Entgasung eigentlich in zwei Schritten

stattfinden: (1) Entgasung von physikalisch gelöstem CO_2 durch Diffusion und (2) Entgasung von CO_2 aufgrund der Präzipitation von Calcit. (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011) Bei dem von DREYBRODT (2008) vorgestellten und von DREYBRODT & SCHOLZ (2011) erweiterten kinetischen Modell wird angenommen, dass die Reaktionen zwischen den jeweiligen C- und O-Spezies irreversible kinetische Prozesse darstellen. Daher müssten in diesem Fall kinetische Fraktionierungsfaktoren verwendet werden (DREYBRODT, 2008).

Nachfolgend wird näher der von SCHOLZ ET AL. (2009) vorgeschlagenen Ansatz der Rayleigh-Destillation behandelt. Dieser wurde beispielsweise bereits von MICKLER ET AL. (2004), MÜHLINGHAUS ET AL. (2007), und DEININGER & SCHOLZ (2019) sowohl in Feld- als auch Modellierungsstudien angewendet.

2.3.5.3 Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC/ CaCO_3 und die Signalübertragung als Rayleigh-Ansatz

Die Übertragung des Isotopensignals für die C-Isotope kann im Gegensatz zur O-Isotopie relativ einfach erklärt werden (DREYBRODT, 2008): Bei der Ausfällung von Calcit werden die C-Atome der beiden HCO_3^- -Ionen jeweils auf das präzipitierte CaCO_3 und das bei der Reaktion entweichende CO_2 aufgeteilt (SCHOLZ ET AL., 2009). Häufig in der Literatur verwendete Gleichgewichtsfractionierungsfaktoren für den Übergang $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3$ (α_1) und die Fraktionierung zwischen HCO_3^- und $\text{CO}_{2(g)}$ (α_2) sind in Gleichung 2.28 und 2.29 ersichtlich (MÜHLINGHAUS ET AL., 2007; SCHOLZ ET AL., 2009):

$$\alpha_1^{13} = -\frac{4,232}{T_k} + 1,0151 \quad (2.28) \quad (\text{MOOK \& DE VRIES, 2000})$$

$$\alpha_2^{13} = -\frac{9,483}{T_k} + 1,02389 \quad (2.29) \quad (\text{MOOK ET AL., 1974})$$

mit T_k als Temperatur in [K] (SCHOLZ ET AL., 2009). Bei der Präzipitation von Calcit gehen etwas bevorzugt die schweren ^{13}C -Isotope in die feste Phase über, was in etwas leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des DIC resultieren würde (DREYBRODT, 2008). Dem steht jedoch gegenüber, dass bei der CO_2 -Entgasung bevorzugt das isotopisch leichtere $^{12}\text{CO}_2$ entweicht, was wiederum schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC zur Folge hätte (MICKLER ET AL., 2004). Da die C-Atome gleichmäßig auf das präzipitierende CaCO_3 und das entgasende CO_2 verteilt werden, kann für die Berechnung eines kombinierten Fraktionierungsfaktors ($\alpha_{\text{komb.}}$) der Mittelwert aus beiden Fraktionierungsfaktoren gebildet werden (DEININGER ET AL., 2012).

Liegt $\alpha_{\text{komb.}}$ (bei 10°C , SCHOLZ ET AL., 2009) < 1 , bedingt das bei andauernder CO_2 -Entgasung und Calcit-Präzipitation eine fortschreitende Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC und damit schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des CaCO_3 (HENDY, 1971; SCHOLZ ET AL., 2009; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011). Der Verlust der ^{13}C -Isotope bei der Präzipitation des CaCO_3 reicht somit nicht aus, um den Verlust durch die $^{12}\text{CO}_2$ -Entgasung auszugleichen (MICKLER ET AL., 2004). Die Entgasung von isotopisch leichtem CO_2 ist damit der entscheidende Prozess bei der Signalübertragung zwischen dem DIC und dem CaCO_3 (HENDY, 1971;

MICKLER ET AL., 2006; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Generell wird der Übergang HCO_3^- - CaCO_3 in der Literatur als nahezu temperaturunabhängig beschrieben (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Diese Veränderung der C-Isotopie des DIC kann ebenfalls als Rayleigh-Destillation beschrieben werden (SCHOLZ ET AL., 2009; DEININGER & SCHOLZ, 2019). Das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal im Speläothem resultiert somit allein aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des DIC, den gültigen Gleichgewichtsfractionierungsfaktoren zwischen den jeweiligen C-Spezies und der bei der Entgasung von CO_2 und der Präzipitation von CaCO_3 verbrauchten Menge an DIC (HCO_3^-) (MICKLER ET AL., 2006; MÜHLINGHAUS ET AL., 2007; DORALE & LIU, 2009). Dabei gilt: Je größer der Unterschied zwischen dem PCO_2 -Wert des Tropfwassers und dem PCO_2 -Wert der Höhlenatmosphäre, desto mehr DIC wird durch die Entgasung von CO_2 und der Präzipitation von CaCO_3 verbraucht und desto stärker werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC und des CaCO_3 hin zu isotopisch schwereren Signalen beeinflusst (MICKLER ET AL., 2004).

Entgast das CO_2 aufgrund einer zu hohen PCO_2 -Differenz hingegen zu schnell aus dem Tropfwasser, wird der DIC bereits durch die Entgasung des physikalisch gelösten CO_2 durch Diffusion beeinflusst, die Prozesse laufen (anschließend) nicht mehr im chemischen und isotopischen Gleichgewicht ab und der Rayleigh-Ansatz kann nicht mehr zuverlässig angewendet werden (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; DREYBRODT & ROMANOV, 2016). Tritt dieser Fall ein, reichern sich die ^{13}C -Isotope durch kinetische Diffusionsprozesse bereits vor dem Auftreffen auf den Speläothem und/oder der Ausfällung von Calcit im DIC an, da die leichteren ^{12}C -Isotope bei der Entgasung etwas bevorzugt die wässrige Lösung verlassen. Dabei gilt auch hier: Je größer der Unterschied zwischen dem PCO_2 des Tropfwassers und dem PCO_2 der Höhlenatmosphäre, desto mehr physikalisch gelöstes CO_2 kann entgasen und desto schwerer wird das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des DIC. (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011)

Bei der Präzipitation von Aragonit fällt die Fraktionierung zwischen dem DIC und dem CaCO_3 , welche ebenfalls nahezu temperaturunabhängig ist, mit $2,7 \pm 0,6$ ‰ hingegen höher aus (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Da bis dahin die Entwicklung des DIC identisch sein sollte, besitzt Aragonit nach den Angaben von ROMANEK ET AL (1992) somit um ca. 1,7 ‰ schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Aktuelle Untersuchungen von FOHLMEISTER ET AL. (2018) bestätigen diesen Wert.

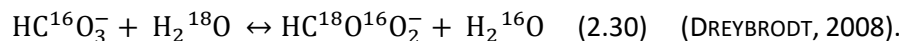
Da die Rayleigh-Destillation die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC und CaCO_3 (kontrolliert) verändert, empfehlen DEININGER & SCHOLZ (2019) den Begriff „Ungleichgewichtsfractionierung“.

2.3.5.4 Entwicklung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC und des Tropfwassers, die Präzipitation im isotopischen Gleichgewicht und die dabei gültigen Fraktionierungsfaktoren

Die Entwicklung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC könnte man ebenfalls als Rayleigh-Destillation beschreiben, wobei sich hier die sechs O-Atome der beiden HCO_3^- -Ionen auf die drei Reaktionsprodukte und damit zu 1/6 auf H_2O , zu 2/6 auf CO_2 und zu 3/6 auf CaCO_3 aufteilen würden (MICKLER ET AL., 2004; SCHOLZ ET

AL., 2009). Häufig verwendete Fraktionierungsfaktoren (berechnet für jeweils 10 °C) sind: $\alpha_{\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})} = 1,0082$, $\alpha_{\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3} = 0,9971$ und $\alpha_{\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = 0,9658$ (BECK ET AL., 2005). Während hier die Entgasung von CO_2 in leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten resultiert ($\alpha > 1$), führen die Fraktionierungen zwischen HCO_3^- und $\text{CaCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ($\alpha < 1$) zu einer Zunahme der ^{18}O -Isotope im DIC (MICKLER ET AL., 2006; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die Temperaturabhängigkeit der O-Isotopie ist dabei für alle Fraktionierungsprozesse nahezu identisch: Je höher die Temperatur, desto leichter werden die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des präzipitierten Calcits (FAIRCHILD & BAKER, 2012; DEININGER & SCHOLZ, 2019). Da der kombinierte Fraktionierungsfaktor (bei 10 °C) auch hier < 1 ist, würde es bei fortschreitender Calcit-Präzipitation zu einer Anreicherung der ^{18}O -Isotope im DIC und CaCO_3 kommen (DREYBRODT, 2008).

Dieser Veränderung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des DIC durch Rayleigh-Destillation steht jedoch die Tatsache gegenüber, dass O-Atome zusätzlich zum DIC auch noch in Form von H_2O -Molekülen in dem weitaus größeren Wasserreservoir vorliegen (TREMINE ET AL., 2011). DREYBRODT (2008) schätzt, dass in den H_2O -Molekülen rund 10^4 mal mehr O-Atome gespeichert sind als im DIC des Tropfwassers. Dabei kommt es zu zwei Austauschreaktionen zwischen dem DIC und den H_2O -Molekülen: Der (CO_2 -)Hydratation und (CO_2 -)Hydroxylierung bzw. der (HCO_3^-)Dehydratation und (HCO_3^-)Dehydroxylierung (MICKLER ET AL., 2006; DEININGER & SCHOLZ, 2019). Die Effekte der Hydratation und der Hydroxylation werden in Gleichung 2.30 als eine gesamte isotopische Austauschreaktion zusammengefasst (DREYBRODT, 2008):



Dies bedeutet, dass Änderungen in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des DIC im Tropfwasser durch das Wasserreservoir gepuffert und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC wieder denen des Wasserreservoirs angeglichen werden (DREYBRODT, 2008; MÜHLINGHAUS ET AL., 2009). Dies ist auch der Grund, warum die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Speläothemen vor allem die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des meteorischen Wassers widerspiegeln (ROZANSKI ET AL., 1993; DARLING, 2004) und dabei weniger durch die Auflösung bzw. die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des karbonatischen Grundgesteins (DORALE & LIU, 2009) oder das bereits beschriebene, häufig auftretende PCP (FAIRCHILD & BAKER, 2012) beeinflusst werden.

Die Grundvoraussetzung ist jedoch auch hier, dass die Präzipitation von CaCO_3 möglichst langsam abläuft (MICKLER ET AL., 2004; SCHOLZ ET AL., 2009): Die Zeit, in der das CaCO_3 präzipitiert und das CO_2 aus der wässrigen Lösung entgast und dabei die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC ansteigen, kann nach DREYBRODT (2008) und Abbildung 2.7 als Präzipitationszeit τ und die Austauschreaktionen zwischen den O-Isotopen des DIC und den O-Isotopen des Wasserreservoirs als Austauschzeit $T_{\text{H}_2\text{O}}$ ausgedrückt werden. Ist $\tau \ll T_{\text{H}_2\text{O}}$, so dominiert die Rayleigh-Destillation gegenüber der Pufferwirkung des Wasserreservoirs, was damit nicht nur in einer Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, sondern auch in einer gleichzeitigen Erhöhung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC und damit auch in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des CaCO_3 resultiert (MICKLER ET AL., 2006; DREYBRODT, 2008; DAY & HENDERSON, 2011). Ist $T_{\text{H}_2\text{O}} \ll \tau$, so können hingegen ausreichend

Austauschreaktionen stattfinden, die das ansteigende $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des DIC mithilfe des Wasserreservoirs puffern, wobei das CaCO_3 im Extremfall im isotopischen Gleichgewicht mit dem Wasserreservoir ausfällt (SCHOLZ ET AL., 2009; DEININGER & SCHOLZ, 2019). In den Fällen, in denen eine Zunahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC aufgrund einer zu schnellen CaCO_3 -Präzipitation nicht vollständig gepuffert wird ($\tau \leq T_{\text{H}_2\text{O}}$), zeigen der DIC und das gebildete Calcitmaterial eine geringere Anreicherung an ^{18}O -Isotopen (MICKLER ET AL., 2006; DREYBRODT, 2008).

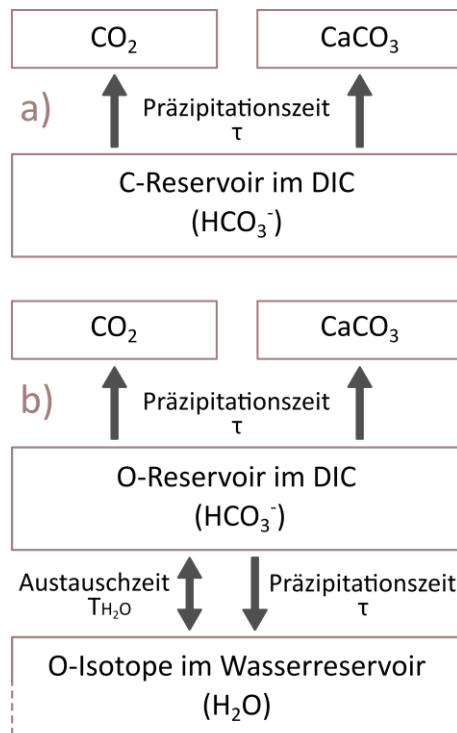


Abbildung 2.7: Da der DIC des Tropfwassers den einzigen C-Speicher darstellt, werden die zwei C-Isotope mit der Präzipitationszeit τ auf das CaCO_3 und CO_2 aufgeteilt und die ^{13}C -Isotope zunehmend im DIC angereichert (Rayleigh-Destillation). Die sechs O-Isotope werden ebenfalls mit der Präzipitationszeit τ auf das CaCO_3 , CO_2 und H_2O verteilt. Gleichzeitig findet aber auch ein Austausch zwischen dem DIC und den O-Isotopen des Wasserreservoirs statt (Austauschzeit $T_{\text{H}_2\text{O}}$), weshalb, je nachdem ob $\tau \ll T_{\text{H}_2\text{O}}$, $T_{\text{H}_2\text{O}} \ll \tau$ oder $\tau \leq T_{\text{H}_2\text{O}}$ gilt, sich unterschiedliche Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des DIC ergeben (in Anlehnung an DREYBRODT, 2008; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

Ist die Annahme $T_{\text{H}_2\text{O}} \ll \tau$ und fällt das präzipitierte Calcitmaterial im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser aus, dann sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des CaCO_3 allein von der Höhlentemperatur und dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfwassers abhängig (HENDY, 1971; KIM & O'NEIL, 1997; MICKLER ET AL., 2004). Zahlreiche experimentelle Studien zur Berechnung des Fraktionierungsfaktors α (bzw. $1000\ln\alpha$) zwischen Wasser und $\text{CaCO}_{3(s)}$ wurden in den letzten Jahrzehnten sowohl für Calcit (z.B. O'NEIL ET AL., 1969; KIM & O'NEIL, 1997) als auch für Aragonit (z.B. KIM ET AL., 2007) durchgeführt. Der am häufigsten in der Literatur zitierte (z.B. FOHLMEISTER ET AL., 2018) und mit Gleichung 2.31 beschriebene Fraktionierungsfaktor ist der von KIM & O'NEIL (1997):

$$1000\ln\alpha_{(\text{Calcit-Wasser})} = 18,03 \cdot (10^3 T^{-1}) - 32,17 \quad (2.31; \text{modifiziert})$$

(KIM & O'NEIL, 1997)

mit $1000\ln\alpha_{(\text{Calcit-Wasser})}$ als Fraktionierung zwischen Calcit und Wasser und T als vorherrschende Temperatur in [K] (KIM & O`NEIL, 1997). Bei dem Übergang $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3$ kommt es bei der Bildung von Aragonit zu einer stärkeren Fraktionierung (FOHLMESTER ET AL., 2018), weshalb Aragonit um 0,7-0,8 ‰ schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweist (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Dieser Unterschied stimmt mit $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen an Stalagmiten ($\approx +0,6-1,4$ ‰, FRISIA ET AL., 2002) überein und konnte erst vor kurzem von FOHLMESTER ET AL. (2018) ($+0,81\pm 0,31$ ‰) erneut bestätigt werden.

In der Literatur werden bezüglich der Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Calcits häufig Werte von $-0,22$ ‰/°C bis $-0,24$ ‰/°C verwendet (MCDERMOTT, 2004; DORALE & LIU, 2009; WACKERBARTH ET AL., 2010). Während also die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags in den mittleren Breiten positiv mit der Temperatur an der Oberfläche korrelieren, ist die Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und der Temperatur bei der Präzipitation von Calcit in der Höhle negativ. Je nachdem also, wie stark sich der Temperatureffekt auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags in dem jeweiligen Untersuchungsgebiet auswirkt, ist die Korrelation zwischen der Temperatur und dem präzipitierten Calcit positiv oder negativ. (DORALE & LIU, 2009; WACKERBARTH ET AL., 2010; FENG ET AL., 2014)

Die Laborexperimente von KIM & O`NEIL (1997) wurden später stärker angezweifelt, da bei ihren Untersuchungen keine weiteren Einflussfaktoren (Wachstumsrate, pH-Wert etc.) miteinbezogen wurden (TREMAINE ET AL., 2011). COPLEN (2007) schlussfolgerte aus seinen Untersuchungen, dass durch den Bezug auf den Faktor von KIM & O`NEIL (1997) die Fraktionierung möglicherweise unterschätzt wird und konnte mit Gleichung 2.32 einen neuen Fraktionierungsfaktor festlegen:

$$1000\ln\alpha_{\text{Calcit-Wasser}} = 17,4 \cdot \left(\frac{1000}{T}\right) - 28,6 \quad (2.32) \quad (\text{COPLEN, 2007})$$

mit T in [K] und einem bevorzugten Temperaturbereich zwischen 13 und 40 °C (COPLEN, 2007).

AUCH TREMAINE ET AL. (2011) formulierten auf Grundlage ihrer Untersuchungen einen neuen Fraktionierungsfaktor (Gleichung 2.33):

$$1000\ln\alpha = 16,1 \cdot (10^3 T^{-1}) - 24,6 \quad (2.33) \quad (\text{TREMAINE ET AL., 2011})$$

mit T in [K] (TREMAINE ET AL., 2011).

Einer der neuesten Fraktionierungsfaktoren (Gleichung 2.34) stammt von DAËRON ET AL. (2019):

$$10^3 \ln(\alpha_{cc/w}^{18}) = 17,57 \cdot 10^3 / T - 29,13 \quad (2.34) \quad (\text{DAËRON ET AL., 2019})$$

mit T in [°C] (DAËRON ET AL., 2019).

2.3.5.5 Gleichgewichts- vs. Ungleichgewichts- vs. kinetische Fraktionierung

MICKLER ET AL. (2004) verglichen ebenfalls analysierte $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale von Speläothemen und Calcitproben mit berechneten $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gleichgewichtswerten. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale wiesen neben

Verhältnissen im isotopischen Gleichgewicht auch an ^{13}C -angereicherte ($\approx 0,8\text{‰}$) und an ^{13}C -verarmte ($\approx -1,1\text{‰}$) Isotopenverhältnisse auf. Die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden mit der ablaufenden Rayleigh-Destillation begründet. Leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte resultierten daraus, dass die Gleichgewichtsfractionierung zwischen dem HCO_3^- und dem CaCO_3 ($\approx 2\text{‰}$ bei 26 °C) infolge einer zu schnellen Präzipitation nicht (vollständig) ablaufen konnte, der auftretende kinetische Prozess eine Fraktionierung $< \approx 2\text{‰}$ zur Folge hatte oder eine Fraktionierung gar nicht stattfand. Bezüglich der O-Isotopie lagen alle $\delta^{18}\text{O}$ -Signale deutlich über ($+0,2\text{--}2,3\text{‰}$) den berechneten Gleichgewichtswerten. Die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wurden mit einer zu schnellen Präzipitation von Calcit und einer unvollständigen Pufferung begründet. Weiterhin konnten die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auch hier mit einer unvollständigen Fraktionierung zwischen HCO_3^- und CaCO_3 erklärt werden, wobei dieser Vorgang im Gegensatz zur C-Isotopie schwerere δ -Werte zur Folge hätte, da das präzipitierte CaCO_3 im Vergleich zum HCO_3^- -Reservoir um $\approx 6\text{‰}$ leichtere δ -Werte aufweist. Während die Rayleigh-Destillation somit eine positive Korrelation zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten bewirkt, resultiert eine unvollständige bzw. kinetische Fraktionierung zwischen HCO_3^- - CaCO_3 in einer negativen Korrelation (siehe Abbildung 2.8). (MICKLER ET AL., 2004)

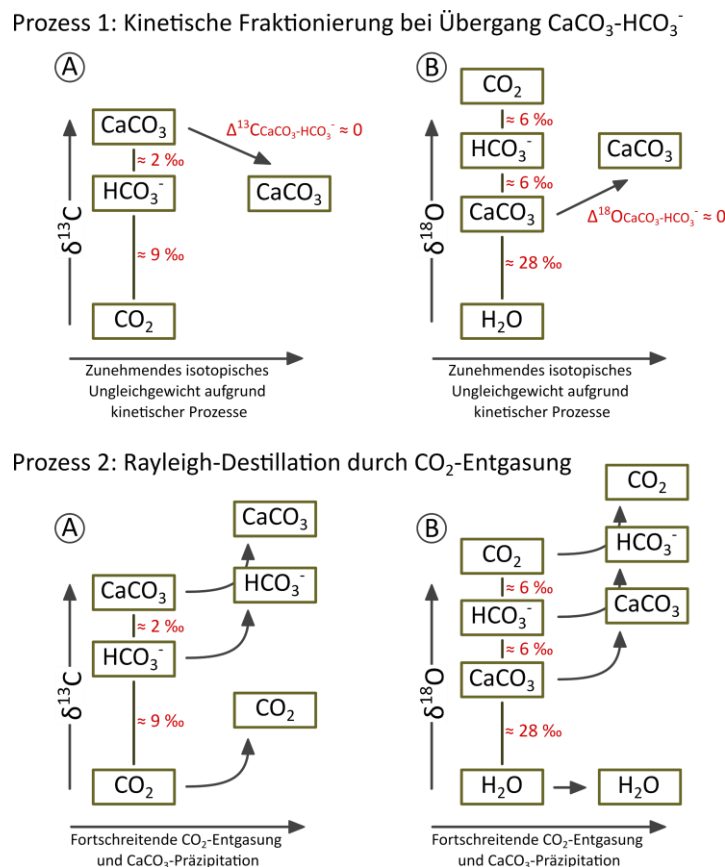


Abbildung 2.8: Auswirkungen vermuteter Ungleichgewichts- und kinetischen Fraktionierungsprozesse auf die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte frischer Calcitproben (in Anlehnung an MICKLER ET AL., 2004; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

MICKLER ET AL. (2006) erweiterten die von MICKLER ET AL. (2004) begonnenen Analysen damit, an drei mit Calcitmaterial belegten Glasplatten den „Hendy-Test“ anzuwenden. Der „Hendy-Test“ besagt, dass

eine Korrelation zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sowohl entlang der Wachstumsachse als auch entlang einer einzelnen Wachstumsschicht eines Stalagmiten ein Anzeichen auf zu schnelle CO_2 -Entgasung und dabei entstehende kinetische Fraktionierungsprozesse wäre. Dementsprechend muss neben der (üblichen) Analyse entlang der Wachstumsachse vor allem auch die isotopische Zusammensetzung entlang einzelner Wachstumsschichten untersucht werden. (HENDY, 1971) Laut MICKLER ET AL. (2006) wurden die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bezüglich der räumlichen (horizontalen) Verteilung auf allen drei Glasplatten nach außen hin immer schwerer und wiesen daher eine starke Korrelation entlang der Linie $\delta^{13}\text{C} = 3,9 \cdot \delta^{18}\text{O} + 4,2$ auf. Die vertikale Beprobung ergab eine noch stärkere Korrelation entlang der Linie $\delta^{13}\text{C} = 3,8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,9$. (MICKLER ET AL., 2006)

Um einen Bezug zwischen dem Verlauf der Regressionsgeraden und der Stärke der auftretenden Rayleigh-Destillation herzustellen, definierten MICKLER ET AL. (2006) zwei theoretische Endglieder in Form von Linien (A und B) in einem $\delta^{13}\text{C}$ - vs. $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm, welches in Abbildung 2.9 ersichtlich ist. Dafür berechneten sie wie die Regressionsgeraden (bei 26°C) verlaufen würden, wenn die Szenarios $\tau \ll T_{\text{H}_2\text{O}}$ und $T_{\text{H}_2\text{O}} \ll \tau$ eintreten und (A) infolge einer CO_2 -Entgasung und Calcit-Präzipitation zwar die C-Isotopie von der Rayleigh-Destillation betroffen wäre, das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal aber vollständig gepuffert wird (vertikale Regressionsgerade bzw. Steigung = ∞ ; $T_{\text{H}_2\text{O}} \ll \tau$), oder (B) keinerlei Austauschfunktion zwischen dem DIC und Wasserreservoir und damit auch keine Pufferwirkung bestehen würde und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC ebenfalls ausschließlich von der Rayleigh-Destillation betroffen wären (Geradensteigung = 0,52; $\tau \ll T_{\text{H}_2\text{O}}$). Bei einer Anordnung der Probenpunkte dazwischen wurden (C) die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC durch die Rayleigh-Destillation beeinflusst, eine Pufferung fand jedoch nicht vollständig statt (Geradensteigung zwischen ∞ und 0,52; $\tau \leq T_{\text{H}_2\text{O}}$). (MICKLER ET AL., 2006)

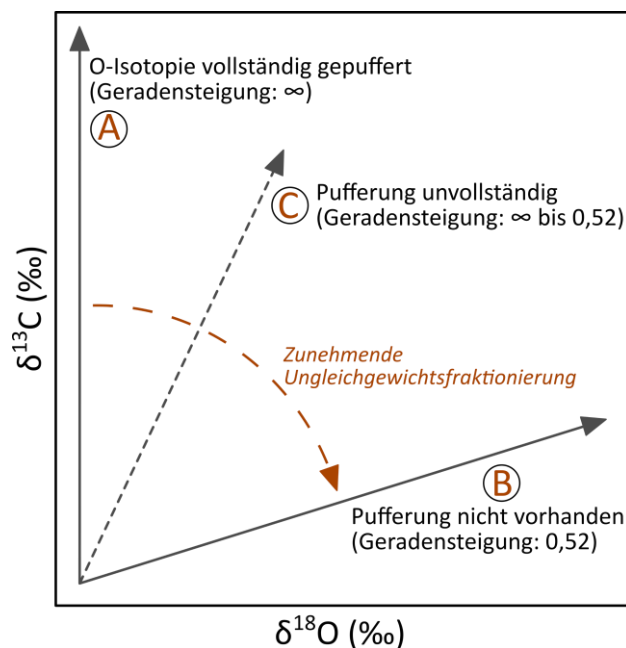


Abbildung 2.9: Unterschiedliche Verläufe von Regressionsgeraden je nach Auswirkung der Rayleigh-Destillation auf die C- und O-Isotopie (in Anlehnung an MICKLER ET AL., 2006; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

HENDY (1971) ging ursprünglich davon aus, dass im Falle von (1) nach außen hin zunehmenden $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, (2) einer positiven Korrelation zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ entlang der Wachstumsschicht und (3) einem ähnlichen Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale entlang der Wachstumsachse, die in den C- und O-Isotopen gespeicherten Klimasignale durch kinetische Prozesse verfälscht wurden. MICKLER ET AL. (2004) und (2006) konnten hingegen zeigen, dass bei zu schneller CO_2 -Entgasung und zu schneller Calcit-Präzipitation sowohl die C- als auch die O-Isotopie von der Rayleigh-Destillation betroffen sind. Mit dieser Erkenntnis überprüften MICKLER ET AL. (2006) daraufhin bereits veröffentlichte Isotopenstudien und fanden heraus, dass bei 128 untersuchten Stalagmiten bei einer knappen Mehrheit (55 %) eine positive Korrelation zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auftrat. MICKLER ET AL. (2006) konnten damit zeigen, dass die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zum Großteil durch Rayleigh-Destillation beeinflusst und damit im isotopischen Ungleichgewicht mit dem DIC ($\delta^{13}\text{C}$) und dem Tropfwasser ($\delta^{18}\text{O}$) ausgefallen sein müssen, betonten aber gleichzeitig, dass die in den C- und O-Isotopen gespeicherten Klimaveränderungen dennoch reproduziert werden können, sollten die Ursachen für die auftretende Ungleichgewichtsfractionierung weitestgehend verstanden werden.

2.3.5.6 Durchführung und Erkenntnisse theoretischer Modellierungen

Modellierungen konnten in der Vergangenheit vor allem Erkenntnisse darüber liefern, wie schnell beispielsweise die Präzipitationszeit τ und die Austauschzeit $T_{\text{H}_2\text{O}}$ unter natürlichen Bedingungen theoretisch ablaufen würden (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011) und wie sich Variationen verschiedener Parameter des Tropfwassers und der Höhlenatmosphäre auf die Signalübertragung zwischen Tropfwasser und Calcit auswirken könnten (MÜHLINGHAUS ET AL., 2007, 2009; DEININGER & SCHOLZ, 2019). Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass alle bis dato veröffentlichten Modellierungsansätze die erste, durch Diffusion gesteuerte CO_2 -Entgasung nicht miteinbeziehen und lediglich die isotopische Entwicklung des DIC bei der Präzipitation von Calcit (und der gleichzeitigen Entgasung von CO_2) berücksichtigen (FRISIA ET AL., 2011; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Fast alle bis zum Jahr 2009 veröffentlichten Modellierungsansätze nahmen in Bezug auf $T_{\text{H}_2\text{O}}$ eine von HENDY (1971) vorgeschlagene Zeitspanne von 500-1.000 s (bei 10-20 °C und pH 8) als Basis an (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die von BECK (2004) & BECK ET AL. (2005) ermittelten Werte zeigen jedoch, dass die Austauschzeit deutlich länger ist und je nach Temperatur vielmehr Werte von 125.700 s (0 °C) bis 6.200 s (25 °C) annehmen kann (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011). Die Präzipitationszeit τ (bei einem Wasserfilm mit einer Dicke von 0,01 cm) fällt nach DREYBRODT & SCHOLZ (2011) mit 230 s (bei 25 °C) bzw. 2.000 s (bei 0 °C) hingegen deutlich kürzer aus. Da $T_{\text{H}_2\text{O}}$ (bei den in Höhlen vorherrschenden Temperaturen) damit rund 20 mal länger ist als τ , kann der Austausch der O-Isotope zwischen dem DIC und dem Wasserreservoir häufig vernachlässigt werden (DREYBRODT & DEININGER, 2014).

Wie bereits durch die Studien von MICKLER ET AL. (2004) & (2006) angedeutet, vermuten WONG & BREECKER (2015) daher, dass viele (und/oder möglicherweise sogar alle) Speläotheme nicht im isotopischen Gleichgewicht mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfwassers gebildet werden. Mithilfe der neuen Zeiträume für $T_{\text{H}_2\text{O}}$ konnten DREYBRODT & SCHOLZ (2011) außerdem zeigen, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des DIC bzw. des präzipitierten Calcits nur dann die isotopischen Signale des Niederschlages bzw. des Bodenwassers widerspiegeln, wenn sich das Karstwasser während bzw. nach der Auflösung des karbonatischen Grundgesteins noch über eine Zeitdauer von $4 \cdot T_{\text{H}_2\text{O}}$ im Karstkörper aufhält. Die Zeitspanne, bis sich also ein isotopisches Gleichgewicht zwischen dem DIC und dem H_2O -Reservoir im Karstkörper (wieder) eingestellt hat, beläuft sich somit auf ca. 6 Tage (bei 0 °C), ca. 1,6 Tage (bei 10 °C) oder lediglich auf ca. 7 Stunden (bei 25 °C) (DREYBRODT & SCHOLZ, 2011).

Mit dem auf dem Rayleigh-Ansatz von SCHOLZ ET AL. (2009) basierenden ISOLUTION-Modell (ISOTOPE-evOLUTION-Modell) untersuchten DEININGER & SCHOLZ (2019) erst in jüngster Vergangenheit die Einflüsse von Temperatur, Tropfrate und dem PCO_2 von Tropfwasser und Höhlenatmosphäre auf die isotopische Zusammensetzung präzipitierter Calcitproben. Ihren Berechnungen legten sie eine Höhlentemperatur von 10 °C, zwei Tropfstellen mit stark voneinander abweichenden Tropfintervallen (Tropfstelle 1: 100 s, Tropfstelle 2: 1500 s), ein $\text{PCO}_2(\text{Tropfwasser})$ von 5000 ppmv und ein $\text{PCO}_2(\text{Höhlenatmosphäre})$ von 1000 ppmv zugrunde, wobei über die gesamte Zeit die rel. Feuchtigkeit bei 100 %, die Windgeschwindigkeit bei 0 m/s und der Mischungskoeffizient ϕ bei $1 - \phi$ ist als Mischung zwischen nur „altem“ Wasser auf dem Tropfstein (0) und nur „frischem“ Wasser durch neue Tropfen (1) und damit als $0 \leq \phi \leq 1$ definiert (MÜHLINGHAUS ET AL., 2007) – lag (DEININGER & SCHOLZ, 2019). In Abbildung 2.10 sind die modellierten Reaktionen der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte präzipitierter Calcitproben zusammengefasst, welche sich je nach Änderungsrichtung der Parameter ergeben.

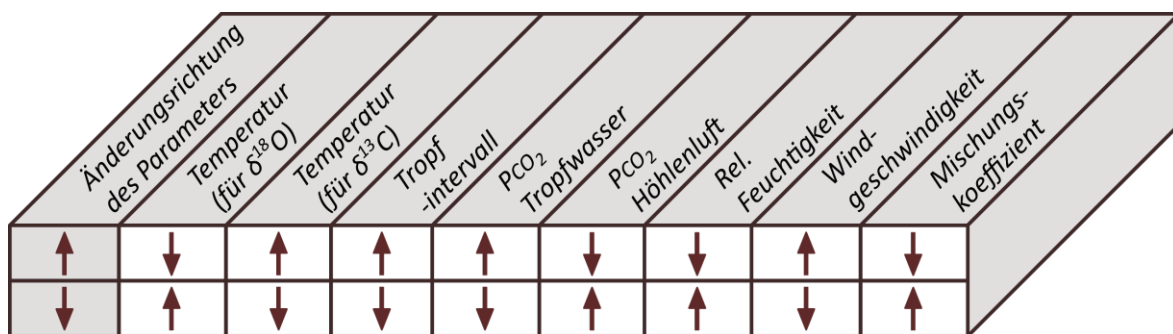


Abbildung 2.10: Übersicht über die Reaktion der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte präzipitierter Calcitproben in Abhängigkeit von den aufgelisteten Parameter des Tropfwassers und der Höhlenatmosphäre. Pfeile nach oben verdeutlichen eine Reaktion hin zu isotopisch schwereren und Pfeile nach unten eine Reaktion hin zu isotopisch leichteren δ -Werten (in Anlehnung an DEININGER & SCHOLZ, 2019; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).

Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12 geben nochmals eine Übersicht über alle in den Kapiteln 2.3.1 bis 2.3.5 angesprochenen Aspekte.

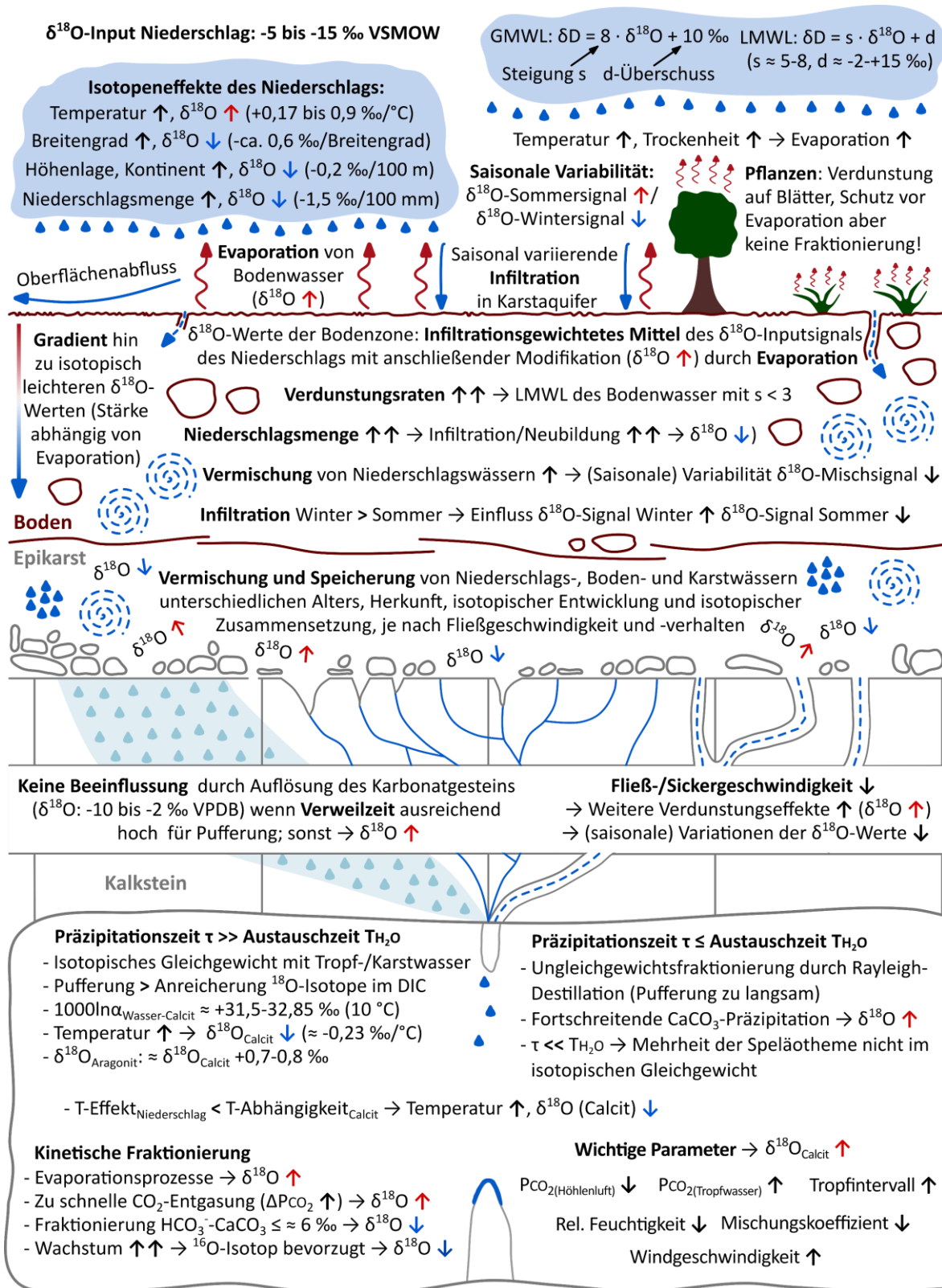


Abbildung 2.11: Übersicht über (1) die Entstehung des $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopensignals des Niederschlag und den Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und δD , (2) die Verdunstungs- und Vermischungsprozesse in der Bodenzone und im Epikarst sowie (3) die in der Höhle auftretenden Gleichgewichts-, Ungleichgewichts- und kinetischen Fraktionierungsprozesse, die dafür verantwortlichen Parameter des Tropfwassers/der Höhlenatmosphäre und die Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopensignals des präzipitierten Calcitmaterials (vereinzelt in Anlehnung an FAIRCHILD ET AL., 2006A, Originalabbildung aus TOOTH, 2000; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

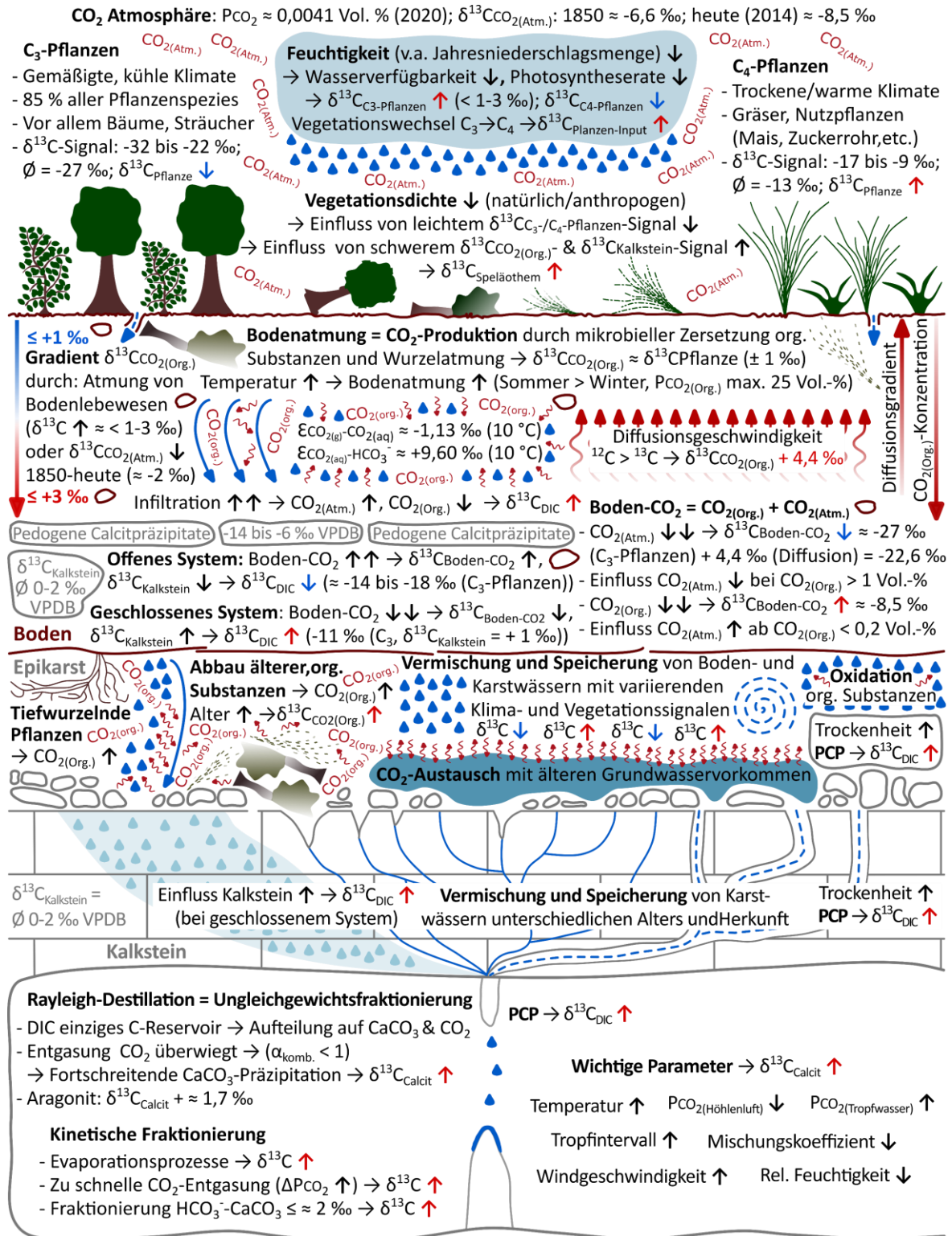


Abbildung 2.12: Übersicht über (1) die jeweiligen C-Reservoirs an der Erdoberfläche (und unter der Erde) und den Einfluss des Klimas auf die Verbreitung der jeweiligen Pflanzenspezies, die Vegetationsdichte und den Anteil des atmosphärischen CO₂ am isotopischen Signal, (2) die (klimatisch induzierten) Prozesse in der Bodenzone sowie der Unterscheidung zwischen offenen und geschlossenen Systemen, (3) die zusätzlichen CO₂-Quellen im Epikarst und die Veränderungen des isotopischen Signals auf dem Weg zur Höhle sowie (4) die in der Höhle ablaufenden Fraktionierungs- und Austauschprozesse und die weitere Modifikation des δ¹³C-Signals vor/während der Speicherung im Speläothem (vereinzelt in Anlehnung an FAIRCHILD ET AL., 2006A, Originalabbildung aus TOOTH, 2000; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

2.4 Möglichkeiten der Altersbestimmung und die Erstellung von Altersmodellen

2.4.1 Grundlagen der Geochemie radioaktiver Isotope

Ist der Unterschied zwischen der Anzahl an Neutronen und Protonen in einem Zellkern eines Nuklids zu groß, so kommt es früher oder später zu einem Zerfall und zu einer Bildung eines stabileren Zellkerns bzw. Nuklids (MOOK, 2006). Das instabile Ausgangsnuklid wird dabei Mutternuklid bzw. Mutterisotop und das durch den radioaktiven Zerfall gebildete stabilere Nuklid Tochternuklid bzw. Tochterisotop genannt (MOOK, 2006; MARKL, 2008). Das Tochternuklid ist dabei entweder stabil oder kann selbst wieder weiter zerfallen. Dadurch können sogenannte Zerfallsketten oder -reihen mit unterschiedlich vielen Zwischengliedern entstehen, die erst dann enden, wenn das stabile Endnuklid einer jeden Kette erreicht wurde. Die radioaktiven Zwischenglieder oder stabilen Endglieder solcher Zerfallsreihen werden radiogene Isotope genannt. (MARKL, 2008)

Zerfällt ein instabiles Mutternuklid in sein stabileres Tochternuklid, wird überschüssige Bindungsenergie in Form von Bewegungsenergie ausgesandter Teilchen (α - oder β -Teilchen) emittiert (MOOK, 2006; BOURDON, 2016; SALTERS, 2016). Da sich das Tochterisotop kurz nach dem Zerfall meist in einem angeregten Zustand befindet, emittiert es, um einen energetisch stabileren Zustand zu erreichen, außerdem kürzeste Zeit später eine hochenergetische elektromagnetische Strahlung mit extrem kurzer Wellenlänge, die Gammastrahlung (γ -Strahlung). Die am häufigsten auftretende Zerfallsart ist der β -Zerfall, bei dem durch die Umwandlung eines Neutrons in ein Proton im Zellkern ein Elektron (oder β -Teilchen) emittiert wird und das Tochternuklid im Vergleich zum Mutternuklid die gleiche Massenzahl A und eine um +1 höhere Atomzahl Z besitzt. Tritt ein β -Zerfall auf, wird im Zellkern ein Proton in ein Neutron umgewandelt und ein Positron emittiert, wodurch die Massenzahl A des Tochterisotops ebenfalls gleich bleibt und die Atomzahl Z sich um -1 verringert. (MOOK, 2006) Im Falle des α -Zerfall wird ein Helium-Kern (${}^4\text{He}$ -Kern, α -Teilchen) emittiert – die Folgen sind eine um -4 geringere Massenzahl A und eine um -2 geringere Atomzahl Z des Tochternuklids (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008) sowie die Emission einer energetisch relativ starken γ -Strahlung (MOOK, 2006). Das α -Teilchen verlässt das Mutternuklid mit hoher Geschwindigkeit, wodurch das dabei entstehende Tochternuklid einen Rückstoß erfährt (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008; SALTERS, 2016). Ist die dabei auftretende Rückstoß-Energie größer als molekulare Bindungsenergien (MOOK, 2006), wird die Position des Tochternuklids (relativ zur Position des Mutterisotops) etwas verschoben und das Kristallgitter des Minerals entlang der Flugbahn des α -Teilchens beschädigt (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008).

Die Aktivität oder Radioaktivität A einer Menge an radioaktiven Nukliden ist definiert als die Anzahl an Zerfällen pro Zeiteinheit (MOOK, 2006; SCHOLZ & HOFFMANN, 2008), was Gleichung 2.35 beschreibt:

$$A = \frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (2.35) \quad (\text{SCHOLZ \& HOFFMANN, 2008})$$

mit N als Menge/Anzahl der Isotope und λ als Zerfallskonstante (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008), die für den Zerfall jedes radioaktiven Nuklids spezifisch ist (MOOK, 2006). Unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen und durch Integration von Gleichung 2.35 gibt Gleichung 2.36 die Anzahl N der zum Zeitpunkt t noch nicht zerfallenen Atomkerne an und beschreibt damit den exponentiellen radioaktiven Zerfall eines instabilen Nuklids (MOOK, 2006; BOURDON, 2016):

$$N = N^0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.36) \quad (\text{MOOK, 2006})$$

mit λ als Zerfallskonstante, wobei N und N^0 laut MOOK (2006) auch durch A bzw. A^0 ersetzt und der Zerfall damit nicht als Anzahl der Nuklide, sondern als Radioaktivität A ausgedrückt werden könnte.

Anstatt der Zerfallskonstante λ kann auch die Halbwertszeit $T_{1/2}$ verwendet werden. $T_{1/2}$ wird dabei als der Zeitraum definiert, in dem die Hälfte der radioaktiven Atomkerne/Nuklide zerfallen bzw. die Hälfte der Radioaktivität A verschwunden ist. Da in Gleichung 2.36 die Zeit t mit $t = -(1/\lambda) \cdot \ln(N/N^0)$ bzw. $t = -(1/\lambda) \cdot \ln(A/A^0)$ definiert ist, gilt nach Gleichung 2.37 für die Halbwertszeit: (MOOK, 2006)

$$T_{1/2} = (-1/\lambda) \cdot \ln(1/2) \quad (2.37) \quad (\text{MOOK, 2006}).$$

Radioaktive Nuklide können somit auch ohne Interaktion mit Nachbarsystemen immer wieder neu gebildet werden oder zerfallen. Da die Halbwertszeiten radioaktiver Isotope in der Regel bekannt sind und dadurch das Verhältnis zweier Isotope direkt mit der verstrichenen Zeit in Zusammenhang gebracht werden kann, macht man sich bei der radiometrischen Altersdatierung dieses sich ständig ändernde Verhältnis zu Nutze. Die Aktivität von radioaktiven Nukliden wird dabei in der Regel durch Klammern (z.B. (^{238}U)) ausgedrückt und das Verhältnis zweier radioaktiver Isotope (X und Y) üblicherweise als Aktivitätsverhältnis $((X/Y)_A)$ angegeben. (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008)

2.4.2 Verwendung der Uran-Zerfallsreihen für die Altersbestimmung von Speläothemen mittels $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode

2.4.2.1 ^{238}U -, ^{235}U - und ^{232}Th -Zerfallsreihen, Halbwertszeiten und Häufigkeiten der Nuklide

Die radioaktiven Zerfälle der Mutternuklide Uran 238 (^{238}U), Uran 235 (^{235}U) und Thorium 232 (^{232}Th) stellen den Beginn dreier natürlich auftretender Zerfallsreihen dar, die jeweils in einem Bleisotop (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb) als stabiles Nuklid enden (FAIRCHILD & BAKER, 2012; SALTERS, 2016) und in Abbildung 2.13 graphisch dargestellt sind. Die Halbwertszeiten sind dabei deutlich länger als die ihrer jeweiligen Tochternuklide (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Ohnehin sind als Zwischenprodukte aller drei Zerfallsreihen lediglich die vier radiogenen Isotope Uran 234 (^{234}U), Thorium 230 (^{230}Th), Radium 226 (^{226}Ra) und Protactinium 231 (^{231}Pa) langlebig genug, um für die zeitliche Einordnung geologischer Prozesse relevant zu sein (FORD & WILLIAMS, 2007). Drei dieser Zwischenprodukte (^{234}U , ^{230}Th und ^{226}Ra)

treten in der ^{238}U -Zerfallsreihe auf, weshalb besonders die ^{238}U -Zerfallsreihe für die Datierung natürlicher Systeme entscheidend ist (SCHWARCZ, 1989; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die Halbwertszeiten der übrigen Zwischennuklide liegen zwischen Minuten und < 22 Jahren (HELLSTROM & PICKERING, 2015).

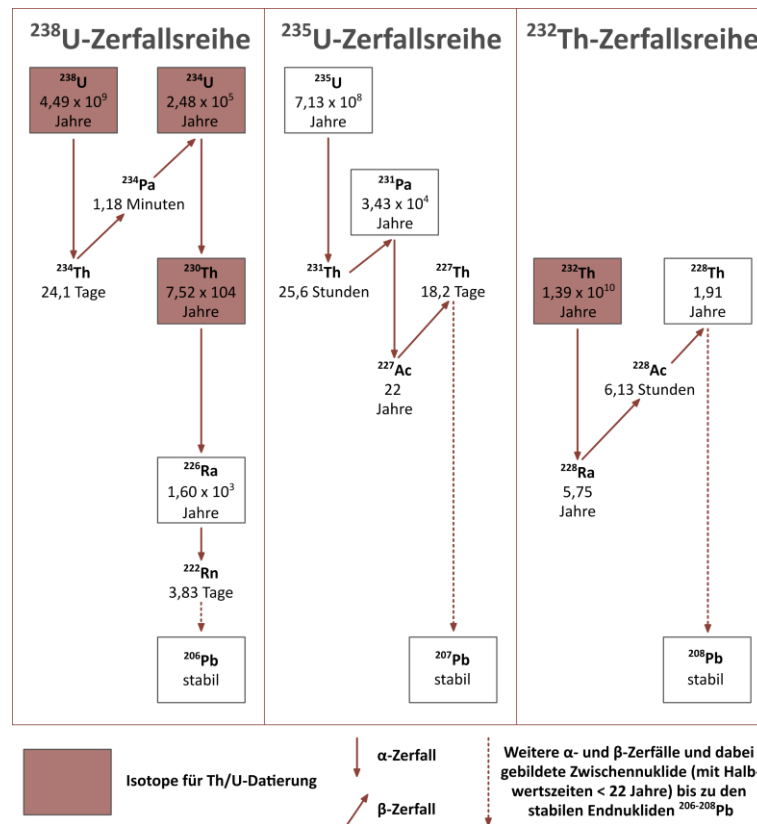


Abbildung 2.13: Übersicht über den Verlauf der drei hier wichtigen Zerfallsreihen der Mutternuklide ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th . α-Zerfälle sind mit vertikalen, β-Zerfälle mit schrägen Pfeilen markiert, wobei hier nur die wichtigsten Zerfälle und die übrigen α- und β-Zerfälle als gestrichelte Linien gekennzeichnet sind. Die für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode relevanten radioaktiven Nuklide sind farblich markiert (in Anlehnung an HELLSTROM & PICKERING, 2015; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

Die sehr lange Halbwertszeit von ^{238}U ist der Grund dafür, dass die natürliche Häufigkeit dieses Isotops mit 99,2745 % das natürliche Vorkommen der Isotope ^{235}U (0,7200 %) und ^{234}U (0,0055 %) deutlich übersteigt (SALTERS, 2016). Das gleiche gilt für ^{232}Th , welches mit ≈ 100 % das Th-Isotop mit dem häufigsten natürlichen Auftreten repräsentiert (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Von den drei relevanten Zwischenprodukten der ^{238}U -Zerfallsreihe spielt ^{226}Ra keine Rolle, weshalb für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsmethode die Aktivitäten der Nuklide ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th entscheidend sind (SCHWARCZ, 1989; FAIRCHILD & BAKER, 2012) und die Datierung somit beispielsweise auch als ^{230}Th - ^{234}U - ^{238}U - (RICHARDS & DORALE, 2003) oder einfach nur als U-Th-Methode (SPÖTL & BOCH, 2012) bezeichnet wird. ^{232}Th ist zwar nicht Teil der ^{238}U -Zerfallsreihe, besitzt aber, wie später noch gezeigt, dennoch eine entscheidende Funktion bei der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung (RICHARDS & DORALE, 2003; HELLSTROM & PICKERING, 2015).

Bleiben das Mutternuklid ^{238}U und die Tochternuklide in einem geschlossenen natürlichen System über mehrere Millionen Jahre unberührt, bildet sich zwischen den Radioaktivitäten bzw. Mengen der Nuklide ein sogenanntes säkulares (radioaktives) Gleichgewicht aus (SCHWARCZ, 1989; CHENG ET AL.,

2000). Ist dieser Gleichgewichtszustand erreicht, dann (1) zerfallen die kurzlebigen Tochterisotope nur so schnell wie sie gebildet werden (HELLSTROM & PICKERING, 2015), (2) wird die Häufigkeit der Tochterisotope somit allein durch deren Halbwertszeit kontrolliert (BOURDON, 2016) und (3) besitzen alle Nuklide in der Zerfallskette die gleiche Aktivität (CHENG ET AL., 2000). Dieses säkulare Gleichgewicht kann jedoch durch verschiedene natürliche, chemische und physikalische Prozesse oder atomare Eigenschaften der jeweiligen Isotope gestört werden (BOURDON, 2016). Ein Ungleichgewicht in der ^{238}U -Zerfallsreihe wird zum einen durch eine Fraktionierung zwischen den Elementen U und Th und zum anderen durch eine (physikalische) Isotopenfraktionierung zwischen ^{238}U und ^{234}U verursacht (RICHARDS & DORALE, 2003; MARKL, 2008; SCHOLZ & HOFFMANN, 2008).

2.4.2.2 Elementfraktionierung zwischen U und Th

Die Elementfraktionierung zwischen U und Th resultiert aus den unterschiedlichen chemischen Eigenschaften der beiden Elemente (SPÖTL & BOCH, 2012). In der Natur tritt U hauptsächlich als vierwertige (U^{4+}) und sechswertige (U^{6+}) Oxidationsstufe auf (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Während in den Gesteinen der Erdkruste (im reduzierenden Milieu) vor allem das unlösliche bzw. schwer lösliche U^{4+} dominiert (SALTERS, 2016), wird bei der Verwitterung der Minerale U^{4+} zu U^{6+} oxidiert (SCHWARCZ, 1989), weshalb U an der Erdoberfläche (im oxidierenden Milieu) vor allem als sechswertige Spezies auftritt (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). U^{6+} liegt entweder als einzelne, leicht lösliche Uranyl-Ionen (UO_2^{2+}) (SALTERS, 2016) oder in Kombination mit löslichen Uranyl-Komplexen (vor allem Uranyl-Karbonatkomplexe) vor (SCHWARCZ, 1989; RICHARDS & DORALE, 2003), wodurch U bei Verwitterungsprozessen schnell abtransportiert und in der Hydrosphäre als sehr mobile Phase beschrieben wird (SPÖTL & BOCH, 2012). Weiterhin erfährt U eine starke Adsorption durch org. und anorg. Kolloide, was die Mobilität zusätzlich erhöht. Die U-Konzentration in meteorischen Wässern hängt somit von der U-Konzentration und Löslichkeit der Mineralphasen im beteiligten Wirtsgestein, der Stärke der WRI und der Anwesenheit von Komplexbildnern ab. (RICHARDS & DORALE, 2003)

Im Gegensatz zu U liegt Th in der Natur vor allem als vierwertige Oxidationsstufe (Th^{4+}) vor (RICHARDS & DORALE, 2003; SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Th^{4+} ist sehr viel weniger löslich als U^{6+} (SCHWARCZ, 1989), wird dadurch leicht hydrolysiert und entweder ausgefällt (RICHARDS & DORALE, 2003), unter natürlichen Bedingungen noch im Mineralverbund (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008) oder durch die Adsorption an Partikel wie Tonminerale oder in Form von org. (Huminstoffe) und anorg. Kolloiden transportiert (FORD & WILLIAMS, 2007; SPÖTL & BOCH, 2012). Während also die U-Konzentration in Gesteinen der kontinentalen Kruste zwischen 0,1 und 6 $\mu\text{g/g}$ (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008), die Th-Konzentration bei 8,5 $\mu\text{g/g}$ (RICHARDS & DORALE, 2003) und damit das Th/U-Verhältnis bei ca. 3,5 liegt (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008), existiert in der Hydrosphäre zwar gelöstes U, jedoch im Wesentlichen kein gelöstes Th (BOURDON, 2016) und damit ein deutlich kleineres Th/U-Verhältnis (RICHARDS & DORALE, 2003). Kommt

es nun zur Auflösung des Karbonatgesteins, wird U freigesetzt und über das Karst- und Tropfwasser zum Speläothem transportiert (FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Im Gegensatz dazu ist Th im Tropfwasser weitgehend abwesend (RICHARDS & DORALE, 2003). Während also U bevorzugt im Speläothem eingebaut wird, ist die Th-Konzentration im Speläothem vernachlässigbar klein (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Sobald die U-Atome im Calcit eingebaut sind, beginnt der radioaktive Zerfall von ^{238}U zu ^{234}U und weiter zu ^{230}Th (SPÖTL & BOCH, 2012). Da kein ^{230}Th bei der Bildung des Stalagmiten eingebaut wurde, ist die Aktivität von ^{230}Th zu Beginn des Zerfallsprozesses ≈ 0 (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008) und folglich $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})_A \approx 0$ (BOURDON, 2016). Während sich also ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th im karbonatischen Grundgestein im säkularen Gleichgewicht befinden (RICHARDS & DORALE, 2003), liegt im Tropfstein zu Beginn ein Ungleichgewicht vor (MARKL, 2008). Dieses Ungleichgewicht wird durch den Zerfall von ^{238}U und ^{234}U nach und nach und so lange ausgeglichen, bis das säkulare Gleichgewicht erreicht ist (MARKL, 2008; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Geht man also davon aus, dass der Speläothem nach seiner Bildung ein geschlossenes System darstellt und sowohl U als auch Th dem System von außen – beispielsweise durch Wiederauflösung und Remobilisierung – weder entzogen noch dazugefügt werden, entsteht das ^{230}Th im Stalagmiten allein durch den Zerfall von ^{234}U . Die Zeitspanne, die benötigt wird um das säkulare Gleichgewicht wieder herzustellen, beträgt in etwa die siebenfache Halbwertszeit von ^{230}Th und damit ≈ 500.000 Jahre. (SPÖTL & BOCH, 2012). Ist das säkulare Gleichgewicht im Tropfstein erreicht, ist der zeitliche Anwendungsbereich der Datierungsmethode überschritten (HELLSTROM & PICKERING, 2015). Geht man also davon aus, dass $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ bei der Bildung des Speläothems unbeeinflusst geblieben ist, kann die Entwicklung des $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$ zurück zum säkularen Gleichgewicht ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A = 1$) als Funktion der Zeit t mit Gleichung 2.38 ausgedrückt werden (RICHARDS & DORALE, 2003):

$$\left(\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right)_A = 1 - e^{-\lambda_{230}t} \quad (2.38; \text{modifiziert}) \quad (\text{RICHARDS \& DORALE, 2003})$$

mit λ_{230} als Zerfallskonstante von ^{230}Th (RICHARDS & DORALE, 2003).

2.4.2.3 Isotopenfraktionierung zwischen ^{238}U und ^{234}U

Während man davon ausgehen kann, dass sich ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th im karbonatischen Grundgestein im säkularen Gleichgewicht befinden, und daher $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A = 1$ als Voraussetzung für Gleichung 2.38 erfüllt sein sollte, kommt die zweite Fraktionierung, die ein Ungleichgewicht in der ^{238}U -Zerfallsreihe verursacht, zum Tragen: Die (physikalische) Isotopenfraktionierung zwischen ^{238}U und ^{234}U (RICHARDS & DORALE, 2003), welche auf den bereits beschriebenen Rückstoß-Effekt zurückgeführt werden kann (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Wie in Abbildung 2.13 zu sehen ist, zerfällt ^{238}U durch die Abgabe eines α -Teilchens zu ^{234}Th und ^{234}Th über ^{234}Pa und die Abgabe von zwei β -Teilchen weiter zu ^{234}U . Die Halbwertszeiten der Zwischennuklide sind dabei mit 24,1 Tagen (^{234}Th) und 1,18 Minuten (^{234}Pa) sehr kurz. (HELLSTROM & PICKERING, 2015) Befindet sich ^{238}U während des α -Zerfalls am Rande eines

Mineralkorns, kann ^{234}Th aufgrund des Rückstoß-Effekts direkt aus dem Mineralverbund entfernt werden (RICHARDS & DORALE, 2003; BOURDON, 2016). Wird ^{234}Th nicht direkt freigesetzt, befindet sich ^{234}Th danach zumindest an einer leicht versetzten, energetisch weniger stabilen Position im Kristallgitter (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Aufgrund der vernachlässigbar kleinen $T_{1/2}$ der Zwischenprodukte, nimmt anschließend auch ^{234}U die exakt gleiche, energetisch ungünstigere Position im Kristallgitter ein (BOURDON, 2016). Damit kann das Nuklid bei auftretenden WRI leichter aus dem Mineralverbund herausgelöst werden (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Zusätzlich kann ^{234}U außerdem auch von der unlöslichen vierwertigen Oxidationsstufe ($^{234}\text{U}^{4+}$) zur löslichen $^{234}\text{U}^{6+}$ -Form auf-oxidiert werden, was die Freisetzung weiter erhöht. Während also im karbonatischen Grundgestein ein säkulares Gleichgewicht vorliegt, wird dieses Gleichgewicht bei auftretenden WRI infolge der bevorzugten Freisetzung von ^{234}U gestört. Dieses Ungleichgewicht ($(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A \neq 1$) im Karst- und Tropfwasser wird so auch zum Speläothem übertragen. (RICHARDS & DORALE, 2003) Voraussetzung ist jedoch, dass das karbonatische Grundgestein nicht bereits an ^{234}U verarmt ist. $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ in der Hydrosphäre ist aufgrund des Rückstoß-Effektes üblicherweise > 1 . (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008)

Das $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ im Tropfwasser ist dabei abhängig vom Alter des karbonatischen Grundgesteins und von der zeitlichen Dauer der WRI: Eine lang anhaltende WRI sollte in hohen $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ -Werten im Tropfwasser und eine kürzere WRI in Werten nahe des säkularen Gleichgewichts des Wirtsgesteins resultieren. In Anbetracht der Komplexität eines Karstaquifers ist eine Vorhersage für $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ im Tropfwasser sowohl räumlich als auch zeitlich jedoch nur schwer möglich. (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008) Dadurch, dass $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U}) = 1$ nicht als vorausgesetzt betrachtet werden kann, muss für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsmethode zusätzlich zu $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$ folglich auch noch $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ analytisch bestimmt und zu Gleichung 2.38 ein zweiter Term hinzugefügt werden (RICHARDS & DORALE, 2003; HELLSTROM & PICKERING, 2015). Die daraus resultierende Gleichung 2.39 stellt somit die allgemeingültige mathematische Gleichung für die Entwicklung von $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$ in Abhängigkeit von der Zeit t dar (RICHARDS & DORALE, 2003; SCHOLZ & HOFFMANN, 2008; BOURDON, 2016):

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

(2.39) (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008)

mit $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ und $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ als gemessene Aktivitätsverhältnisse und λ_{234} und λ_{230} als Zerfallskonstanten der Nuklide ^{234}U und ^{230}Th (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008).

2.4.2.4 Wiederauflösung des Calcitmaterials und Verunreinigungen durch detritisches Th

Gleichung 2.39 ist wie bereits erwähnt jedoch nur dann gültig, wenn (1) Th zu Beginn nicht im Tropfstein enthalten ist und damit für die Anfangsbedingungen $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A \approx 0$ gilt (RICHARDS & DORALE, 2003; FORD & WILLIAMS, 2007) und (2) der Tropfstein als geschlossenes System fungiert und ^{238}U , ^{234}U

und ^{230}Th während des Zerfallsprozesses von außen weder zu- noch abgeführt werden (SPÖTL & BOCH, 2012). Die anfänglichen Werte für $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$ oder $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ werden häufig auch als Initialverhältnisse bezeichnet (MARKL, 2008). Kriterium 2 ist nur schwer abschätzbar, da keine Werte für das Initialverhältnis von $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ im Speläothem existieren (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Aufgrund der schützenden Höhlenumgebung sind Speläotheme – im Gegensatz zu marinen Karbonaten – meteorischen Wässern deutlich weniger stark ausgesetzt, weshalb nachträgliche Veränderungen häufig ausgeschlossen werden können (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Stalagmiten können aber zum Teil rekristallisiert sein oder Auflösungserscheinungen aufweisen (FORD & WILLIAMS, 2007), wodurch diese nicht mehr als geschlossene Systeme behandelt werden dürfen (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008).

Während Kriterium 1 für die Mehrheit der Stalagmiten aufgrund der Unlöslichkeit von Th in natürlichen Wässern als erfüllt betrachtet werden kann (RICHARDS & DORALE, 2003; SCHOLZ & HOFFMANN, 2008), kann es unter bestimmten Umständen zu einer Verunreinigung des Calcitmaterials durch detritisches Th kommen (FORD & WILLIAMS, 2007; HELLSTROM & PICKERING, 2015). Detritisches Th kann in Form von Partikeln wie beispielsweise Tonmineralen und Aluminosilikaten oder adsorbiert an Kolloiden zum Tropfstein transportiert werden (RICHARDS & DORALE, 2003; FORD & WILLIAMS, 2007; SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Durch die Einlagerung der Partikel in die Calcitstruktur wird neben ^{230}Th auch immer eine größere Menge an ^{232}Th im Stalagmiten gespeichert (FORD & WILLIAMS, 2007). Für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsmethode wird daher standardmäßig auch die ^{232}Th -Konzentration einer Calcitprobe analysiert (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Da das ^{232}Th nicht durch den Zerfall von ^{238}U entsteht und daher nur über detritisches Material in die Calcitstruktur eingelagert werden kann (HELLSTROM & PICKERING, 2015) und man außerdem davon ausgeht, dass beide Th-Isotope in einem (mehr oder weniger) definierten Verhältnis in die Calcitstruktur eingebaut werden (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008), kann mithilfe des $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_A$ einer Calcitprobe über den Grad der Kontamination entschieden werden (SCHWARCZ, 1989). Ist die ^{232}Th -Konzentration hoch sollte der Gehalt des anfänglich im Tropfstein vorhandenen detritischen ^{230}Th signifikant gewesen und Kriterium 1 nicht erfüllt sein (RICHARDS & DORALE, 2003).

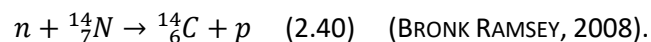
Der Anteil des detritischen ^{230}Th sollte nun bei stärkeren Verunreinigungen korrigiert werden, da ansonsten das Alter der Calcitprobe deutlich überschätzt werden würde (FAIRCHILD & BAKER, 2012; HELLSTROM & PICKERING, 2015). Dabei ist es nicht möglich, die gemessenen $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$ und $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ einfach mit einem allgemein gültigen Wert für $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_A$ zu korrigieren, da das Initialverhältnis bzw. das Aktivitätsverhältnis zwischen ^{230}Th und ^{232}Th je nach detritischem Material unterschiedlich ist (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008) und je nach karbonatischem Grundgestein und Bodentyp in der Literatur zwischen 0,2 und ca. 18/19 angegeben wird (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Trotzdem kann für eine Korrektur ein anfänglicher Wert für $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_A$ abgeschätzt und die Altersdaten damit korrigiert werden, jedoch muss dann gleichzeitig auch eine Abschätzung der daraus resultierenden Ungenauigkeiten erfolgen (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008; SPÖTL & BOCH, 2012; HELLSTROM & PICKERING,

2015). Beispielsweise kann dafür das Th/U-Aktivitätsverhältnis der oberen kontinentalen Kruste (3,6-3,8) als repräsentativer Wert verwendet werden (RICHARDS & DORALE, 2003; SPÖTL & BOCH, 2012), wonach das Initialverhältnis bzw. $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_A$ bei Werten zwischen 0,83 und 0,87 liegen würde (RICHARDS & DORALE, 2003). Ist das (aktuell) gemessene $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_A > 20$ kann man davon ausgehen, dass die Kontamination durch detritisches ^{230}Th vernachlässigbar klein ist (SCHWARCZ, 1989; FORD & WILLIAMS, 2007). SCHOLZ & HOFFMANN (2008) empfehlen, dass bei Calcitproben mit signifikanter Kontamination (< 100-300) eine Korrektur angewendet werden sollte.

2.4.3 Verwendung natürlicher und anthropogener Radiokarbonkonzentrationen (^{14}C) der Atmosphäre für die Datierung von Speläothemen mittels ^{14}C -Methode

2.4.3.1 Grundidee der Radiokarbon-Datierung

^{14}C oder Kohlenstoff-14, das dritte und einzige radioaktive Isotop des Kohlenstoffs, wird in der Atmosphäre fortlaufend durch die Wechselwirkung von kosmischer Strahlung mit atmosphärischem Stickstoff (^{14}N) produziert (FORD & WILLIAMS, 2007; BRONK RAMSEY, 2008; JULL & BURR, 2013), wobei ^{14}N mit Neutronen beschossen wird, die zuvor aus der Reaktion der kosmischen Strahlung mit den Atomen der Atmosphäre gebildet wurden. Die Folge ist eine Abspaltung eines Protons. (MARKL, 2008) Die Reaktion dazu kann mit Gleichung 2.40 beschrieben werden (BRONK RAMSEY, 2008):



Kurz nach der Produktion von ^{14}C bildet sich ^{14}CO (BRONK RAMSEY, 2008), welches anschließend langsam weiter zu $^{14}\text{CO}_2$ oxidiert (HUA, 2009; JULL & BURR, 2013) und sich zügig in der Atmosphäre verteilt (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Die Konzentration von ^{14}C ist dabei sehr gering und liegt beispielsweise in der Troposphäre bei lediglich rund $1,2 \cdot 10^{-10} \%$ (HUA, 2009). Als $^{14}\text{CO}_2$ ist Kohlenstoff-14 in der Atmosphäre für alle org. und anorg. Systeme verfügbar (FORD & WILLIAMS, 2007) und wird über die Vegetation während der Photosynthese, über die Nahrungskette und Stoffwechselprozesse lebender Organismen oder in gelöster Form im meteorischen Wasser der Bio- und Hydrosphäre und damit dem C-Kreislauf zugeführt (MARKL, 2008; HUA, 2009; JULL & BURR, 2013). Gerade die ^{14}C -Übertragung zwischen Atmosphäre und (terrestrischer) Biosphäre läuft dabei so schnell ab, dass der Zerfall des in der Biosphäre vorhandenen ^{14}C durch nachgeliefertes Radiokarbon (immer wieder) ausgeglichen wird (HUA, 2009) und sich dadurch in weniger als einem Jahr ein ^{14}C -Gleichgewicht zwischen beiden Sphären einstellen kann (JULL & BURR, 2013).

Stirbt ein Organismus ab und wird dadurch die Radiokarbon-Versorgung gestoppt, beginnt die im Organismus vorhandene Radiokarbon-Konzentration bzw. -aktivität durch den Zerfall der radioaktiven ^{14}C -Nuklide in einem über die Halbwertszeit definierten Zeitraum stetig abzunehmen (BRONK RAMSEY, 2008; MARKL, 2008; HUA, 2009). Vergleichbar mit der Lebenszeit eines Organismus wird während der

Bildungszeit von Speläothemen neben ^{12}C und ^{13}C auch ^{14}C über den DIC des Tropfwassers zum Tropfstein transportiert und als CaCO_3 eingebaut (FORD & WILLIAMS, 2007; NORONHA ET AL., 2014; PIGATI, 2013). Stoppt der Wachstumsprozess des Speläothems, wird kein ^{14}C nachgeliefert und der Zerfallsprozess beginnt (PIGATI, 2013). ^{14}C zerfällt dabei durch Abgabe eines β -Teilchens und eines Antineutrinos wieder zu ^{14}N (JULL & BURR, 2013). Dabei muss für eine zuverlässige Radiokarbon-Datierung gelten, dass beim Wachstumsprozess ein isotopisches Gleichgewicht zwischen der ^{14}C -Aktivität im Tropfstein und der der Atmosphäre vorlag und der Tropfstein während des Zerfallsprozesses ein geschlossenes System repräsentiert (BRONK RAMSEY, 2008; PIGATI, 2013). Sind diese Voraussetzungen erfüllt, ist die in den Calcitproben gemessene ^{14}C -Aktivität von zwei Faktoren abhängig: Der zur Zeit der Calcitausfällung aufgetretenen ^{14}C -Aktivität der Atmosphäre und der Zeit, die seit der Präzipitation verstrichen ist. Die Zeit t kann mit Gleichung 2.41 bestimmt werden. (HUA, 2009):

$$t = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{N(t)}{N_0} \right) \quad (2.41) \quad (\text{HUA, 2009})$$

mit $T_{1/2}$ als Halbwertszeit, N_0 als anfängliche ^{14}C - und $N(t)$ als die noch verbliebene ^{14}C -Konzentration (HUA, 2009), wobei N_0 und $N(t)$ auch hier wiederum durch A_0 und $A(t)$ ersetzt werden könnten (MOOK, 2006). Aufgrund der Tatsache, dass das Tochterisotop (^{14}N) in den meisten natürlichen Materialien jedoch nicht eingebaut wird, hat die Radiokarbonmethode den Nachteil, dass eine absolute Datierung nicht möglich ist (REIMER ET AL., 2020). Ein Grundgedanke bei der ^{14}C -Methode ist daher, dass N_0 bzw. A_0 der zu Beginn des Zerfalls vorliegenden ^{14}C -Atome in Gleichung 2.41 bekannt ist (JULL & BURR, 2013).

2.4.3.2 Durchführung der ^{14}C -Datierungsmethode und Kalibrierung der Messwerte

Eine erste Halbwertszeit für ^{14}C wurde von LIBBY (1955) mit einem Wert von 5.568 ± 30 Jahren festgelegt. Diese „Libby-Halbwertszeit“ wurde später jedoch mit der sogenannten „Cambridge-Halbwertszeit“ mit einem Wert von 5.730 ± 40 Jahren (GODWIN, 1962) korrigiert (HUA, 2009; JULL & BURR, 2013). Trotz dieser Korrektur werden die ^{14}C -Alter aber weiterhin mit der „Libby-Halbwertszeit“ berechnet (BRONK RAMSEY, 2008), um einen Vergleich der vor und nach der Korrektur erhobenen ^{14}C -Alter durchführen zu können (JULL & BURR, 2013). Das maximal mögliche datierbare Alter mittels ^{14}C -Methode wird dabei von den meisten Autoren mit 50.000 Jahren angegeben (MARKL, 2008; JULL & BURR, 2013).

Radiokarbonalter werden für gewöhnlich in „Jahren vor heute“ (engl. „Before Present“, BP bzw. v.h.) angegeben, wobei der Ausdruck „heute“ in der Regel auf das Jahr 1950 bezogen ist, da für die zu diesem Zeitpunkt vorherrschende ^{14}C -Konzentration in der Atmosphäre üblicherweise ein hypothetischer Wert von 100 pMC („percent Modern Carbon“) oder 1 F („Fraction modern carbon“) festgelegt ist (HUA, 2009). In den am Kohlenstoffsignal beteiligten C-Quellen und bei dem Transfer des Kohlenstoffs von der Oberfläche/Atmosphäre bis hin zum Speläothem treten neben den in Abschnitt

2.3.3 bis 2.3.5 beschriebenen Fraktionierungen zwischen ^{12}C und ^{13}C auch Fraktionierungsprozesse zwischen ^{12}C und ^{14}C auf (BRONK RAMSEY, 2008; JULL & BURR, 2013). Die Stärke der Fraktionierung zwischen ^{12}C und ^{14}C fällt dabei in etwa doppelt so stark aus wie die zwischen ^{12}C und ^{13}C (HUA, 2009). Die gemessenen ^{14}C -Konzentrationen müssen daher bezüglich einer Isotopenfraktionierung mit dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert korrigiert werden, weshalb bei einer Kohlenstoff-14-Messung routinemäßig sowohl das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ - als auch das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis bestimmt wird (BRONK RAMSEY, 2008) und die ^{14}C -Konzentrationen nach der Messung (und vor der Altersberechnung) auf einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ normiert werden (JULL & BURR, 2013) – einem (hier) als durchschnittliches Isotopensignal für C_3 -Pflanzen angenommenen Wert (HUA, 2009). Um die Altersberechnung zu vereinfachen, wird weiterhin angenommen, dass die ^{14}C -Konzentration (in der Vergangenheit) zeitlich konstante Werte aufweist (JULL & BURR, 2013) und damit alle org. und anorg. Systeme den hypothetischen Wert von $F = 1$ besitzen (HUA, 2009). Gleichung 2.41 bzw. der Term „ $-T_{1/2}/\ln 2$ “ wird außerdem in der Literatur häufig nochmals mit Gleichung 2.42 weiter vereinfacht (HUA, 2009; JULL & BURR, 2013):

$$t = -8033 \cdot \ln(F_p) \quad (2.42; \text{modifiziert}) \quad (\text{HUA, 2009})$$

mit F_p als ^{14}C -Konzentration in der Probe P in „fraction modern carbon“ nach der Korrektur bzw. Normierung zu/mit $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (HUA, 2009). F_p wird dabei bestimmt, indem Probe P mithilfe von zertifizierten ^{14}C -Standards gegengemessen wird (JULL & BURR, 2013). Für die Berechnung des Terms „ $-T_{1/2}/\ln 2$ “ wurde außerdem die „Libby-Halbwertszeit“ verwendet (BRONK RAMSEY, 2008). Das mithilfe von Gleichung 2.42 berechnete Radiokarbon-Alter stellt jedoch ein unkalibriertes Ergebnis dar, da man bei der Berechnung davon ausgeht, dass der Zerfall des ^{14}C immer mit einer zeitlich konstanten Startkonzentration (N_0) beginnt (JULL & BURR, 2013). Während aber die natürliche ^{14}C -Konzentration räumlich als weitestgehend konstant angenommen werden kann (MARKL, 2008), wies die ^{14}C -Konzentration der Atmosphäre in der Vergangenheit Schwankungen auf (NORONHA ET AL., 2014). Diese Schwankungen stellen einen weiteren Nachteil der Datierungsmethode dar (MARKL, 2008).

Die Variationen in der ^{14}C -Konzentration sind dabei vor allem auf Variationen in der ^{14}C -Produktionsrate zurückzuführen (HUA, 2009), welche größtenteils durch Veränderungen des Erdmagnetfeldes und unterschiedliche Sonnenaktivitäten verursacht wurden (MARKL, 2008; JULL & BURR, 2013). Da dadurch die (unkorrigierten) Radiokarbonalter und die Kalenderjahre nicht identisch sind, müssen die ^{14}C -Alter mittels einer Kalibrationskurve an die Kalenderjahre angepasst werden (HUA, 2009; NORONHA ET AL., 2014). Für diese Kalibrationskurve werden die ^{14}C -Konzentrationen in verschiedenen Geosystemen gemessen und über die Radiokarbon-Aktivität das Radiokarbonalter bestimmt (MARKL, 2008; JULL & BURR, 2013). Gleichzeitig können diese Geosysteme zusätzlich auch mittels unabhängiger Methoden genau datiert werden, weshalb anschließend eine Auftragung der Radiokarbonalter gegen die Kalenderjahre möglich ist (HUA, 2009). Die beiden aktuellen Versionen der

Kalibrationskurve sind IntCal13 (REIMER ET AL., 2013) für die nördliche und IntCal20 (REIMER ET AL., 2020) für die nördliche und südliche Hemisphäre. Aufgrund dieser routinemäßig durchgeführten Kalibration wird außerdem auch die zeitliche Diskrepanz zwischen der „Libby- und Cambridge-Halbwertszeit“ ausgeglichen (JULL & BURR, 2013; PIGATI, 2013).

2.4.3.3 Natürliche und anthropogene ^{14}C -Variationen der Atmosphäre und der Bombenpeaks als Bezugssystem

In den letzten Jahrhunderten traten zusätzlich zu den natürlichen ^{14}C -Variationen auch anthropogen induzierte Veränderungen auf, was zu (noch) stärkeren Schwankungen der ^{14}C -Konzentration in der Atmosphäre führte. Für natürliche ^{14}C -Schwankungen der Atmosphäre in der Zeit von 1300 bis 1850 sind drei Zeiträume mit zunehmenden ^{14}C -Konzentrationen und den jeweiligen Maxima in den Jahren 1500, 1700 und 1815 auf das Spörer-, Maunder- und Dalton-Minimum zurückzuführen, drei Perioden mit reduzierter Sonnenaktivität. (HUA, 2009) Eine daran anschließende starke Abnahme der ^{14}C -Konzentrationen ab 1900 ist in der Verbrennung fossiler Brennstoffe begründet, da dadurch ^{14}C -freies CO_2 freigesetzt und die ^{14}C -Konzentration der Atmosphäre somit verdünnt wurde (MARKL, 2008; HUA, 2009; JULL & BURR, 2013).

Während aufgrund der Kombination aus natürlichen und anthropogenen Variationen die ^{14}C -Konzentration gerade im Zeitraum 1650-1950 starke Schwankungen aufweist, welche bei der Datierung von rezenten Speläothemen größere Probleme hervorrufen können (HUA, 2009), dient ein weiteres anthropogen induziertes Kohlenstoff-14-Signal als wichtige Orientierungshilfe bei der Radiokarbonmethode (BRONK RAMSEY, 2008; HODGE ET AL., 2011): Infolge hunderter Kernwaffentests, die vor allem in den 50er-Jahren und Anfang der 60er-Jahre und fast ausnahmslos auf der Nordhalbkugel durchgeführt wurden, kam es zu einem starken Anstieg der ^{14}C -Konzentration in der Atmosphäre, bei dem der Maximalwert in der nördlichen Hemisphäre in den Jahren 1963/1964 mit einer fast doppelt so hohen ^{14}C -Konzentration im Vergleich zu den Radiokarbonwerten vor der Testzeit erreicht wurde (MARKL, 2008; BRONK RAMSEY, 2008). Steigende Werte wurden erstmals im Jahr 1955 registriert (HUA, 2009). Nachdem im Jahr 1963 Atombombentest weitestgehend untersagt wurden (JULL & BURR, 2013), nahm etwa ab diesem Zeitpunkt die atmosphärische ^{14}C -Konzentration wieder stetig ab (BRONK RAMSEY, 2008; HUA, 2009).

Der ^{14}C -Bombenpeak als anthropogen induziertes Signal kann nun als chronostratigraphisches Bezugssystem im Zeitraum der letzten 70 Jahre für die Datierung benutzt werden (HODGE ET AL., 2011; JULL & BURR, 2013). Die Datierung unterscheidet sich dabei von der konventionellen ^{14}C -Methode, da hier nicht die noch verbleibende ^{14}C -Konzentration, sondern vielmehr die ^{14}C -Konzentration zum Zeitpunkt der Bildung des Calcitmaterials entscheidend ist. Da für die Zeitperiode, in der der Bombenpeak auftritt, die Entwicklung der ^{14}C -Konzentration für gewöhnlich in der Einheit F angegeben

wird, kann der Verlauf des ^{14}C -Bombenpeaks durch Auftragung der ^{14}C -Konzentration in [F] gegen den Zeitraum 1950 (1 F), über 1963/1964 (fast 2 F) bis heute (2001; 1,1 F) graphisch dargestellt werden. Misst man nun die Radiokarbon-Konzentration einer Probe und gleicht diese mit dem Verlauf des ^{14}C -Bombenpeaks ab, so kann auf das Alter der Probe geschlossen werden. (HUA, 2009)

2.4.3.4 Am ^{14}C -Signal beteiligte Kohlenstoffreservoirs und die Korrektur des „toten Kohlenstoffs“

Die Tatsache, dass der Kohlenstoff in Speläothemen aus mehreren Reservoirs stammt, spielt auch bei der Radiokarbonmethode eine wichtige Rolle (GENTY ET AL., 1998): Da die ^{14}C -Aktivitäten der jeweiligen C-Quellen untereinander variieren und die Werte im Vergleich zur Atmosphäre (meist) geringer sind, wird das ursprüngliche atmosphärische Signal (und vor allem der ^{14}C -Bombenpeak) bei der Signalübertragung durch den Karstaquifer für gewöhnlich abgeschwächt und das ^{14}C -Signal der Atmosphäre in der Regel zeitversetzt im Tropfstein gespeichert (GENTY & MASSAULT, 1999; FAIRCHILD & BAKER, 2012; NORONHA ET AL., 2014). Um diesen Zusammenhang zwischen den ^{14}C -Zeitreihen in Speläothemen und der Radiokarbon-Aktivität der Atmosphäre besser erklären zu können, entwickelten GENTY ET AL. (1998) und GENTY & MASSAULT (1999) ein Modell (Abbildung 2.14).

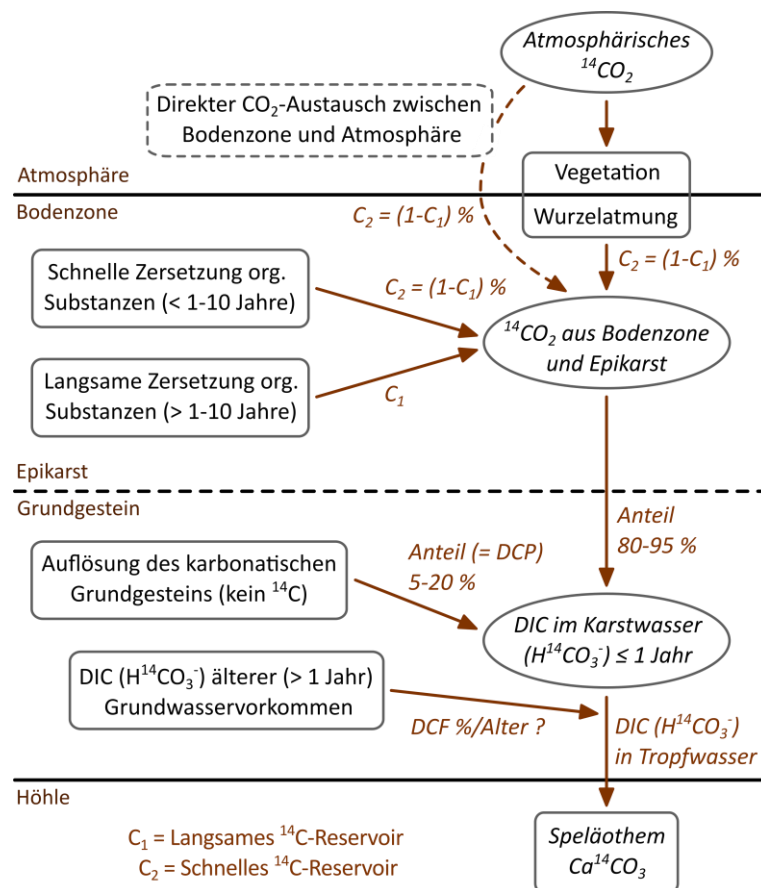


Abbildung 2.14: Übersicht der am ^{14}C -Signal des DIC im Tropfwasser und des CaCO_3 beteiligten C-Reservoirs (in Anlehnung an GENTY ET AL., 1998 und GENTY ET AL., 2001; Zeichnung erstellt mit Inkscape 1.0; Zeichnung nicht maßstabsgetreu).

Genau wie für ^{12}C und ^{13}C sind die beiden Hauptquellen des ^{14}C vor allem das Boden- CO_2 und das CaCO_3 des karbonatischen Grundgesteins (GENTY ET AL., 1998). Das aus dem Grundgestein freigesetzte C wird

als „toter Kohlenstoff“ (DC) bezeichnet, da aufgrund des Alters der Gesteine das gesamte ^{14}C bereits zerfallen ist (FORD & WILLIAMS, 2007). Da der Kohlenstoff des Boden- CO_2 aus der Wurzelatmung von Pflanzen und der Zersetzung org. Substanzen stammt (GENTY ET AL., 1998), ist die ^{14}C -Aktivität des durch Wurzelatmung freigesetzten CO_2 vergleichbar mit dem $^{14}\text{CO}_2$ der Atmosphäre (DÖRR & MÜNNICH, 1986).

Bei der Zersetzung org. Substanzen ist die ^{14}C -Aktivität des dabei produzierten CO_2 von der Zersetzungs- bzw. Umsatzgeschwindigkeit der org. Materialien abhängig, wobei zwischen schnell zersetzbaren (jährlicher Umsatz) und langsam zersetzbaren (Umsatzgeschwindigkeiten zwischen 10 und 1000 Jahren) org. Komponenten unterschieden wird (GENTY ET AL., 1998). Je langsamer die Umsatzgeschwindigkeit, desto geringer die (noch vorhandene) ^{14}C -Aktivität des produzierten CO_2 aufgrund des radioaktiven Zerfalls (DÖRR & MÜNNICH, 1986). Zusätzlich kann auch hier der Epikarst als zusätzliche $^{14}\text{CO}_2$ -Quelle betrachtet und zu dem schnellen ^{14}C -Reservoir hinzugezählt werden (GENTY & MASSAULT, 1999). Genauso kann bei fehlenden Bodenschichten auch das atmosphärische CO_2 direkt Einfluss auf die ^{14}C -Aktivität des DIC nehmen und zu dem schnellen ^{14}C -Reservoir dazugezählt werden (Genty et al., 2001).

Bei einem geschlossenen Lösungssystem würden 50 % der ^{14}C -Atome des DIC aus dem Boden- CO_2 stammen und 50 % von der Auflösung des karbonatischen Grundgesteins herrühren (HENDY, 1971; FORD & WILLIAMS, 2007). Wird das Boden- CO_2 nur durch das schnelle ^{14}C -Reservoir repräsentiert, würde der Anteil des „toten Kohlenstoffs“ am DIC bei 50 % liegen (GENTY ET AL., 1998; NORONHA ET AL., 2014). Dieser Anteil des ^{14}C -freien Kohlenstoffs wird in der Literatur als „Toter Kohlenstoff-Anteil“ (DCP) bezeichnet (GENTY & MASSAULT, 1999). Der DCP stellt das Verhältnis zwischen der im Tropfstein gemessenen ^{14}C -Aktivität und der zur Zeit der Ablagerung der Calcitschicht vorherrschenden ^{14}C -Aktivität dar, verursacht ein zu hohes Alter und muss korrigiert werden (GENTY & MASSAULT, 1999; PIGATI, 2013). Ein offenes System würde zu einem DCP von 0 % im DIC des Karstwassers und im CaCO_3 führen (SOUTHON ET AL., 2012). Da die Auflösung des Grundgesteins meist eine Mischung aus offenem und geschlossenem System darstellt, liegt auch der DCP zwischen den beiden genannten Endgliedern (SOUTHON ET AL., 2012). Laut GENTY ET AL. (1998) und GENTY & MASSAULT (1999) entstammen 80-95 % des ^{14}C aus der Bodenzone und dem Epikarst. Dieser Anteil kann sich jedoch auch auf nur 60 % (GENTY ET AL., 2001) oder 35 % (FORD & WILLIAMS, 2007) reduzieren.

Um den DCP zu berechnen, muss das ^{14}C -Alter einer Probe mit dem Alter einer benachbarten Probe verglichen werden, deren Alter mithilfe einer unabhängigen Datierungsmethode, wie beispielsweise der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Methode, ermittelt wurde (NORONHA ET AL., 2014; JULL & BURR, 2013). Durch Subtraktion des DCP (in % oder Jahren) von dem gemessenen Radiokarbonalter kann auf das wahre Radiokarbonalter geschlossen werden (NORONHA ET AL., 2014). Zwischen den punktuell vorliegenden Datierungen wird der DCP über die Zeit als konstant angenommen (SOUTHON ET AL., 2012).

2.4.4 Bestimmung von Wachstumsphasen und -geschwindigkeiten von Speläothemen

2.4.4.1 Altersmodell, Wachstumsrate, Wachstumsbereiche und -unterbrechungen

Das Alter des Calcitmaterials zwischen den jeweiligen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungspunkten wird bestimmt, indem eine mathematische Beziehung zwischen der Entfernung der Datierungsprobe von der Spitze des Tropfsteins (meist angegeben als „Tiefe ab Spitze“ (DFT) und dem Alter [Jahre (a) oder tausend Jahre (ka)] des Stalagmiten an den einzelnen Datierungspunkten hergestellt wird (SCHOLZ & HOFFMANN, 2008). Diese Beziehung wird als sogenanntes Altersmodell bezeichnet (SCHOLZ & HOFFMANN, 2011). Für eine Erstellung solcher Altersmodelle stehen mehrere Vorgehensweisen und Methoden zur Verfügung (COMAS-BRU ET AL., 2020). Häufig wird die Chronologie aus einer variierenden Anzahl an Datierungspunkten unterschiedlicher Datierungsmethoden mit wiederum abweichenden Unsicherheiten bei der Alters- und Tiefenangabe abgeleitet (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

Über das Altersmodell kann auf die Wachstumsrate geschlossen werden, welche meist in der Einheit $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ angegeben wird. Die Wachstumsgeschwindigkeiten liegen in den gemäßigten Breiten üblicherweise bei 10-100 und in den subtropischen Klimaten bei etwa 300-500 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$. (FAIRCHILD ET AL., 2006A) Die Wachstumsgeschichte eines Tropfsteins kann dabei häufig mehrere verschiedene Wachstumsphasen beinhalten (RICHARDS & DORALE, 2003). In Extremfällen kommt es zu einem Wachstumsstopp oder zu einer Wachstumsunterbrechung, was als Hiatus (Mehrzahl: Hiati) bezeichnet wird (SPÖTL ET AL., 2007; COMAS-BRU ET AL., 2020). Das Erkennen von Hiati ist die wesentliche Herausforderung bei der Erstellung eines Altersmodells (SCHOLZ ET AL., 2012; MUDELSEE ET AL., 2012; COMAS-BRU ET AL., 2020). Dabei können Hiati beispielsweise auch mit makroskopisch auffälligeren Wachstumsschichten oder einer veränderten Wachstumsrichtung in Verbindung stehen (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012), weshalb solche „Ereignishorizonte“ bei der Datierung – gerade bei der Festlegung der jeweiligen Datierungspunkte – ebenfalls eine wichtige Rolle spielen (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

2.4.4.2 Möglichkeiten der Erstellung eines Altersmodells

Alle für die Erstellung eines Altersmodells angewendeten Methoden besitzen ihre Vor- und Nachteile (RICHARDS & DORALE, 2003; SCHOLZ & HOFFMANN, 2011). Die einfachste und mit am häufigsten angewandte Vorgehensweise ist die lineare Interpolation zwischen einzelnen Datierungspunkten (SCHOLZ ET AL., 2012). Sie stellt den klassischen Ansatz für die Entwicklung von Altersmodellen dar (COMAS-BRU ET AL., 2020), bei der vorausgesetzt wird, dass sich die Wachstumsraten genau an den jeweiligen Datierungspunkten ändern. Auch wenn diese Annahme oft als falsch angenommen werden kann, erzeugt die lineare Interpolation häufig ein plausibel anzunehmendes Altersmodell. (BLAAUW & HEEGAARD, 2010) Die Methode besitzt jedoch mehrere Nachteile: Bei den einzelnen Interpolationen sind immer nur die beiden Alter der jeweiligen Punkte entscheidend, was diese Methode weniger

effizient macht und die einzelnen Punkte zu stark gewichtet werden. Weiterhin kann es zu Altersinversionen kommen, wenn das Alter der Punkte nicht der Annahme entspricht, dass Tropfsteine mit zunehmender DFT älter werden (müssen). (SCHOLZ & HOFFMANN, 2011) Bei möglichen Extrapolationen über datierte Bereiche hinaus würden große Unsicherheiten entstehen (BLAAUW & HEEGAARD, 2010), die zusammen mit allen weiteren Unsicherheiten bei den meisten Modellen jedoch nicht angegeben werden (SCHOLZ & HOFFMANN, 2011).

Eine weitere, häufig verwendete Methode ist die lineare Regression, bei der eine Regressionsgerade an die Datierungsproben angepasst wird (COMAS-BRU ET AL., 2020). Werden (mehrere) Wachstumsphasen aufgrund von unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten, -richtungen oder Hiati eindeutig im Tropfstein identifiziert, können diese Wachstumsbereiche getrennt voneinander mithilfe von mehreren linearen Regressionsgeraden ausgewertet werden (RICHARDS & DORALE, 2003). Die Wachstumsraten werden in den einzelnen Wachstumsbereichen dann als konstant angenommen (MUDELSEE ET AL., 2012; COMAS-BRU ET AL., 2020). Die jeweiligen Unsicherheiten der einzelnen Wachstumsphasen ergeben sich aus der Anpassung der Regressionsgeraden an die jeweiligen Datierungspunkte (COMAS-BRU ET AL., 2020).

Weiterhin können Altersmodelle auch mit Modellierungsansätzen berechnet werden (SCHOLZ ET AL., 2012). Mit am häufigsten wird in der Literatur der Algorithmus StalAge genannt (SCHOLZ ET AL., 2012; COMAS-BRU ET AL., 2020). StalAge wurde von SCHOLZ & HOFFMANN (2011) in der frei verfügbaren Statistiksoftware R entwickelt. Der Algorithmus kann auf problematische Datensätze angewendet werden, die starke Veränderungen in der Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen. Eine vorherige manuelle Auswahl möglicher fehlerhafter Alter ist nicht nötig, da diese automatisch erkannt werden. Dabei besitzt der Algorithmus keine anpassbaren Parameter, was bei einem Vergleich mehrerer Altersmodelle eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet. (SCHOLZ & HOFFMANN, 2011)

2.5 Bestimmung der wichtigsten Parameter des Tropfwassers und der Höhlenatmosphäre im Rahmen von Monitoring-Programmen

2.5.1 Durchführung wichtiger Probenahmen und die hydrologische Reaktion von Tropfstellen auf infiltrierende Niederschläge

2.5.1.1 Motivation für die Durchführung von Monitoring-Programmen

Die bislang beschriebenen Prozesse machen deutlich, dass, um einen Bezug zwischen den im Tropfstein gespeicherten Proxies und den Klimasignalen an der Oberfläche herstellen zu können, eine Beprobung des Tropfwassers als das entscheidende Übertragungsmedium möglicher Klimaveränderungen unerlässlich ist (BALDINI ET AL., 2006; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014; BORSATO ET AL., 2016). Um das δD - und $\delta^{18}O$ -Inputsignal des Niederschlags ebenfalls in die Interpretation miteinfließen

zu lassen, wird zusätzlich eine Beprobung des Niederschlags vorausgesetzt (FAIRCHILD ET AL., 2000; DARLING, 2004; FOHLMEISTER ET AL., 2012). Dabei muss bei einer hydrologischen Reaktion und/oder bei einem variierenden Wasserchemismus und/oder bei variierenden δD - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen des Tropfwassers aufgrund der Komplexität von Karstaquiferen üblicherweise auch zwischen einzelnen Tropfstellen unterschieden werden (SPÖTL ET AL., 2005; KARMANN ET AL., 2007; TREMAINE & FROELICH, 2013), wobei auch alle beteiligten Parameter der Höhlenatmosphäre (Temperatur, rel. Feuchte oder PCO_2 -Wert) je nach Höhlenbereich nochmals variieren können (MATTEY ET AL., 2010; SMITH ET AL., 2016).

Für eine möglichst sichere Interpretationsgrundlage ist es also – falls möglich – zum einen unerlässlich bei noch aktiven Tropfstellen das Tropfwasser zu analysieren, durch dessen Calcit-Ausscheidungen der zu untersuchende Speläothem gebildet wurde, und zum anderen eine Variation der an der Calcit-Präzipitation beteiligten Parameter in der näheren Umgebung der Tropfstelle zu erkennen (MATTEY ET AL., 2008; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Im Hinblick auf eine Bewertung der aktuellen Signalübertragung der O- und C-Isotope zwischen dem DIC des Tropfwassers und dem Calcitmaterial, ist es darüber hinaus üblich, frisch präzipitiertes Calcitmaterial an der Entnahmestelle und/oder an Tropfstellen im näheren Umkreis zu untersuchen (RIEHELMANN ET AL., 2013; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014; SMITH ET AL., 2016). Bezüglich der SE und der C-Isotopie sind außerdem die Beprobung der Vegetation, des Bodenmaterials und des karbonatischen Grundgesteins entscheidend (FAIRCHILD ET AL., 2000; McDONALD ET AL., 2007; BALDINI ET AL., 2012). Das Ziel eines Monitoring-Programms ist es somit, die aktuellen Geschehnisse oberhalb und innerhalb einer Höhle und alle hieran beteiligten Komponenten und Messgrößen zu erfassen und zu bewerten, um mit diesem „Hintergrundwissen“ die Klimaproxies in Speläothemen zuverlässig interpretieren zu können (CASTEEL & BANNER, 2015; WONG & BREECKER, 2015).

2.5.1.2 Infiltration und matrix-orientiertes vs. kluftorientiertes Karstwasser und die Zeit der Signalübertragung

Um einen Zusammenhang zwischen der Infiltration und der hydrologischen Reaktion der Tropfstellen erkennen zu können, muss neben der Bestimmung der Tropfrate auch die Menge an infiltrierendem Wasser in den Karstkörper berechnet werden, welche je nach Klimazone, Jahreszeit und Vegetation stark variieren und deutlich von der Niederschlagsmenge abweichen kann (GENTY & DEFLANDRE, 1998; FOHLMEISTER ET AL., 2012; BORSATO ET AL., 2016). Je nach Stärke des Infiltrationsevents, der Mächtigkeit der Bodenzone und des darüberliegenden Karstgesteins, der Komplexität der Fließwege des Boden- und Karstwassers und des Verhaltens der Tropfstellen kann (1) ein zeitlicher Versatz zwischen dem Infiltrationsevent und der Reaktion der Tropfstelle auftreten (FAIRCHILD ET AL., 2000; GENTY ET AL., 2014), (2) sich ein saisonales Tropfraten-Signal ausbilden (GENTY & DEFLANDRE, 1998; RIEHELMANN ET AL., 2011) oder (3) die Tropfrate völlig unabhängig von der Infiltrationshöhe agieren (McDONALD ET AL., 2007; GENTY ET AL., 2014). In Abschnitt 2.2.1 ist die Infiltration zwar vereinfacht als $N_{\text{eff}} = N - E$ definiert worden,

genauer gesagt wird für eine Berechnung der Infiltration (Inf) aber die potenzielle Evapotranspiration (ET_{pot}) von der Niederschlagsmenge ($Inf/N_{eff} = N - ET_{pot}$) subtrahiert (HAUDE, 1955; SCHIFF, 1975; WACKERBARTH ET AL., 2010). Es gibt mehrere Möglichkeiten für die Berechnung von ET_{pot} (WACKERBARTH ET AL., 2010). Für Untersuchungsgebiete in Deutschland hat sich gezeigt, dass die Methode nach HAUDE (1955) zuverlässige Werte liefert (SCHIFF, 1975; WACKERBARTH ET AL., 2010), weshalb diese insbesondere im Rahmen von Monitoring-Programmen in Deutschland (z.B. MISCHEL ET AL., 2015; RIECHELMANN ET AL., 2017; RIECHELMANN ET AL., 2020) verwendet wurde. Diese Methode schließt die in Untersuchungsgebieten vorhandenen Vegetationstypen in die Berechnung mit ein (HÄCKEL, 1999), was insbesondere in Waldgebieten einen Vorteil darstellt, da die Verdunstungshöhen hier über das Jahr stärker schwanken (WACKERBARTH ET AL., 2010).

In welcher Art und Weise die Tropfstellen auf infiltrierende Niederschläge reagieren und dementsprechend spezifische Tropfratenmuster entwickeln, ist von den hydrologischen Bedingungen im Karstkörper und den jeweiligen Anteilen der primären, sekundären und tertiären Porosität an der Fließstrecke des Karstwassers abhängig (BAKER ET AL., 1997; FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Das Verständnis über die hydrologischen Bedingungen im Grundwasserleiter und die Erstellung eines hydrochemischen Modells bilden dabei die Grundlage für eine zuverlässige Interpretation der SE- und Isotopensignale des Tropfwassers (BAKER ET AL., 2000; TOOTH & FAIRCHILD, 2003; FAIRCHILD ET AL., 2006B). Langsam fließendes Sickerwasser wird vor allem mit der Gesteinsmatrix oder sehr feinen Klüften in Verbindung gebracht, schnell fließendes Sickerwasser ist kluftorientiert oder fließt im Extremfall entlang ausgeweideter Karströhren (FORD & WILLIAMS, 2007; WONG ET AL., 2011; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Tropfstellen mit diffusem Matrixfluss weisen in der Regel ganzjährig relativ konstante Tropfraten auf, eine Reaktion auf veränderte hydrologische Bedingungen im Aquifer ist damit gar nicht oder nur schwach bemerkbar (SMART & FRIEDERICH, 1987; BALDINI ET AL., 2006). Ein Indiz für matrixorientierte, langsam fließende Sickerwässer sind zahlreiche kleine, strohhalmförmige Stalaktiten an der Höhlendecke (FAIRCHILD ET AL., 2006A; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Tropfstellen, gespeist von kluft- und/oder röhrenorientierten Karstwässern, reagieren stärker auf hydrologische Veränderungen im Grundwasserleiter, weshalb die Tropfrate sehr viel stärkeren Schwankungen unterliegt (BALDINI ET AL., 2006; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Bei fehlender Infiltration können diese Tropfstellen jedoch auch über längere Zeit trockenfallen (BAKER ET AL., 1997; FAIRCHILD & BAKER, 2012).

2.5.2 Variationen der Höhlentemperatur und dafür verantwortliche Prozesse

2.5.2.1 Wärmeübertragung durch Advektion/Konduktion und der Einfluss von Höhleneingängen

Bezüglich einer Variation der Temperatur sind in Höhlensystemen zwei Wärmequellen von Bedeutung: Die Wärme der Atmosphäre, die von der Oberfläche in den Untergrund transportiert wird, und die geothermische Wärme, die vom Erdinnern nach oben steigt (DE FREITAS ET AL., 1982; LUETSCHER & JEANNIN,

2004; DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2013), wobei die Wärme der Atmosphäre in der Regel einen deutlich größeren Einfluss besitzt (ANDERSON, 2005; LUETSCHER & JEANNIN, 2004). Aufgrund der entgegengerichteten thermischen Quellen können Karstgrundwasserleiter anhand von Temperaturprofilen demnach in zwei verschiedene thermische Zonen eingeteilt werden (LUETSCHER & JEANNIN, 2004), in denen der Wärmetransport vor allem durch Advektion und Konduktion vonstattengeht (ATKINSON ET AL., 1983): In die heterothermische sowie die darunterliegende homothermische Zone (LUETSCHER & JEANNIN, 2004; DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012). In der heterothermischen Zone, welche im oberen Bereich des Karstaquifers ausgebildet ist, kann Wärme entweder durch Advektion über infiltrierende Karstwässer und über zirkulierende Luftmassen transportiert oder über die Matrix des karbonatischen Grundgesteins konduktiv übertragen werden (LUETSCHER & JEANNIN, 2004; DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012).

In Eingangsbereichen von Höhlen ist der Einfluss externer Luftmassen am größten (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012). Die damit einhergehenden stärkeren Variationen der Höhlentemperatur werden mit zunehmender Entfernung zum Höhleneingang wieder stabilisiert (WIGLEY & BROWN, 1971). Die rel. Feuchtigkeit wird in diesen Eingangszonen ebenfalls direkt durch die atmosphärischen Bedingungen beeinflusst (ATKINSON ET AL., 1983; FAIRCHILD ET AL., 2006A; CUTHBERT ET AL., 2014), wobei die Veränderung der rel. Feuchtigkeit und die Höhlentiefe, bis zu der die rel. Feuchte der Höhlenluft (noch) beeinflusst wird, stärker mit der Temperatur als mit der Feuchtigkeit einströmender Luftmassen zusammenhängt (DE FREITAS & SCHMEKAL, 2003). Wie weit der Einfluss atmosphärischer Luftmassen infolge des advektiven Wärmetransports in die Höhle hineinreicht, ist dabei von den Temperatur- und rel. Feuchte-Unterschieden zwischen den Luftmassen innerhalb und außerhalb der Höhle und der Morphologie der Höhle abhängig (WIGLEY & BROWN, 1971; DE FREITAS & LITTLEJOHN, 1987). Kann eine verstärkte Höhlenventilation auftreten, können auch in zum Höhleneingang weit entfernten Höhlenbereichen größere Temperaturvariationen ($> 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) registriert werden (DE FREITAS & LITTLEJOHN, 1987). Der Einfluss externer Luftmassen kann zwischen wenigen Metern und mehreren Kilometern in das Höhlensystem hineinreichen (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012).

2.5.2.2 Variationen der Tropfwassertemperatur und der variierende Einfluss von Advektion und Konduktion in der heterothermischen Zone

Primär wird die Tropfwassertemperatur vor allem durch die jährliche Oberflächentemperatur und die konduktive Wärmeübertragung durch das karbonatische Grundgestein bestimmt (CUTHBERT ET AL., 2014; RAU ET AL., 2015). Dabei wird das Temperatursignal mit zunehmender Tiefe und/oder Verweilzeit im Karstaquifer jedoch immer stärker abgeschwächt und – in Bezug auf einen Eintritt in die Höhlenatmosphäre – zeitlich immer weiter verschoben (RAU ET AL., 2015). Ob hierbei (überhaupt) das Erreichen eines thermischen Gleichgewichts zwischen dem Karstwasser und dem Grundgestein

möglich ist, ist außerdem abhängig von dem Fließverhalten des Karstwassers: Bei matrixorientiertem Sickerwasser ist ausreichend Zeit vorhanden, dass sich die Temperatur des Karstwassers nach einigen Tiefenmetern an die Temperatur des Grundgesteins angleicht. Im Falle von kluftorientierten Karstwässern kann – auch in größeren Tiefen – infolge der sehr schnellen Fließgeschwindigkeit kein thermisches Gleichgewicht hergestellt werden, weshalb das Tropfwasser nicht die mittlere Temperatur an der Oberfläche repräsentiert. (CUTHBERT ET AL., 2014)

Weiterhin kann die Tropfwassertemperatur nach CUTHBERT ET AL. (2014) und RAU ET AL. (2015) auch von der Höhlentemperatur beeinflusst werden, wobei der Einfluss wiederum von der zeitlichen Dauer des Kontakts des Tropfwassers mit der Höhlenatmosphäre abhängig ist. Tropfwassertemperaturen in Höhlen der heterothermischen Zone sind somit vor allem von (1) der Oberflächentemperatur, (2) der Tiefe der Höhle, (3) dem Fließverhalten der Karstwässer, (4) der Höhlentemperatur sowie (5) der Fließstrecke und Fließgeschwindigkeit des Karstwassers an der Höhlendecke bzw. der Tropfrate an der Tropfstelle abhängig (CUTHBERT ET AL., 2014; RAU ET AL., 2015).

Ist der advective Wärmetransport durch Karstwässer und/oder durch die Zirkulation von Luftmassen nicht signifikant hoch, wird die Lufttemperatur in Höhlen der heterothermischen Zone vor allem durch die Temperatur des karbonatischen Grundgesteins dominiert (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012; DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2013; BOURGES ET AL., 2014). In Höhlenbereichen mit einem ausreichend großen Abstand zu möglichen Höhleneingängen weist die Höhlentemperatur demnach weitestgehend stabile Werte ($< 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf (MOORE & SULLIVAN, 1978). Die mittlere Höhlentemperatur entspricht dabei in etwa der mittleren Jahrestemperatur an der Oberfläche oberhalb des Höhlensystems (MOORE & SULLIVAN, 1978; DE FREITAS & LITTLEJOHN, 1987; FAIRCHILD ET AL., 2006A). Die Wärmeübertragung von der Oberfläche zur Höhlenatmosphäre erfolgt dabei über einfache Konduktion, wobei die Oberflächentemperatur von der Bodenzone gespeichert wird und das Wärmesignal anschließend über das darüberliegende Grundgestein bis zur Höhle diffundiert (POLLACK & HUANG, 2000; POLLACK ET AL., 2005; DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012). Bei der Übertragung kommt es zu einer Dämpfung und zu einem zeitlichen Versatz auftretender Temperaturschwankungen (POLLACK & HUANG, 2000; DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2015). Die Stärke der Dämpfung der Temperatursignale ist von der Temperaturleitfähigkeit des Karbonatgesteins und der Mächtigkeit der Gesteinsüberdeckung abhängig (POLLACK & HUANG, 2000; DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012).

Bezüglich der Eigenschaften des Klimasignals ist außerdem weniger die Stärke der Temperaturvariation als vielmehr die Dauer der Temperaturanomalie entscheidend: Tägliche Temperaturvariationen werden demnach in der Regel bereits nach einem halben Meter Tiefe gedämpft, saisonale Temperaturschwankungen können hingegen vereinzelt noch in Tiefen von 5-45 m registriert werden. (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012) Je tiefer die Lage der Höhle, desto geringer die saisonale Temperaturamplitude, weshalb die Höhlentemperatur häufig lediglich durchschnittlichen

Schwankungen von wenigen Hundertstel (GENTY, 2008; BOURGES ET AL., 2014) bis wenigen (COWAN ET AL., 2013) Grad Celsius unterliegt. Ist das saisonale Signal der Temperatur an der Oberfläche auch (noch) deutlich in der Höhle registrierbar, zeigt der Verlauf der Höhlentemperatur häufig eine nahezu perfekte Sinuskurve, die eine in etwa vergleichbare Periodenlänge besitzt und die neben der im Vergleich zum Temperaturverlauf an der Erdoberfläche geringeren Amplitude zusätzlich auch eine mehr oder weniger starke Phasenverschiebung erfährt (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012).

Der (zusätzliche) Einfluss eines advektiven Wärmetransports durch zirkulierende Luftmassen auf das Temperaturregime in Höhlen ist dadurch erkennbar, dass neben dem durch Konduktion gesteuerten, saisonalen Verlauf zusätzlich noch kurzzeitige Temperaturschwankungen registriert werden, da eine auftretende Höhlenventilation sehr viel schneller auf kurzfristige Klimaschwankungen an der Oberfläche reagieren kann (BADINO, 2005; BOURGES ET AL., 2006; DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012). Im Bereich von Höhleneingängen kann somit häufig der Fall beobachtet werden, dass der Verlauf der Höhlentemperatur zwar durch den konduktiven Wärmetransport dominiert wird, zusätzlich zu dem stabilen sinusförmigen Verlauf aber auch plötzliche und kurzfristige Temperaturschläge auftreten können. Die Häufigkeit dieses zusätzlichen advektiven Wärmetransports ist wiederum davon abhängig, wie stark und wie häufig Ventilationsprozesse auftreten. (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012)

2.5.3 Entstehung von Ventilationsvorgängen und Einfluss einer Höhlenventilation auf die CO₂-Konzentration der Höhlenatmosphäre

2.5.3.1 Einfluss verschiedener Arten von Luftströmungen auf die CO₂-Konzentration

Der PCO₂ der Höhlenluft ist gegenüber dem PCO₂ der Atmosphäre in der Regel erhöht (SPÖTL ET AL., 2005; BRECKER ET AL., 2012; RIECHELMANN ET AL., 2019B) und würde – wäre eine Höhle völlig von der Atmosphäre entkoppelt – so lange ansteigen, bis die Präzipitation von Calcit stoppt und eine Bildung von Speläothemen nicht mehr möglich wäre (COWAN ET AL., 2013; BOURGES ET AL., 2014). Die meisten Höhlen sind jedoch für gewöhnlich über eine variable Anzahl an Höhleneingängen oder nicht sichtbaren und/oder begehbaren Klüften im Karbonatgestein mit der Atmosphäre verbunden, sodass die erhöhten CO₂-Konzentrationen durch (saisonal) auftretende Ventilationsprozesse aus der Höhle entfernt werden (DE FREITAS ET AL., 1982; DE FREITAS & LITTLEJOHN, 1987; FAIMON ET AL., 2012). Da die Höhlenventilation somit die CO₂-Konzentration in Höhlen reguliert und damit indirekt für das Wachstum von Speläothemen verantwortlich ist, ist dies einer der am besten untersuchten Prozesse im Höhlenmonitoring (DE FREITAS ET AL., 1982; MATTEY ET AL., 2010).

Ventilationsprozesse können anhand ihrer zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen unterschieden und kategorisiert werden (FAIRCHILD & BAKER, 2012): Die am häufigsten auftretenden Mechanismen sind die temperaturgesteuerte, die windgesteuerte sowie die luftdruckgesteuerte Luftströmung (FAIRCHILD ET AL., 2006A; KOWALCZK & FROELICH, 2010; COWAN ET AL., 2013). Die temperatur-

und die luftdruckgesteuerte Luftströmung basieren auf einem Dichteunterschied zwischen der Luft innerhalb und außerhalb einer Höhle (SPÖTL ET AL., 2005; KOWALCZK & FROELICH, 2010; JAMES ET AL., 2015). Inwieweit welcher Mechanismus in Höhlen dominiert, ist abhängig von den äußeren klimatischen Bedingungen, der Morphologie der Landschaft oberhalb der Höhle, der Geometrie und Größe der Höhle und der Anzahl und Geometrie der Höhleneingänge (FAIRCHILD & BAKER, 2012; JAMES ET AL., 2015). In den gemäßigten Breiten dominiert die temperaturgesteuerte Luftströmung (COWAN ET AL., 2013).

2.5.3.2 Auftreten verschiedener temperaturgesteuerter Ventilationsprozesse

Für das Auftreten der temperaturgesteuerten Luftströmung ist die meist ganzjährig relativ konstante Höhlentemperatur der entscheidende Einflussfaktor (JAMES ET AL., 2015): In den Sommermonaten ist die Oberflächentemperatur höher als die Temperatur in der Höhle; die Luft innerhalb der Höhle ist dadurch dichter. In den Wintermonaten ist das Gegenteil der Fall. (WIGLEY & BROWN, 1976; DE FREITAS ET AL., 1982; SPÖTL ET AL., 2005) Liegen mindestens zwei Höhleneingänge in zwei unterschiedlichen Höhenlagen vor, tritt ein sogenannter Schornstein-Effekt auf (WIGLEY & BROWN, 1976; ATKINSON ET AL., 1983; RIECHELMANN ET AL., 2019B): Im Winter dringt die dichtere Luft der Atmosphäre in den unteren Eingang ein, wird in der Höhle erwärmt und verlässt die Höhle am oberen Eingang. Im Sommer verlässt die kalte dichtere Höhlenluft die Höhle am unteren Eingang, wobei durch den Sog die Luft der Atmosphäre am oberen Eingang hineingezogen und auf dem Weg nach unten abgekühlt wird. (BOURGES ET AL., 2014) Nicht sicht- und/oder begehbare Poren-, Kluft- oder Röhrennetzwerke können hier ebenfalls als Verbindung zur Oberfläche dienen (FAIRCHILD & BAKER, 2012).

In Höhlen mit nur einem Eingang kommt es zu saisonal offenen und/oder stagnierenden Bedingungen infolge von Konvektion (FAIRCHILD & BAKER, 2012; BOURGES ET AL., 2014; JAMES ET AL., 2015), wobei hier die Höhle tiefer als deren Eingang liegen muss (JAMES ET AL., 2015): Im Winter fällt die dichtere Außenluft in die Höhle hinein. Dadurch kommt es, infolge einer Strömung der kalten atmosphärischen Luft am Höhlenboden und einer Strömung der warmen Höhlenluft an der Höhlendecke, zu einem Austausch der CO₂-reichen Luft und dadurch zu offenen Bedingungen (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Im Sommer verbleibt die leichtere Außenluft hingegen an der Oberfläche und die dichtere Höhlenluft innerhalb der Höhle (FAIRCHILD & BAKER, 2012; BOURGES ET AL., 2014), weshalb sich infolge der stagnierenden Bedingungen die CO₂-Konzentration anreichert (BOURGES ET AL., 2014; JAMES ET AL., 2015). Dementsprechend würde bei Höhlen mit nur einem Eingang der PCO₂ der Höhlenatmosphäre nur in den Wintermonaten auf das CO₂-Niveau der Atmosphäre abfallen (JAMES ET AL., 2015).

In Besucherhöhlen können die natürlich induzierten Temperaturvariationen und Ventilationsprozesse gestört werden (BOURGES ET AL., 2014). Weiterhin stellen Besucher eine zusätzliche CO₂-Quelle dar (FAIMON ET AL., 2012).

3 Untersuchungsgebiet und Untersuchungsobjekte

3.1 Geographische, klimatische und geologische Übersicht, Verkarstung und Hydro(geo)logie der Frankenalb sowie Böden und Vegetation

3.1.1 Geographischer Überblick über die Fränkische Alb und das Untersuchungsgebiet

Die Fränkische Alb (oder Frankenalb) liegt im Freistaat Bayern im Südosten Deutschlands (ROSENDAHL, 2005; SONDRERSHAUS, 2008). Die Frankenalb bildet das nordöstliche Ende eines größeren Gebirgszuges, der sich von Nordost-Bayern über die Fränkische und Schwäbische Alb, die Schweiz und Frankreich bis nahe Lyon erstreckt (WURTH, 2002; TRAPPE, 2011). Die fränkische und schwäbische Alb werden durch den Meteoritenkrater des Nördlinger Ries voneinander getrennt (LANG, 2006). Die Frankenalb erstreckt sich vom Nördlinger Ries ausgehend und nördlich von der Stadt Ingolstadt verlaufend zunächst als breiter Gebirgsstreifen in Richtung Ost-Nordost, bis sie westlich der Stadt Regensburg in nord-nordwestlicher Richtung umbiegt und südlich des Mains endet (WURTH, 2002; HERBST ET AL., 2013). Am östlichen Rand des in NNW-verlaufenden Abschnitts der Frankenalb liegt das Ballungszentrum Nürnberg/Fürth/Erlangen, nordöstlich angrenzend die Stadtregion Bamberg und am nordwestlichen Rand das Stadtgebiet Bayreuth (BÄTZING, 2000). Aufgrund von paläogeographischen Gesichtspunkten wird die Fränkische Alb in die Nördliche, Mittlere und Südliche Frankenalb aufgeteilt (ZEISS, 1977; entnommen aus TRAPPE, 2011). Die Nördliche Frankenalb grenzt im Westen an das Regnitztal und im Norden an das Obermaintal. Im Osten liegen das Bayreuther und Kulmbacher Land und im Süden die Oberpfälzer Alb. (BAYLFU, 2011)

Die Fränkische Schweiz liegt im Norden der Fränkischen Alb (LANG, 2006). Die Nördliche Frankenalb ist geprägt von bizarren und malerischen Felsformationen und stellt sich als charakteristische Landschaft mit besonders tief eingeschnittenen, kastenförmigen Tälern und herausgerodierten Felsformationen dar (HENNINGSTEN & KATZUNG, 2006; ROTHE, 2009; BAYLFU, 2011). Neben dieser naturräumlichen Vielfalt bietet das Gebiet mit berühmten Dorfkirchen, Burgen und Ruinen zusätzlich auch eine kulturelle Vielfalt (HÜMMER & SAMIMI, 2002; BAYLFU, 2011), weshalb das Gebiet der Nördlichen Frankenalb in einem Reiseführer von 1829 „Fränkische Schweiz“ getauft wurde (BAYLFU/BLFD, 2004; BAYLFU, 2011). Die genaue Abgrenzung der Fränkischen Schweiz ist nicht immer eindeutig in der Literatur beschrieben (SONDRERSHAUS, 2008). Häufig wird die Fränkische Schweiz als das Gebiet angesehen, welches geographisch im Städtedreieck Bamberg-Bayreuth-Erlangen liegt und im Wesentlichen das Einzugsgebiet des größten Flusses der Nördlichen Frankenalb, der Wiesent, umfasst (BÄTZING, 2000; BAYLFU, 2011). Als eine weitere Untereinheiten schließen nördlich der Fränkischen Schweiz die Obermain-Alb (LANG, 2006) und südlich die Hersbrucker Schweiz an (LANG, 2006; BAYLFU, 2011).

Die Zoolithenhöhle (ZooH, 49°47'N/11°17'E) ist wenige hundert Meter nordwestlich der Ortschaft Burggailenreuth in der Gemeinde Ebermannstadt im „Hohlen Berg“ oberhalb des Wiesenttals ausgebildet (WURTH, 2002; HILPERT ET AL., 2005; RICHTER ET AL., 2014) und damit rund 7 km in östlicher Richtung von der nächstgrößeren Kleinstadt Ebermannstadt entfernt (WURTH, 2002). Die Kleine und Große Teufelhöhle (KTH und GTH, 49°45'N/11°25'E) liegen ca. 2 km in südöstlicher Richtung von der Stadt Pottenstein entfernt am Westhang des Weiherbachtals (BRUNNER, 1951; SACHS, 1998). Die Entfernung nach Westen zu der nächstgrößeren Stadt Pegnitz beträgt ca. 9 km. Pottenstein ist ca. 8,5 km von Burggailenreuth entfernt – die Distanz zwischen ZooH und KTH beträgt damit etwa 10 km. Das Untersuchungsgebiet liegt ca. 35 km in südöstlicher Richtung von der Stadt Bamberg und etwa 30 km in nordöstlicher Richtung von der Großstadt Erlangen entfernt. Von der Großstadt Nürnberg (Lage der historischen Archive) ist das Untersuchungsgebiet rund 40 km entfernt. Abbildung 3.1 verdeutlicht das für die Fränkische Schweiz charakteristische Landschaftsbild. Abbildung 3.2 zeigt die Lage der Fränkischen Alb innerhalb Mitteleuropas, die Position der Frankenalb im Freistaat Bayern und die Lokation der Zoolithenhöhle und der Kleinen Teufelhöhle.



Abbildung 3.1: Drei heraserodierte Felsformationen als Beispiele für das charakteristische Landschaftsbild der Fränkischen Schweiz. Bildausschnitt A: Burg Hohenstein östlich von Erlangen (bereits Hersbrucker Schweiz; Aufnahme: D. Preu, FHKF), Bildausschnitt B: Felsformation in Tüchersfeld (nordöstlich von Gößweinstein), Bildausschnitt C: Pottensteiner Schloss in Pottenstein (Aufnahmen: Canon EOS 550D, Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

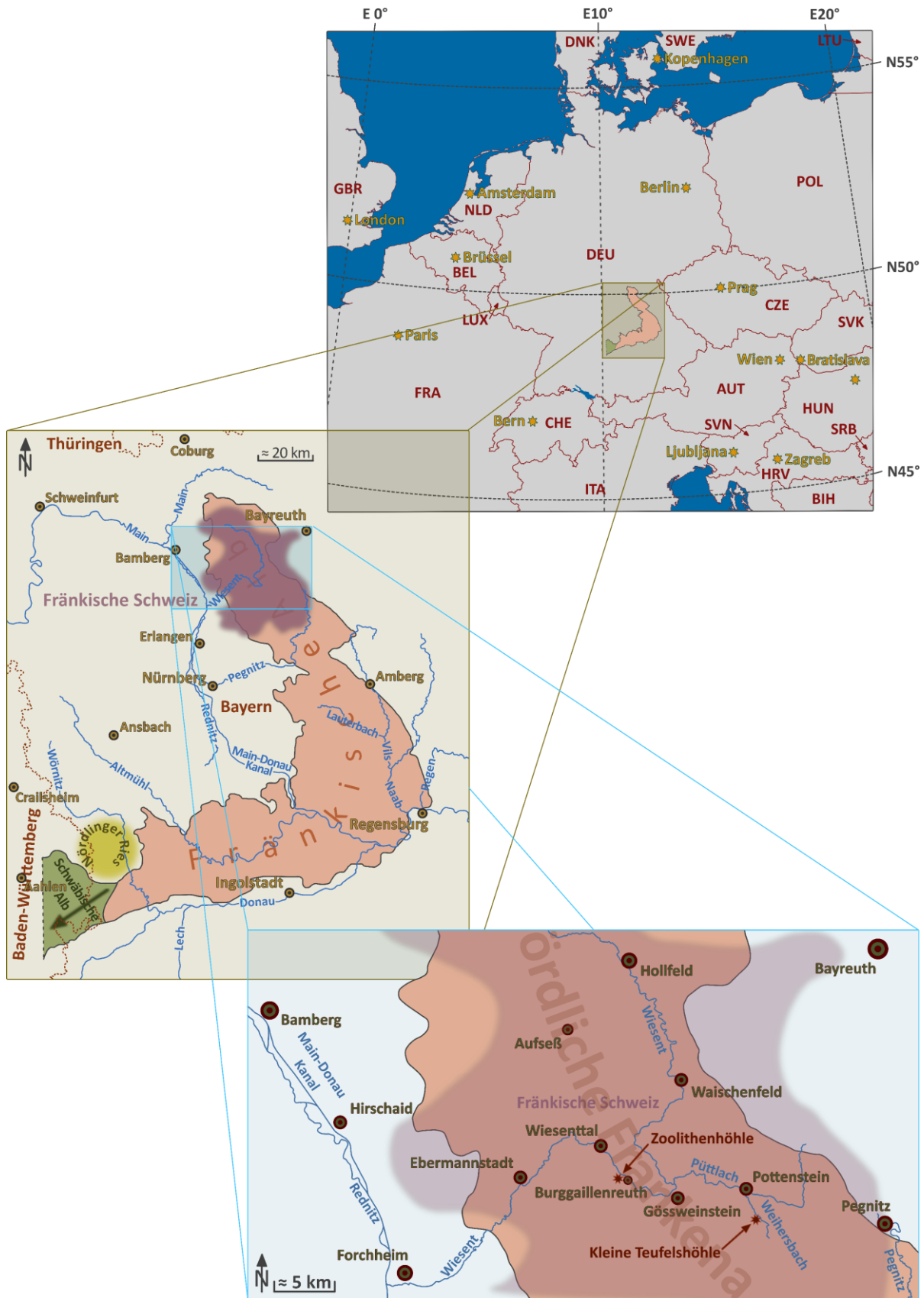


Abbildung 3.2: Geographische Übersichtsskizze mit (1) der Lage der Fränkischen Alb im Südosten der Bundesrepublik Deutschland, (2) der Position der Frankenalb, der Schwäbischen Alb sowie des Nördlinger Ries im Freistaat Bayern und den Grenzen der Fränkischen Schweiz im Norden der Fränkischen Alb sowie (3) die genaue Lokation der Zoolithenhöhle und der Kleine Teufelhöhle innerhalb der Fränkischen Schweiz bzw. der Nördlichen Frankenalb (Umriss der Frankenalb in Anlehnung an WURTH, 2002; Originalabbildung aus ZEISS, 1977; Zeichnung erstellt mit GOOGLE EARTH PRO, 2020 und Inkscape 1.0).

3.1.2 Klima in Deutschland, auf der Frankenalb und im Untersuchungsgebiet

3.1.2.1 Klimatische Verhältnisse in Deutschland und die Nordatlantische Oszillation

Deutschland liegt in der warm-gemäßigten Klimazone der mittleren Breiten, in einem Übergangsbereich zwischen dem maritimen Klima Westeuropas und dem kontinentalen Klima Osteuropas (DWD, 2020b; DWD, 2020c). Das Klima in Mitteleuropa wird somit durch den Einfluss feuchter atlantischer Luftmassen mit gemäßigten Temperaturen sowie trockener kontinentaler Luftmassen geprägt. Großräumige Zirkulationsmuster bestimmen dabei, welche Luftmassen dominieren, was in einer großen Variabilität der Jahreszeiten einzelner Jahre und des Klimas im Allgemeinen resultiert. (DWD, 2020c) Aufgrund der zahlreichen Mittelgebirge und der daraus bedingten topographischen Unterschiede erfahren die klimatischen Verhältnisse in Deutschland zusätzlich eine starke Strukturierung, was auch beim Klima zu regionaler Vielfältigkeit führt (DWD, 2020b; DWD, 2020c). Im Hinblick auf die Lufttemperatur sind die Höhenlage und der Abstand zum Meer entscheidend (DWD, 2020c). Der Einfluss maritimer Luftmassen nimmt von Nordwest nach Südost ab und sorgt dabei für milde Winter und mäßig heiße Sommer (DWD, 2020b; DWD, 2020c).

Das für die nördliche Hemisphäre bedeutendste Zirkulationsmuster ist die Nordatlantische Oszillation (NAO) (TINZ, 2002; HURRELL ET AL., 2003; HENSE & GLOWIENKA-HENSE, 2008). Die Großwetterlage in Europa wird größtenteils von einem Tiefdruckgebiet über Island (dem Islandtief) und einem Hochdruckgebiet über den Azoren/Lissabon (dem Azorenhoch) gesteuert, wobei sowohl die Intensität als auch die Aktionszentren dieser Druckgebilde stark schwanken können (HURRELL ET AL., 2003; HENSE & GLOWIENKA-HENSE, 2008). Die NAO beschreibt diese Schwankungen des Luftdruckunterschieds zwischen dem Islandtief und dem Azorenhoch mithilfe eines Index (TINZ, 2002; HURRELL & DESER, 2010): Sind Hoch- und Tiefdruckgebiet stark ausgebildet, wird der dadurch bedingte große Luftdruckunterschied mithilfe von starken Westwinden ausgeglichen, was den Transport von milder und feuchter Atlantikluft nach Mittel- und Nordeuropa zur Folge hat und als positiver NAO-Index (NAO⁺) bezeichnet wird (HURRELL ET AL., 2003; WACKERBARTH ET AL., 2012). Im Falle eines negativen NAO-Index (NAO⁻) sind Islandtief und Azorenhoch nur schwach ausgebildet, es treten deutlich geringere Westwinde auf und der Einfluss anderer Wetterlagen auf das Klima in Mittel- und Nordeuropa überwiegt (BALDINI ET AL., 2008a; HENSE & GLOWIENKA-HENSE, 2008). Da sich ein großer Luftdruckunterschied bevorzugt in den Wintermonaten entwickeln kann, ist der Einfluss der NAO auf das Wettergeschehen in Europa besonders im Winter spürbar; im Sommer ist der Einfluss hingegen nur schwach ausgeprägt (TINZ, 2002; HURRELL ET AL., 2003). Liegt also ein positiver NAO-Index im Winter vor, treten in Mittel- und Nordeuropa erhöhte Wintertemperaturen und Niederschlagsmengen auf. Bei einem negativen NAO-Index dominieren hingegen kalte und trockene Luftmassen aus Osteuropa – geringere Wintertemperaturen und Niederschlagsmengen sind die Folge. (BALDINI ET AL., 2008a; WACKERBARTH ET AL., 2012).

3.1.2.2 Klima in Deutschland im Monitoring-Zeitraum 2016-2019

Die Jahresdurchschnittstemperatur in Deutschland liegt für den Zeitraum 1961-1990 (als international gültige Klimareferenzperiode) bei 8,2 und für den aktuelleren 30-Jahres-Zeitraum (1981-2010) bei 8,9 °C (DWD, 2020b; DWD, 2020c). Die Mitteltemperatur für das Jahr 2016 lag bei 9,5 und für das Jahr 2017 bei 9,6 °C. Die Temperatur der Zeiträume 1961-1990 und 1981-2010 wurden damit um 1,3 und 0,6 (2016) und 1,4 und 0,7 °C (2017) überschritten. (DWD, 2017; DWD, 2018) Mit einer Mitteltemperatur von 10,5 °C war das Jahr 2018 das bisher wärmste jemals gemessene Jahr seit Beginn der regelmäßigen Wetteraufzeichnung. Die Jahresmitteltemperatur lag damit 2,3 und 1,6 °C über dem Wert der international gültigen Klimareferenzperiode und des aktuellen Vergleichszeitraums. (DWD, 2020A) Mit einer mittleren Temperatur von 10,3 °C war 2019 (zusammen mit 2014) das bislang zweitwärmste aufgezeichnete Jahr. Gegenüber den Zeiträumen 1961-1990 und 1981-2010 ergaben sich demnach Abweichungen von 2,1 und 1,4 °C. (DWD, 2020b) In den letzten 139 Jahren lag der Temperaturanstieg bei etwa 1,6 °C (DWD, 2020b; DWD, 2020c).

In Deutschland fallen im Durchschnitt 789 mm (Mittel 1961-1990) Niederschlag pro Jahr (DWD, 2020c). Im aktuellen Vergleichszeitraum 1981-2010 fielen 818 mm (DWD, 2020b). Das Jahr 2016 war mit ca. 733 mm zu trocken und erreichte lediglich rund 93 und 90 % des Niederschlags der Vergleichszeiträume 1961-1990 und 1981-2010 (DWD, 2017). Das Jahr 2017 war hingegen mit ca. 859 mm Niederschlag bzw. mit rund 105 (1961-1990) und 109 % (1981-2010) der Niederschlagsmengen der beiden Referenzzeiträume zu feucht. Nach sechs zu trockenen Jahren nacheinander gliedert sich 2017 damit als nasserer Jahr in die Klimazeitreihe seit 1881 ein. (DWD, 2018) Im Gegensatz dazu war das Jahr 2018 wiederum sehr trocken und ordnet sich mit ca. 586 mm – dies entspricht lediglich rund 72 und 74 % der Niederschlagsmengen in den Referenzzeiträumen 1961-1990 und 1981-2010 – als viert trockenstes Jahr in die Klimazeitreihe seit 1881 ein (DWD, 2020A). Das Jahr 2019 erreichte deutschlandweit mit 735 mm Niederschlagshöhe lediglich rund 90 (1981-2010) bzw. etwa 93 % (1961-1990) der langjährigen mittleren Jahressumme (DWD, 2020b), weshalb das Jahr 2017 seit 2010 als einziges zu nasses Jahr eingestuft wurde (DWD, 2018).

3.1.2.3 Klimatische Verhältnisse in der Nördlichen Frankenalb

Die jährliche Niederschlagsmenge auf der Nördlichen Frankenalb, welche auf der Hochfläche rund 800 mm beträgt, ist auf ein primäres Maximum in den Sommermonaten und ein sekundäres Maximum in den Wintermonaten aufgeteilt – stärkere Schneefälle im Winter sind damit also keineswegs unüblich (MÜLLER-HOHENSTEIN, 1971, entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Laut BAYLFU (2011) beträgt die durchschnittliche jährliche Niederschlagsmenge in dem Gebiet 700 mm, womit die Nördliche Frankenalb zu den regenärmeren Gebieten Bayerns gehört. HÜMMER & SAMIMI (2002) geben für die nördliche Fränkische Alb Jahresniederschläge von 650-950 mm an. Bezüglich einer

Jahresmitteltemperatur nennt MÜLLER-HOHENSTEIN (1971) einen Wertebereich von 7-8 °C (entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Für die südliche Frankenalb gibt TRAPPE (2011) (ebenfalls) eine mittlere Jahrestemperatur von 7-8 °C und um 1 °C geringere Temperaturen in höhergelegenen Gebieten an.

3.1.2.4 Klimatische Verhältnisse im Untersuchungsgebiet

In Abbildung 3.3 ist ein kombiniertes Klimadiagramm aus Monatsmitteltemperatur und -niederschlagsmenge (Zeitraum 1914-2003) der Orte Gößweinstein und Bamberg dargestellt.

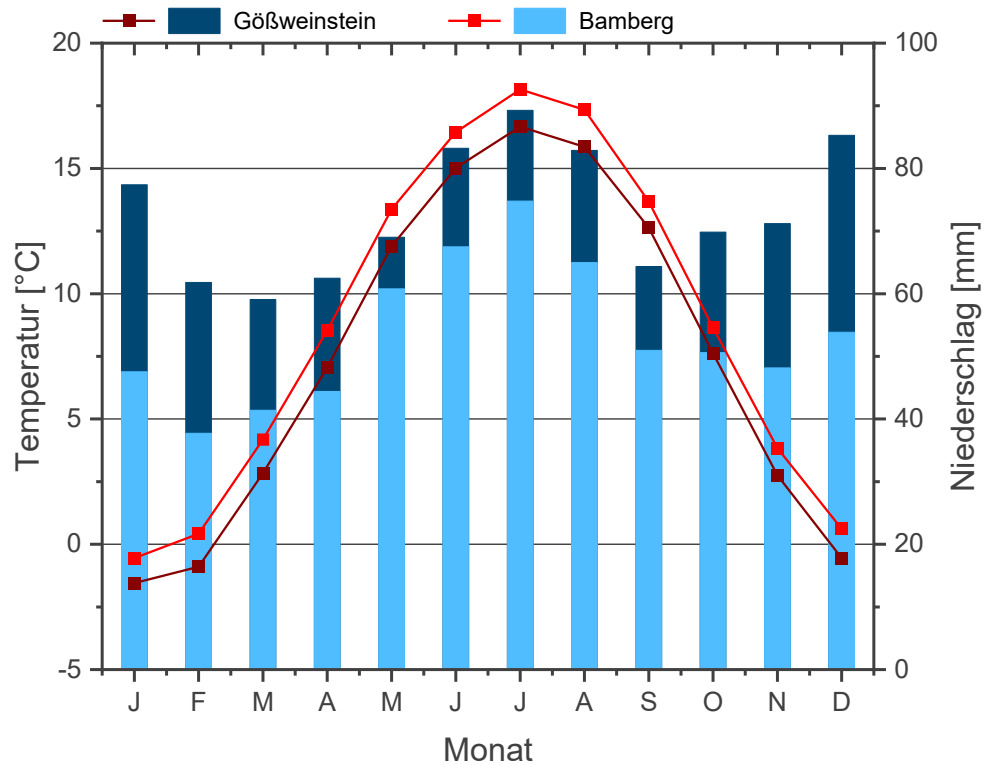


Abbildung 3.3: Kombiniertes Klimadiagramm aus den Daten der meteorologischen Messstation Gößweinstein des DWD sowie der Stadt Bamberg. Dargestellt sind die Lufttemperatur und die Niederschlagsmenge der Monate Januar (J) bis Dezember (D) gemittelt über den Zeitraum 1914-2003 (bei DWD-Klimastation Gößweinstein ohne das Jahr 1945). Die meteorologischen Daten der Stadt Bamberg werden aus den Daten der DWD-Klimastation Bamberg-Sternwarte (1914-1948; Ende der Aufzeichnung: 1958; Höhe: 282 m über Normalnull (m ü. NN)) und den Daten der DWD-Klimastation Bamberg (1949-2003; zuverlässige Qualität der Daten ab 1949; Höhe: 240 m ü. NN) zusammengesetzt. Gößweinstein liegt direkt im Untersuchungsgebiet. Der ausgewählte Darstellungszeitraum repräsentiert gleichzeitig den Aufzeichnungszeitraum an der DWD-Station Gößweinstein (Datenaufzeichnungsende: Juni 2004). Ein Vergleich mit der DWD-Klimastation Bamberg wird herangezogen, da diese am nächsten zum Untersuchungsgebiet gelegen ist und hochaufgelöste, aktuelle Klimadatenätze bereitstellt, weshalb diese Daten die Grundlage des Monitoring-Programms bilden (Quelle: Climate Data Center (cdc) des Deutschen Wetterdienstes: dwd.de/cdc, 2020; dargestellt mit Origin Pro; die dazugehörigen Daten sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden).

Gößweinstein (Höhe der Klimastation: 443 m über Normalnull (m ü. NN)) liegt in der Fränkischen Schweiz mit direkter Position im Untersuchungsgebiet (siehe Abbildung 3.2). Die DWD-Klimainformationen für Bamberg gelten für eine Höhe von ca. 255 m ü. NN (siehe Bildunterschrift).

Der Temperaturverlauf für Gößweinstein zeigt hohe Temperaturen in den Sommer- (April-September) und niedrige Temperaturen in den Wintermonaten (Oktober-März). Das Temperaturmaximum liegt

mit ca. 16,7 °C im Juli; das Temperaturminimum (-1,55 °C) im Januar. Die maximale jährliche Temperaturspanne liegt demnach bei ca. 18,1 °C. Bezüglich der international gültigen Klimareferenzperiode beläuft sich die Jahresdurchschnittstemperatur auf 7,37 °C, im Zeitraum 1914-2003 liegt der Temperaturdurchschnitt bei 7,58 °C.

Der Temperaturverlauf für Bamberg ist dem von Gößweinstein sehr ähnlich und verläuft aufgrund der geringeren Höhenlage der Stadt (bzw. der beiden DWD-Messstationen) etwas oberhalb der dunkelroten Kurve. Würde man die Temperaturdaten der Stadt Bamberg bei einer Höhendifferenz von rund 188 m an die Höhenlage von Gößweinstein anpassen (0,0065 °C/m, LACHNIET, 2009; siehe Abschnitt 2.3.2), würde die (berechnete) Temperaturkurve der Stadt Bamberg fast deckungsgleich mit der Temperaturkurve von Gößweinstein verlaufen und im Zeitraum 1914-2003 nur um rund 0,05 °C von der Jahrestemperatur der DWD-Station Gößweinstein abweichen. Die monatlichen Temperaturen korrelieren mit einem r_p von 0,9997 ($p < 0,001$, $n = 12$, $r_{sp} = 1$; r_p , r_{sp} und der p-Wert werden in Abschnitt 4.2.8 näher erläutert). Die berechnete Jahresdurchschnittstemperatur der DWD-Station Bamberg für die international gültige Klimareferenzperiode liegt bei 7,24 °C und weicht damit nur um 0,13 °C von dem Wert der Klimastation Gößweinstein ab. Der berechnete Temperaturmittelwert für den Zeitraum 1914-2003 liegt bei 7,43 °C und damit ebenfalls nur 0,15 °C von dem Durchschnittswert des Untersuchungsgebietes entfernt. Die Jahresdurchschnittswerte beider DWD-Klimastationen korrelieren im Zeitraum 1914-2003 mit einem r_p von 0,97 ($p < 0,001$, $n = 89$, $r_{sp} = 0,96$). Aufgrund dieser hohen Übereinstimmung stellen die Temperaturdaten der Stadt Bamberg eine zuverlässige Datengrundlage für die Untersuchungen im Rahmen des Monitoring-Programms dar.

Die Niederschlagsmenge für Gößweinstein (Zeitraum 1914-2003) weist mit 89,3 mm im Juli ein erstes Maximum auf. Auch im Juni und August liegt die Niederschlagshöhe über einem Wert von 80 mm, was im Vergleich zu den übrigen Sommermonaten ein deutliches Niederschlagsplus von > 10 mm darstellt. Ein zweites Maximum tritt zum Jahresende/-beginn auf, wobei die Niederschläge im Dezember den zweithöchsten Monatswert erreichen. Der geringste Niederschlag tritt im Zeitraum Februar bis April mit dem Minimum im März (59,1 mm) auf. Für die international gültige Klimareferenzperiode beläuft sich der jährliche Niederschlag auf rund 903 mm. Im Zeitraum 1914-2003 liegt der Durchschnittswert des Niederschlags bei ca. 887 mm.

Der Niederschlagsverlauf für Bamberg zeigt, dass in jedem Monat geringere Regenmengen auftreten. Das Niederschlagsmaximum in Bamberg liegt zwar ebenfalls im Juli (74,8 mm), infolge der deutlich geringeren Niederschlagshöhen in den Wintermonaten ist jedoch kein eindeutiges sekundäres Maximum im Dezember und Januar erkennbar. Der geringste Niederschlag tritt wiederum in den Monaten Februar bis April auf, mit einem Minimum im Februar (37,7 mm). Bamberg besitzt damit eine durchschnittliche Jahresniederschlagsmenge von 643 mm. Für die international gültige

Klimareferenzperiode und für den Zeitraum 1914-2003 liegt der jährliche Niederschlag bei rund 634 und etwa 640 mm und damit ca. 270 und 250 mm unter den beiden Niederschlagsmitteln der Klimastation Gößweinstein. Die monatlichen Niederschläge (Zeitraum 1914-2003) korrelieren mit einem r_p von 0,81 ($p < 0,005$, $n = 12$, $r_{sp} = 0,80$). Weiterhin korrelieren die Jahresdurchschnittswerte im Zeitraum 1914-2003 mit einem r_p von 0,81 (p -Wert $< 0,001$, $n = 89$, $r_{sp} = 0,82$). Folglich können auch die Niederschlagsdaten der DWD-Station Bamberg für mögliche Interpretationen hinsichtlich der Niederschlagsmenge im Projektgebiet herangezogen werden.

3.1.3 Geologischer, stratigraphischer und tektonischer Überblick über die Fränkische Alb

3.1.3.1 Überblick über die Region Franken und die Fränkischen Alb

Der oberfränkische Raum wird zu einem der geologisch vielfältigsten Bereiche Mitteleuropas gezählt und schließt dabei Teile zweier geologischer Großregionen ein: Der Nordosten wird zum Grundgebirge gezählt, der Südwesten mit dem Süddeutschen Schichtstufenland zum Deckgebirge (EICHHORN ET AL., 2003). Das Grundgebirge gehört zum Westteil der Böhmisches Masse (WURTH, 2002) und umfasst mit dem Frankenwald, dem Bayerischen Vogtland und dem Fichtelgebirge vor allem Teilgebiete der Saxothuringischen Zone (HENNINGSEN & KATZUNG, 2008; ROTHE, 2009). Die Gesteine wurden vor mehr als ca. 300 Mio. Jahren im Devon und Karbon (417-358 und 417-296 Mio. Jahre v.h., ROTHE, 2009) tektonisch verformt, dabei in unterschiedlichem Maße verfaltet und zum Teil metamorph überprägt – das dadurch entstandene Gebirge wird als Variszikum bezeichnet (EICHHORN ET AL., 2003; ROTHE, 2009).

Das wesentlich jüngere, überwiegend mesozoische (< 251 Mio. Jahre v.h., HENNINGSEN & KATZUNG, 2008) Süddeutsche Schichtstufenland wird aus größtenteils parallelen, meist flach nach Osten bzw. Südosten einfallenden Sedimenten aufgebaut, die vor allem in der Trias (251-208 Mio. Jahre v.h., ROTHE, 2009) und im Jura (208-144 Mio. Jahre v.h., ROTHE, 2009) abgelagert wurden und dem variszischen Grundgebirge aufliegen (WURTH ET AL., 2002; BAYLFU, 2015). Die Fränkische und Schwäbische Alb bestehen im Wesentlichen aus Gesteinen der Epoche des Juras (BRACHERT, 1992) und bilden die höchsten Schichtstufen des Süddeutschen Schichtstufenlandes (WURTH ET AL., 2002). Nordwestlich der Fränkischen Alb im Gebiet um die Frankenhöhe und den Steigerwald stehen vor allem triassische Gesteine an (HENNINGSEN & KATZUNG, 2008). Im Süden tauchen die jurassischen Gesteinsschichten der Schwäbisch-Fränkischen Alb unter die Alpenvorlandmolasse ab (WURTH ET AL., 2002).

Nach Osten und Nordosten grenzt das Deckgebirge über Großstörungenzonen, wie beispielsweise die Nordwest-Südost-streichende Fränkische Linie (EICHHORN ET AL., 2003), an das variszische Grundgebirge (WURTH, 2002). Dabei schließt sich nordöstlich der Fränkischen Alb noch das Ostbayerische Schollenland als Deckgebirgseinheit an. Während die Sedimentgesteine des Süddeutschen Schichtstufenlandes nur wenig durch größere Verwerfungen zerstückelt sind, werden in diesem Gebiet die Sedimente neben der Fränkischen Linie auch durch weitere vorhandene Großstörungenzonen

zerlegt. (HENNINGSEN & KATZUNG, 2008) Die Teilgebiete der saxothuringischen Zone des variszischen Grundgebirges werden nach Südwesten hin also vor allem durch die Fränkische Linie – an dieser Verwerfung wurde die nordöstliche Scholle des Grundgebirges aufgrund tektonischer Prozesse zum Teil mehr als 1000 m (HENNINGSEN & KATZUNG, 2008) angehoben – von der Süddeutschen Schichtstufenlandschaft abgegrenzt (ROTHER, 2009). In mehreren Gebieten südwestlich der Fränkischen Linie treten mit dem im Perm (296-251 Mio. Jahre v.h., ROTHER, 2009) abgelagerten Rotliegenden die ältesten Ablagerungen der Süddeutschen Schichtstufenlandschaft auf (EICHHORN ET AL., 2003).

Während die Gesteine des Unteren (Lias, 205-180 Mio. Jahre v.h., MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) und des Mittleren (Dogger, 180-155 Mio. Jahre v.h., MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) Juras nur im Bereich der Schichtstufen der Schwäbischen und Fränkischen Alb anzutreffen sind (TRAPPE, 2011), wird das Landschaftsbild der Schwäbischen und Fränkischen Schweiz vor allem von den Gesteinen des oberen Juras (Malm, 155-140 Mio. Jahre v.h., MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) geprägt (ROTHER, 2009). Diese Karbonatgesteinskomplexe des Malms bilden mit dem sogenannten Albtrauf eine markante Steilstufe aus (EICHHORN ET AL., 2003; HENNINGSEN & KATZUNG, 2008). Infolge des Albtraufs hebt sich die Nördliche Frankenalb am Westrand von den angrenzenden Landschaften ab. Der Höhenunterschied zwischen der Hochfläche der Nördlichen Frankenalb und dem Albvorland liegt im Westen gegenüber dem Regnitz- und Maintal bei bis zu 300 m. (HÜMMER & SAMIMI, 2002; WELSS, 2005) Das Gebiet der Nördlichen Frankenalb liegt zwischen 280 und 640 m ü. NN (BAYLFU, 2011).

3.1.3.2 Ablagerung und Stratigraphie der triassischen Gesteinsschichten

Während der Trias (Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper; RUTTE, 1992), lag Nordbayern am Rand des Germanischen Beckens, in dem zeitweise kontinentale und flachmarine Verhältnisse auftraten (EICHHORN ET AL., 2003; BAYLFU, 2015). Das Becken wurde nach Süden hin durch das Vindelizische Land und nach Osten hin durch die Böhmisches Masse begrenzt (KOCH & WEISS, 2005). Zur Zeit der Ablagerung des **Buntsandsteins** (\approx Untertrias, 251-241 Mio. Jahre v.h., ROTHER, 2009) wurden in das überwiegend kontinentale Becken von den umliegenden Hochflächen sandige und tonige Sedimente eingetragen (EICHHORN ET AL., 2003; BAYLFU, 2015). Aufgrund der Ausbreitung eines epikontinentalen Randmeeres, ist der nach oben angrenzende, grau gefärbte **Muschelkalk** (\approx Mitteltrias, 241-229 Mio. Jahre v.h., ROTHER, 2009) hingegen fast ausnahmslos infolge maritimer Ablagerungsbedingungen entstanden. Der fränkische Muschelkalk wird häufig in die Einheiten Wellenkalk, mittlerer Muschelkalk und Hauptmuschelkalk (oberer Muschelkalk) eingeteilt. (RUTTE, 1992)

Während der Bildung des **Keupers** (\approx Obertrias, 229-208 Mio. Jahre v.h., ROTHER, 2009) nahmen wieder die kontinentalen Einflüsse auf die Sedimentation im Germanischen Becken zu (EICHHORN ET AL., 2003). Dabei wurde das Flachmeer zum einen zeitweise vom Ozean abgeschnürt und Evaporite (Gips und

Anhydrit) gebildet. Zum anderen wurden infolge von Süßwasserzuflüssen große Mengen an Sand in das Becken eingetragen. (EICHHORN ET AL., 2003; BAYLFU, 2015) Der Keuper wird in den Lettenkeuper, Mittleren Keuper und den Rhät (biostratigraphisch bereits Lias) untergliedert. Der Mittlere Keuper wird weiter in den Gips- und Sandsteinkeuper unterteilt. (RUTTE, 1992; EICHHORN ET AL., 2003) Die bunte Abfolge von Sand- bis Dolomitsteinen in den Schichten des Gipskeupers mit dazwischengeschalteten Evaporiten weist auf mehrfache Vorstöße und Regressionen des Meeres hin. Der Sandsteinkeuper in Form von Sandsteinschichten mit zwischengeschalteten tonig-mergeligen Lagen bildete sich hingegen vorwiegend auf einem flachen Festland. (EICHHORN ET AL., 2003) Der Sandsteinkeuper wird dabei vor allem durch den Blasensandstein und Burgsandstein repräsentiert (RUTTE, 1992). Zum Ende des Mittleren Keupers hin wurden rötliche Ton- und Mergellagen sedimentiert (BAYLFU, 2015). Diese oberste Schicht wird als rötlicher Feuerletten bezeichnet (RUTTE, 1992). Zur Zeit der Bildung des Rhät stieß das Meer wieder mehrfach in das oberfränkische Gebiet vor, zeitgleich wurden aufgrund eines Flusssystemes aus südlicher Richtung große Mengen an Sand eingetragen (EICHHORN ET AL., 2003; BAYLFU, 2015). Bei einer Mächtigkeit der Trias-Ablagerungen von 1.200 m entsprechen die Keuperschichten fast 50 % der im Trias abgelagerten Sedimente (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013), welche die Grundlage der darüber anstehenden Juraschichten bilden (RUTTE, 1992).

3.1.3.3 Ablagerung und Stratigraphie der jurassischen Gesteinsschichten

Auch die Entstehung der jurassischen Gesteine resultierte zum größten Teil aus der Ablagerung von marinen Sedimenten in einer Art Wanne zwischen Festlandbereichen (BAYLFU, 2015). Während des unteren und mittleren Juras wurde das flachmarine Jurameer im Germanischen Becken immer noch durch das Vindelizische Land von der Tethys im Süden abgetrennt (WURTH, 2002; KOCH & WEISS, 2005). Sedimente wurden auch weiterhin in das Germanische Becken eingetragen. Infolge von tektonischen Prozessen stieg das Meeresniveau jedoch kontinuierlich an, die Vindelizische Schwelle wurde überflutet und es bildete sich ein flaches, epikontinentales Meer, aus dem unterschiedliche Gesteinspakete absedimentierten. Lias, Dogger und Malm werden daher auch als Schwarzer, Brauner und Weißer Jura bezeichnet, wobei diese Einteilung auf der Farbgebung der jeweils dominierenden tonigen, sandigen und karbonatischen Ablagerungen beruht. (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013)

Vom Lias bis in den Dogger hinein wurden in dem Jurameer weitestgehend dunkle Tone, Mergel- und Sandsteine abgelagert (BAYLFU, 2015). Im **Lias** dominieren schwarze bis graue Tonsteine mit dazwischengeschalteten Sandsteinen, Kalkmergeln und Kalkbänken (RUTTE, 1992; ROTHE, 2009). Die Sandsteine des unteren Lias werden zusammen mit dem Rhät als Rhätolias-Sandstein zusammengefasst (RUTTE, 1992; EICHHORN ET AL., 2003). Darüber folgt der Arientensandstein, in dem Flusssande mit feinen Glimmersanden und Tonen vermischt sind (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992,

entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Anschließend wurden Ton- und Mergelsteine mit untergeordneten, fossilreichen Kalk- und Sandsteinbänken absedimentiert (EICHHORN ET AL., 2003). Der blaue Numismalmergel besteht aus dünnschichtigen Mergeln und Kalksteinbänken (RICHTER, 1985, entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Darüber folgt der Amaltheenton und der Posidonienschiefer als bekannteste Schicht des Lias (RUTTE, 1992; EICHHORN ET AL., 2003). Die Gesteine des Lias sind überwiegend weich und verwitterungsanfällig, weshalb natürliche Aufschlüsse nur selten anzutreffen sind. Die Formationen treten vor allem rund um die Fränkische Alb auf und bilden den Hangfuß des Schichtstufenlandes. Zumindest auf Höhe des Rhätolias-Sandsteins und des Posidonienschiefers konnten sich markante Schichtstufen entwickeln. (EICHHORN ET AL., 2003)

Das vorstoßende Meer breitete sich im **Dogger** weiter aus, da sich das Vindelizische Land weiter absenkte (RICHTER, 1985, entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Durch die Öffnung der Regensburger Straße wurde das Vindelizische Land endgültig von der Böhmisches Masse abgetrennt und der Südteil des Böhmisches Massivs teilweise überflutet (RUTTE, 1992). Aufgrund des ruhigen Flachmeeres wurde der Opalinuston in Form von dunkelgrauen Schiefertönen und Mergeln gebildet (RICHTER, 1985, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; RUTTE, 1992). Darauf folgt der Eisensandstein als mariner Sandstein (RUTTE, 1992; EICHHORN ET AL., 2003). Der darüber nachfolgende dunkle Ornatenton besteht vor allem aus Ton-, Tonmergel- und Mergelsteinen (RUTTE, 1992; WURTH, 2002). Die Gesteine des Doggers bilden den Sockel der Fränkischen Alb und sind als Umrandung überall in Oberfranken zu finden (EICHHORN ET AL., 2003). Die Doggerstufe ist meist anhand der zurückhaltenden Hangneigung erkennbar (ROTHER, 2009). Im Bereich des Eisensandsteins konnte sich innerhalb der Schichtstufenlandschaft hingegen eine deutliche mittlere Stufe zwischen der Keuperstufe und der Malmstufe ausbilden (RUTTE, 1992).

Der **Malm** stellt die deutlichste Steilstufe des Schichtstufenlandes (ROTHER, 2009) und eines der markantesten Schichtglieder dar. Zu Beginn des Malms wurde das Vindelizische Land vollständig überflutet. (EICHHORN ET AL., 2003) Das Meer in Nordbayern hatte damit erstmals einen offenen Zugang zum südlich gelegenen Tethysmeer. Unter tropisch-heißen Klimabedingungen konnten dadurch Kalke und Mergel absedimentiert werden. (RICHTER, 1985, MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) Der Malm wird in die drei Stufen Oxfordium (Malm- α und - β), Kimmeridgium (Untere Kimmeridgium (ki1), Malm- γ ; Mittleres Kimmeridgium (ki2), Malm- δ ; Oberes Kimmeridgium (ki3), Malm- ϵ) und Tithonium (Malm- ζ 1-6) unterteilt (KOCH & WEISS, 2005). Die Oxfordschichten werden häufig auch als Unterer Malm, ki1-2 als Mittlerer Malm und ki3 und Tithonium als Oberer Malm bezeichnet (SCHIRMER, 1981, entnommen aus EICHHORN ET AL., 2003).

Im Malm wird bezüglich der Ausprägung der Karbonatgesteine zwischen der geschichteten Bank-Fazies und der massigen Riff-Fazies unterschieden. Die Bank-Fazies wird von Kalken, Kalkmergeln und Mergeln repräsentiert. (RICHTER, 1985, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) Dabei dominieren im

nördlichen Bereich der Frankenalb mergelige Gesteinsschichten (Mergel-Fazies), während im mittleren und südlichen Bereich der Frankenalb die Bank-Fazies aus Kalkschichten (Bankkalk-Fazies) aufgebaut wird (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Zu Beginn der Malmzeitlichen Gesteinsabfolge stehen die grauen Unteren Mergelkalke und darüber die fossilreichen, mergelarmen und gebankten Werkkalke an (RUTTE, 1981, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; KOCH & WEISS, 2005). Dabei überwiegen im südlichen Bereich die Werkkalke und in der Nördlichen Frankenalb die Unteren Mergelkalke. Dazwischen (in vertikaler Richtung) sind die massigen Kalke der Riff-Fazies lokal ausgebildet. Um die fazialen Änderungen in den Unteren Kimmeridge-Schichten nachzuverfolgen, werden meist die Leithorizonte des Platynota- und Crussoliensis-Mergels herangezogen. (ROTHER, 2009) In der Nördlichen Frankenalb besitzen diese Leithorizonte eine deutlich größere Mächtigkeit und bilden zusammen die Oberen Mergelkalke aus. Die Riff-Fazies ist im ki1 nun sehr viel deutlicher, aber noch nicht flächendeckend ausgebildet, weshalb die Fazieszonierung zwischen dem nördlichen und südlichen Bereich weiter stark ausgeprägt ist. (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus EICHHORN ET AL., 2003) Erst im Malm- δ erfährt die Riff-Fazies ihre größte Ausbreitung (WURTH, 2002), weshalb zum Ende von ki2 hin die Bank-Fazies nahezu flächendeckend die Riff-Fazies ersetzt hat (EICHHORN ET AL., 2003). Die Fazieszonierung ist im oberen Bereich des Mittleren Malms und über ki2 damit meist nicht mehr ausgebildet (KOCH & WEISS, 2005). In der Nördlichen Frankenalb stehen im unteren Malm- δ mergelige Bankkalke an. Der höhere Malm- δ wird hier bereits vollständig von der Riff-Fazies repräsentiert, die somit diesen mergeligen Bankkalken aufliegt. (RUTTE, 1981, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) Die dort hauptsächlich und ursprünglich als massige Kalke abgelagerten Gesteine der Riff-Fazies wurden in der Mittleren und Nördlichen Frankenalb im Verlaufe des oberen Malms und damit wohl etliche Millionen Jahre nach der Sedimentation durch magnesiumhaltige Lösungen umfassend dolomitisiert und diagenetisch in den sogenannte Frankendolomit umgewandelt (MEYER, 1972, entnommen aus WURTH, 2002; EICHHORN ET AL., 2003; HERBST ET AL., 2013).

Der Frankendolomit ist ein graues bis bläulich-graues Gestein und kann Mächtigkeiten von rund 200 m aufweisen (RICHTER, 1985). Es handelt sich um einen nahezu stöchiometrisch zusammengesetzten Dolomit mit guter Ordnung (50-52 Mol-% CaCO_3) (RICHTER ET AL., 2014). Das Gestein weist Korngrößen in den Ausmaßen von Sandkörnern auf, wobei dieses Korngefüge häufig als zuckerkörnig beschrieben wird und wohl die Folge der sekundären Dolomitbildung ist. Der Frankendolomit besitzt meist ein massiges, bankiges oder gelegentlich dickbankiges Sedimentgefüge. (ROTHER, 2009)

Auf diesen überwiegend dolomitischen Stufen des Malm- δ wurden die Gesteine des Malm- ϵ und der Tithon-Schichten abgelagert (HERBST ET AL., 2013). Der Obere Malm wurde in der Nördlichen Frankenalb jedoch meist bereits wieder abgetragen (ROTHER, 2009; EICHHORN ET AL., 2013).

3.1.3.4 Abtragungs- und Ablagerungsbedingungen in der Kreide, im Tertiär und Quartär

Mit Beginn der **Kreide** vor rund 140 Mio. Jahren v.h. begann sich das gesamte Gebiet aufgrund von tektonischen Bewegungen zu heben (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Das flache Jurameer zog sich nach Süden zurück und das Gebiet wurde über eine lange Zeitspanne zum Festland (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; BAYLFU, 2015), weshalb in der Unterkreide nun über 40 Millionen Jahre lang Verwitterungs- und Abtragungsprozesse dominierten (EICHHORN ET AL., 2003; HERBST ET AL., 2013). Dabei waren für die Entwicklung des Reliefs neben der Verkarstungsanfälligkeit der jurassischen Gesteine auch tektonische Vorgänge und das Klima entscheidend (HERBST ET AL., 2013): Unter feucht-heißen Bedingungen setzte eine intensive Verkarstung an den durch die Heraushebung der Malm-Tafel entstandenen Kluft- und Bruchzonen ein, die sich vorwiegend Nordwest-Südost parallel zur Fränkischen Linie oder rechtwinklig dazu orientier(t)en (WURTH, 2002). Damit konnte sich eine für tropische Karbonatgebiete charakteristische Karstlandschaft ausbilden (PFEFFER, 1986, entnommen aus TRAPPE, 2011).

Infolge der alpinen Orogenese kam es zu Beginn der Oberkreide zu einem kurzen Vorstoß des Meeres in den fränkischen Raum aus dem südöstlich gelegenen alpinen Bereich (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013). Zeitgleich kam es zur Hebung des Böhmisches Massivs im Bereich des Ostbayerischen Grundgebirges, was die Schüttung enormer Sandmassen in den nordbayerischen Raum (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) und die Ablagerung mariner Sandsteine (WURTH, 2002) zur Folge hatte. Infolge eines zweiten Meeres-Vorstoßes kam es zur Ablagerung toniger bis sandiger mariner Sedimente, bevor sich das Oberkreidemeer endgültig aus dem Gebiet zurückzog (EICHHORN ET AL., 2003). Die in der Unterkreide modellierte Karstlandschaft wurde damit im Verlauf der Oberkreide von sandigen und tonigen Sedimenten bedeckt und vor weiterer Abtragung geschützt. Durch die vermutlich über 400 m mächtige Abfolge mariner Sedimente wurde der Paläokarst wieder ausgeglichen. (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013) Heute sind die Kreide-Sedimente fast ausschließlich nur noch im östlichen Bereich der Frankenalb am Übergang zum Ostbayerischen Schollenland oder in der Nördlichen Frankenalb in der Hollfelder-Mulde zu finden (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; BGR, 2014).

Mit Beginn des **Tertiärs** (Känozoikum) vor 65 Mio. Jahren (ROTHER, 2009) blieb das oberfränkische Gebiet durchgehend Festland (EICHHORN ET AL., 2003). Aufgrund des Einbruchs des Rheingrabens wurde das Schichtpaket zu dieser Zeit aufgewölbt, verkippt und stark angehoben (EBERLE ET AL., 2007, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; HERBST ET AL., 2013). Aus dem nach Osten verkippten Schichtpaket wurde durch Verwitterungsprozesse das Süddeutsche Schichtstufenland herausmodelliert (HERBST ET AL., 2013). Dabei war die Nördliche Frankenalb der Verwitterung stärker ausgesetzt (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992,

entnommen aus HERBST ET AL., 2013), weshalb die in der Unterkreide begonnene Verkarstung unter feucht-warmen Klimabedingungen im Tertiär weiter fortgesetzt werden konnte (ROTHE, 2009; HERBST ET AL., 2013). Der tonig-lehmige Rückstand dieser Karbonatverwitterung ist heute vielerorts als Alblehm in erosionsgeschützten Bereichen zu finden (BAYLFU, 2010).

Das **Quartär**, das vor 2,6 Mio. Jahren (ROTHE, 2009) begann und bis heute andauert, ist maßgeblich für die Ausprägung des oberfränkischen Landschaftsbildes verantwortlich (MEYER & SCHMIDT-KALER, 1992, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; EICHHORN ET AL., 2003). Bereits zum Ende des Tertiärs vor rund 5 Mio. Jahren kühlte das Klima deutlich ab (JERZ, 1993, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; ROTHE, 2009). Im Pleistozän (2,6 Mio. bis 11.600 Jahre v.h., ROTHE, 2009) als nachfolgendes Eiszeitalter änderten sich die Erosionsbedingungen grundlegend (JERZ, 1993, entnommen aus HERBST ET AL., 2013), indem freiliegende Festgesteine durch Frostsprengung teilweise zu Blockmeeren umgeformt wurden oder während der vegetationsarmen Kaltzeiten die Winderosion dominierte (EICHHORN ET AL., 2003). Der Boden war dabei tiefgründig gefroren (Permafrost). Tauten diese Permafrostböden in den Sommermonaten oberflächlich auf und war der Untergrund leicht geneigt, entstanden die eiszeitlichen Fließerden in Form von mächtigen Solifluktsdecken. Infolge eines verstärkten äolischen Transports wurde Löss außerdem auf den Hochflächen in Form von Lössdecken abgelagert. Häufig bedecken diese Lössdecken die Deckschichten des Alblehms oder sind als Bestandteil der Alblehmüberdeckung eingearbeitet. (JERZ, 1993, entnommen aus HERBST ET AL., 2013; EICHHORN ET AL., 2003; BAYLFU, 2015)

Die Eintiefung der Täler durch die Hauptflüsse, welche im Oberen Tertiär bereits begann, setzte sich im Quartär fort (EICHHORN ET AL., 2003; ROTHE, 2009). Dabei entstanden die Täler häufig entlang alter Bruchzonen (HERBST ET AL., 2013). Die Folge waren heute geradlinige Täler mit Nordwest-, Nordost- und Nord-Süd-orientierten Verläufen (ROTHE, 2009). Während im Tertiär die nur flach eingeschnittenen Flusstäler der Fränkischen Alb nach Süden ausgerichtet waren, änderte sich erst mit der Hebung der Alpen die Abflussrichtung. Durch eine große Menge an mitgeführtem Geröllmaterial konnten sich die Flüsse tief in das anstehende Gestein einschneiden und zahlreiche markante Felsgebilde herausmodellieren. Mit der Klimaerwärmung vor ca. 10.000 Jahren endeten die Permafrost-Bedingungen und die Entwicklung der Böden setzte ein. (EICHHORN ET AL., 2003; HERBST ET AL., 2013)

3.1.3.5 Geologische Übersichtskarte und Profilschnitte

Die Abfolge der einzelnen geologischen Schichten kann besonders gut am „Staffelberg“ beobachtet werden. Die jeweiligen Schichtstufen („Staffeln“) sind hier besonders stark ausgeprägt. Die Gesteine des Staffelbergs sind vom flächenhaften Plateau der Nördlichen Frankenalb erosionsbedingt bereits isoliert und sind nur aufgrund der Lage in einem erosionsgeschützten tektonischen Graben noch vorhanden. (BAYSTMUV, 2008) Abbildung 3.4 zeigt eine geologische Übersicht über die Fränkische Alb und deren Umgebung.

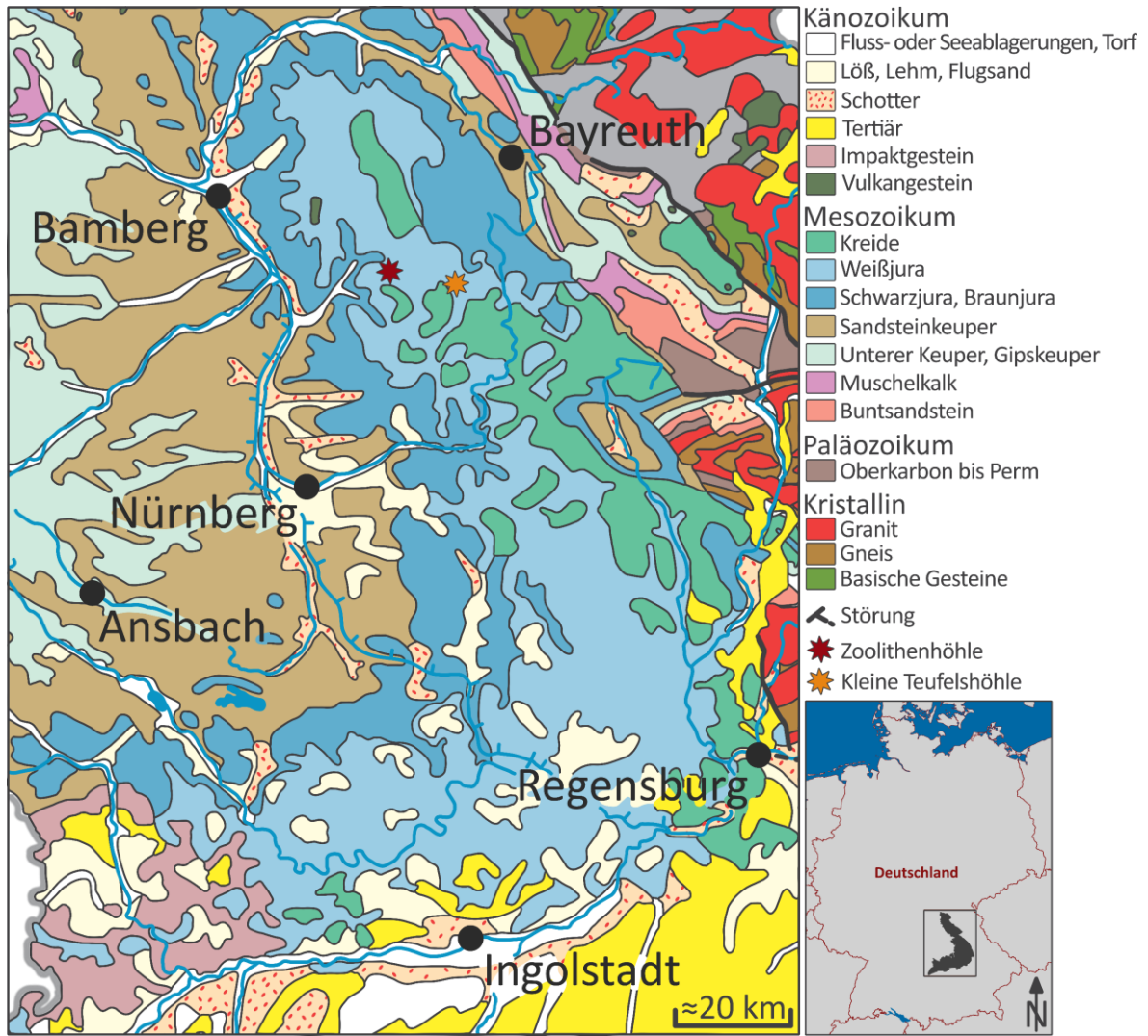


Abbildung 3.4: Übersichtskarte über die geologischen Verhältnisse im Bereich der Fränkischen Alb und deren Umgebung (Teilausschnitt der geologischen Karte in Anlehnung an BayLfU, 2020; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

Abbildung 3.5 zeigt den schematischen Profilschnitt am Nordende der Frankenalb.

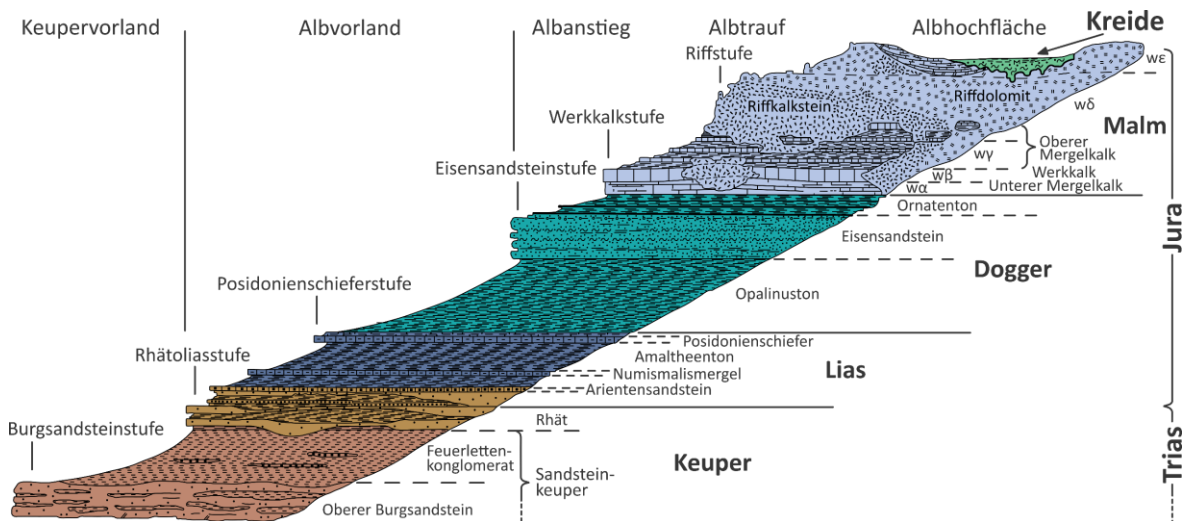


Abbildung 3.5: Schematischer Profilschnitt am Nordende der Frankenalb (in Anlehnung an BaySTMUV, 2008, Originalabbildung aus SCHIRMER, 1980; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

In Abbildung 3.6 ist ein geologisches West-Ost-Profil durch Nordbayern ersichtliclich.

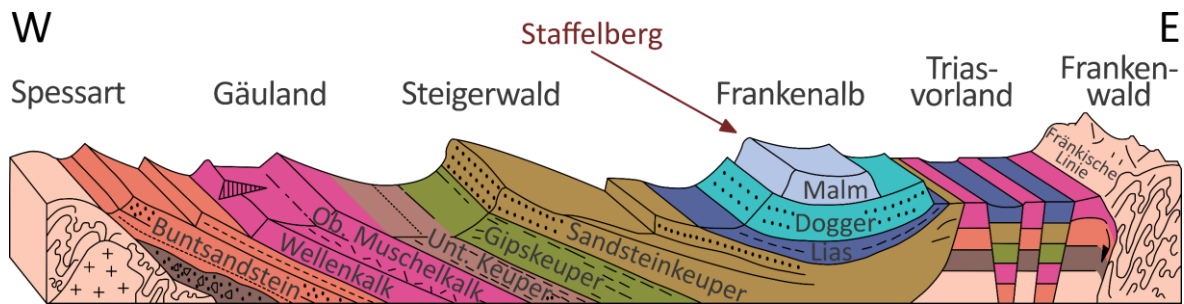


Abbildung 3.6: West-Ost-Profil durch Nordbayern (in Anlehnung an BAYSTMUV, 2008, Originalabbildung aus KNETSCH, 1963; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

3.1.4 Verkarstung der Fränkischen Alb sowie hydro(geo)logische und speläologische Besonderheiten

3.1.4.1 Ausbildung eines Karstreliefs aufgrund variierender Verkarstungsfähigkeiten

Da es infolge der Dolomitisierung zu einer Schrumpfung des Mineralvolumens von ca. 13 % kam (SCHMIDT, 1965, entnommen aus PETERKNECHT, 2007) und der Frankendolomit somit eine nicht unerhebliche Porosität entlang der Korngrenzen aufweist (HOFBAUER ET AL., 2005), wirkten die Verkarstungsprozesse intensiver im Bereich der massigen, dolomitisierten Riff-Fazies (GROISS, 1988, entnommen aus WURTH, 2002). Das Gestein wurde folglich nicht nur an der Oberfläche oder entlang von Klüften, sondern auch innerhalb des Gesteinsverbundes verkarstet, weshalb der Frankendolomit häufig auch ein löchriges Sedimentgefüge zeigt (HOFBAUER ET AL., 2005; ROTHE, 2009). Die erhöhte Porosität hat zur Folge, dass die Ecken und die Kanten der Dolomitekristalle gelöst werden und die Kristalle als Dolomitasche absanden (TIETZ & HACHMANN, 2004, entnommen aus PETERKNECHT, 2007).

Aufgrund der inhomogenen Ausbildung der Riff-Fazies, der tektonischen Beanspruchung und der ansonsten hohen Standfestigkeit des Frankendolomits kam es daher zur Ausbildung eines typischen Turm- und Kegelkarsts (PFEFFER, 1986, entnommen aus TRAPPE, 2011; GROISS, 1988, entnommen aus WURTH, 2002; ROTHE, 2009). Nach TIETZ & HACHMANN (2004) entwickelte sich in dem dolomitischen Gestein häufig eine nahezu vertikal orientierte, tiefreichende Verkarstung, wobei gleichzeitig die kuppelige Morphologie des Riff-Bereichs erhalten blieb (entnommen aus PETERKNECHT, 2007). Die Karsttürme wurden vor allem im Bereich der Mittleren Kimmeridge-Schichten herausmodelliert (PETERKNECHT, 2007). Trotz der wiederkehrenden Ablagerung neuer Sedimente in der Oberkreide sind diese Oberflächenformen des Kreide-zeitlichen Paläokarsts auch heute noch erhalten (GLASER, 2013A). Dadurch formte sich in den Dolomitgebieten das heute in der Fränkischen Alb charakteristische Landschaftselement der Kuppenalb (PFEFFER, 1986, entnommen aus TRAPPE, 2011; GROISS, 1988, entnommen aus WURTH, 2002; EICHORN ET AL., 2003). Die durch die Verkarstung entstandenen Hohlräume und Höhlensysteme wurden mit den oberkretazischen Sedimenten größtenteils verfüllt

(GROISS, 1988, entnommen aus WURTH, 2002). Zusätzlich zum Vorgang der klassischen Verkarstung wurde die Modellierung des Reliefs durch die Eintiefung von Flusstälern unterstützt (WURTH, 2002).

Im Gegensatz dazu konnten sich im Bereich der darunter- bzw. dazwischenliegenden Bank-Fazies aufgrund des nahezu porenfreien, dichten Gefüges der Kalksteine vor allem planare Flächen ausbilden. In diesen Bereichen bildeten sich schnell Böden mit entsprechender Vegetation aus, was eine ebenflächige Verwitterung des Kalksteins zur Folge hatte (TIETZ & HACHMANN, 2004, entnommen aus PETERKNECHT, 2007; HOFBAUER ET AL., 2005). Während die Riff-Fazies also eine starke Verkarstung vor allem entlang von vertikalen Klüften erfuhr, wurde die Bank-Fazies vielmehr horizontal beansprucht (GROISS, 1988, entnommen aus WURTH, 2002). Diese Bereiche der Bank-Fazies stellen heute das charakteristische Landschaftselement der Flächenalb dar (PFEFFER, 1986, entnommen aus TRAPPE, 2011). In Abbildung 3.7 ist die Entwicklung von dem Turm- und Kegelkarstrelief der Unterkreide bis zum heutigen periglazial-überprägten Landschaftsbild der Nördlichen Frankenalb abgebildet.

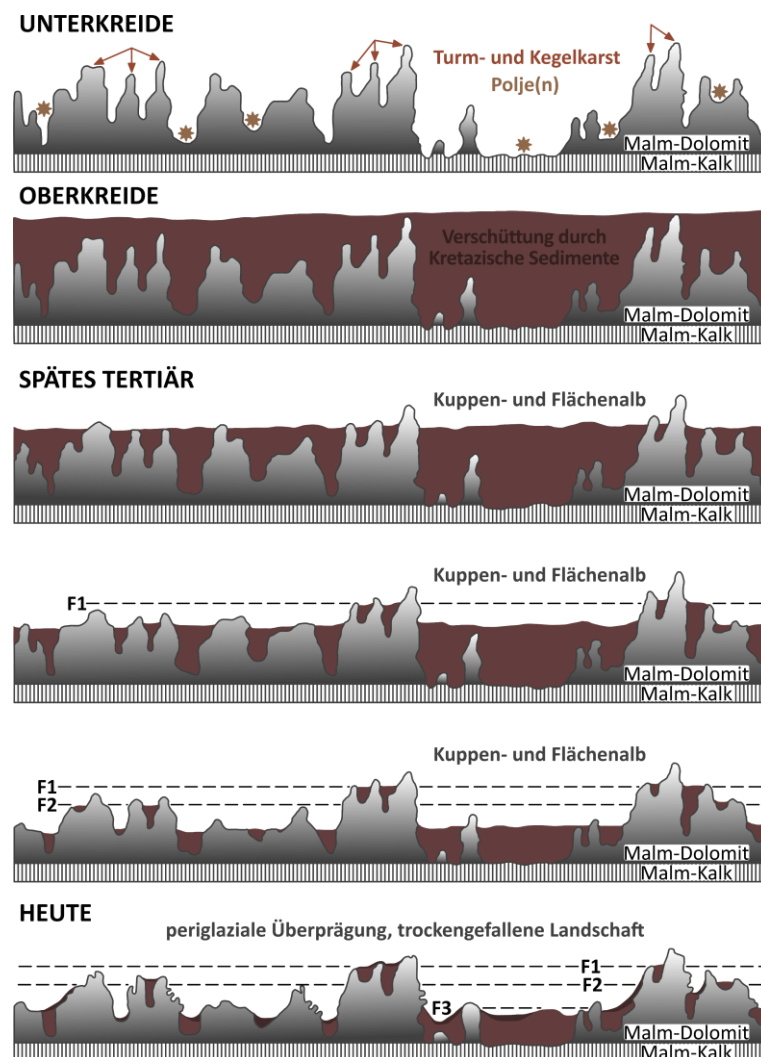


Abbildung 3.7: Entwicklung vom Turm- und Kegelkarstrelief der Unterkreide zum heutigen Landschaftsbild der Nördlichen Frankenalb. Aufgrund der schrittweisen Abtragung der oberkreidezeitlichen Sedimente und des darunterliegenden Karstreliefs wird hier weiter zwischen drei Flächenniveaus mit ausgeprägten Kuppen (F1-F3) unterschieden (in Anlehnung an HERBST ET AL., 2013, Originalabbildung aus PFEFFER, 1989; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).

Ab dem Zeitpunkt der Ablagerung der Oberkreide-Sedimente ist die (weitere) Verkarstungsgeschichte der Frankenalb, insbesondere in Bezug auf den Einfluss der zusätzlichen Verkarstungsphase im Tertiär sowie die Bildungsbedingungen der Karsthöhlen, bis heute zum Teil stark umstritten (WURTH, 2002). Verkompliziert wird eine allgemeingültige Erklärung dadurch, dass die in der Fränkischen Alb zahlreich ausgebildeten Höhlen (1) recht unregelmäßig verteilt sind, (2) vorwiegend hoch über dem heutigen Vorflutniveau liegen (PETERKNECHT, 2007) und (3) viele Höhlensysteme mit großer vertikaler, aber geringer horizontaler Ausbreitung eine besondere Morphologie aufweisen (WURTH, 2002).

3.1.4.2 Klassischen Höhlenbildungsansätze sowie das Modell der hypogenen Höhlenentstehung

GROISS (1988) geht davon aus, dass die Höhlensysteme überwiegend während der ersten Verkarstungsphase in der Unterkreide gebildet, in der Oberkreide mit Sedimenten verfüllt und infolge der Freilegung des unterkretazischen Karstreliefs im Tertiär und der Eintiefung der Flusstäler im Quartär durch das nun tieferliegende Vorflutniveau wieder reaktiviert wurden (entnommen aus WURTH, 2002). Infolgedessen konnten die oberkretazischen Sedimentfüllungen ausgespült und die Höhlen weiter vergrößert werden, bevor anschließend eine Rückverfüllung durch tertiäre oder quartäre Verwitterungsprodukte und Sedimente erfolgte (GROISS, 1988, entnommen aus WURTH, 2002; BAYLFU, 2010). SPÖCKER (1980) geht hingegen von einer jüngeren Entstehungsgeschichte aus und davon, dass die Höhlen im Rahmen der zweiten Verkarstungsphase im Tertiär oder auch erst im Quartär gebildet wurden (entnommen aus WURTH, 2002). Dabei unterscheidet er Höhlen des oberen Stockwerks, die durch Versickerung von Oberflächen- und Grundwasser entstanden sind, und Höhlen des unteren jüngeren Stockwerks, deren Bildung in Zusammenhang mit einem früheren Vorflutniveau steht (SPÖCKER, 1980, entnommen aus WURTH, 2002).

Neben diesen klassischen „epigenetischen“ Höhlenbildungsansätzen wird in Bezug auf einige Höhlen auch ein weiterer Prozess der Höhlenentstehung diskutiert. Dabei spielt vor allem die bereits angesprochene besondere morphologische und überwiegend vertikale Form der Höhlen eine wichtige Rolle, da gerade diese Gesamtanlagen nicht wirklich für die Bildung durch fließendes Wasser sprechen. Hinzu kommt, dass in vielen dieser Höhlen Anzeichen auf fließendes Wasser nicht existieren, und deshalb der Prozess der hypogenen Höhlenbildung für die Entstehung der Höhlen verantwortlich sein könnte. (GLASER, 2013A) Während epigenetischer Karst durch absteigende Grundwässer entsteht, bildet sich hypogener Karst infolge von aufsteigenden Grundwässern (KLIMCHOUK, 2007, entnommen aus GLASER, 2013A). Hypogene Höhlen entstehen vor allem innerhalb kontinentaler Becken, in denen sich Sedimentgesteine mit unterschiedlichen hydrogeologischen Eigenschaften ablagern konnten. Liegen die Ränder deutlich höher als das Zentrum des Beckens, bilden sich in den Grundwasserleitenden Schichten hohe Grundwasserstände und, aufgrund von darüberliegenden Grundwasserstauern, stark gespannte Grundwasserverhältnisse im Beckenzentrum aus. Beeinflussen

zusätzlich vorhandene Kluft- und Störungszonen die Undurchlässigkeit Grundwasser-stauender Schichten, kann Grundwasser aus variablen Tiefen aufsteigen. In karbonatischen Sedimentgesteinen bilden sich infolge der anhaltend hohen und gespannten Grundwasserverhältnisse sowie der sich selbstverstärkenden Lösungsvorgänge schließlich Höhlen aus. Der Vorgang der Karbonatlösung beruht dabei auf Unterschieden in der Temperatur, der Dichte oder dem Gas- und Lösungsinhalt der Grundwässer. Typische Gesamtanlagen hypogener Höhlen sind 2D- und 3D-Netzwerke, isolierte Gänge und chaotische Gangknoten mit labyrinthischer Anordnung. Dadurch, dass sie allein durch aufsteigendes Grundwasser gespeist werden, haben hypogene Höhlen keine Beziehung zur darüberliegenden Landschaft. (GLASER, 2013A)

Gerade in der Nördlichen Frankenalb existieren einige große Höhlen, die (1) keine Verbindung zur heutigen Landschaft oder möglichen Wasserzuflüssen zeigen, in denen (2) keine Hinweise auf ehemals fließendes Grundwasser zu finden sind und die (3) labyrinthisch angelegt sind. Für diese Systeme kann eine hypogene Höhlenentstehung vermutet werden. Bezogen auf die hydrogeologischen Voraussetzungen erfüllt das Gebiet der Fränkischen Alb mit der Ablagerung verschiedener Sedimentgesteine in einem großräumigen Beckenbereich dafür die erste wichtige Voraussetzung. Da alle Höhlen in den Karbonatgesteinen des Malms ausgebildet sind, konnten zur Zeit der Unterkreide noch keine gespannten Grundwasserverhältnisse vorliegen. Erst ab der Oberkreide stand über den Karbonatgesteinen mit den oberkretazischen Sandsteinen ein Grundwasserleiter an, welcher wiederum durch die tonigen Sedimente von einem Grundwasserstauer überlagert wurde und damit gespannte Grundwasserverhältnisse auftraten. Desweiteren lag die Nördliche Frankenalb zu dieser Zeit im Zentrum und aufgrund der Anhebung der Beckenränder im Osten und Westen auch im tiefsten Bereich des nordbayerischen Sedimentbeckens. Als darunterliegender Grundwasserleiter kommt der Eisensandstein des Doggers oder die Sandsteine des Sandsteinkeupers in Frage. (GLASER, 2013A)

Das infolge der Verkarstung in der Unterkreide bereits vorhandene Relief der Malmschichten begünstigte einen Aufstieg des Grundwassers, welches gerade im Bereich der Kuppenalb nur noch dünne Kreide-zeitliche Sedimente durchdringen musste. Darüber hinaus könnten Störungszonen oder die bereits vorhandenen Karststrukturen den Grundwasseraufstieg zusätzlich erleichtert haben. Nachdem die umliegenden Hochflächen weitestgehend auf das Niveau der Fränkischen Alb abgetragen wurden, waren die hydrogeologischen Voraussetzungen für hypogene Höhlenentstehungsprozesse nicht mehr gegeben. (GLASER, 2013A) Nach GLASER (2013A) trat dieser Fall etwa 30 Mio. Jahre v.h. ein, weshalb die hydrogeologischen Bedingungen für eine hypogene Höhlenbildung mit dem Beginn in der Oberkreide (vor ca. 85 Mio. Jahre v.h.) und einem Ende weit in das Alttertiär (Paläozän bis Oligozän, 65-23,8 Mio. Jahre v.h., ROTHE, 2009) hinein über 50 Millionen Jahre aufrechterhalten werden konnten. Der obere Schnitt in Abbildung 3.8 zeigt die heutige geologische Situation, der untere Schnitt stellt die

vermutete Situation zum Ende der Oberkreide dar. Weiterhin ist im unteren Schnitt der beschriebene Vorgang der (möglichen) hypogenen Entstehung der Höhlen im Bereich der Frankenalb angedeutet.

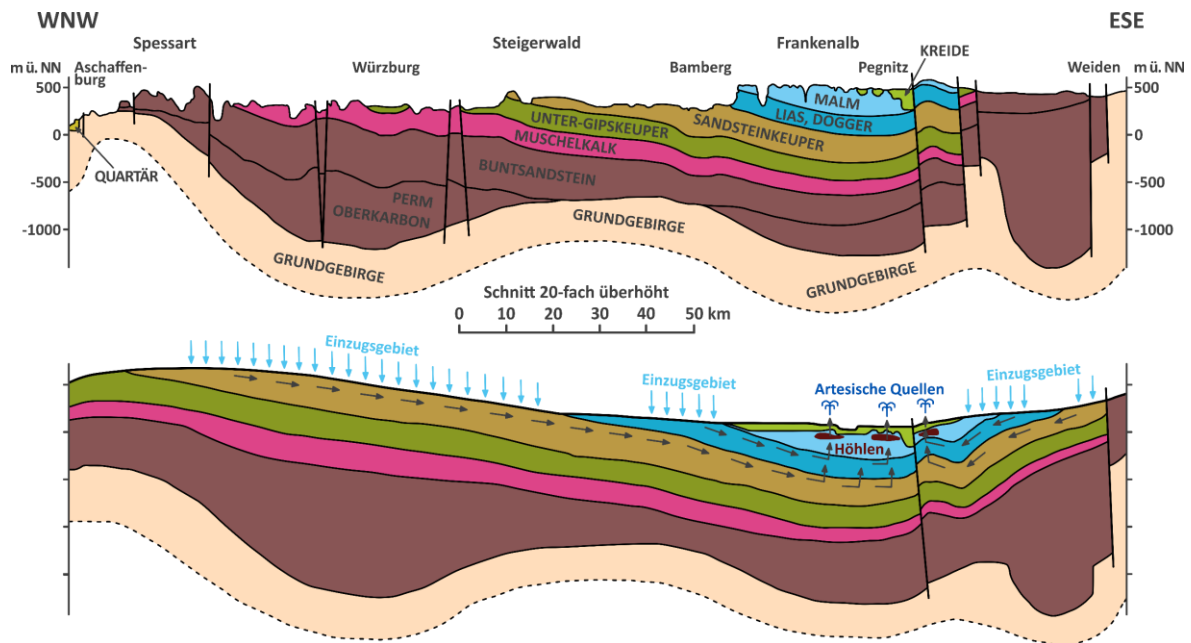


Abbildung 3.8: Schnitte durch Nordbayern mit der heutigen Situation (oben) und der vermuteten Situation zum Ende der Oberkreide (unten) (in Anlehnung an GLASER, 2013A; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

3.1.4.3 Heutige hydro(geo)logische Bedingungen in den Malm-zeitlichen Gesteinsschichten

Heute bildet die Fränkische Alb zusammen mit der Schwäbischen Alb das größte zusammenhängende und höhlenreichste Karstgebiet Deutschlands (KEMPE, 2005). Die Karbonatgesteine des Malms sind dabei als großräumiger zusammenhängender Kluft-Karst-Grundwasserleiter zu bezeichnen. Aufgrund des unterschiedlichen Verkarstungsgrades kann die Durchlässigkeit örtlich stark variieren, die Permeabilität ist insgesamt als mittel bis mäßig zu beschreiben. (BAYLFU, 2007) Der Ornatenton als oberste Gesteinsschicht des Doggers ist als Grundwasserstauer hydrogeologisch von Bedeutung und bildet die Basis des Grundwasserleiters (WURTH, 2002). Laut BAYLFU (2007) gliedert sich der Kluft-Karst-Grundwasserleiter des Malms in einen Tiefen Karst, eine Übergangszone und einen Seichten Karst. Aufgrund der Tatsache, dass das Niederschlagswasser zügig im verkarsteten Untergrund verschwindet, kann die Albhochfläche als dementsprechend trocken beschrieben werden (KEMPE, 2005). Die von HÜMMER & SAMIMI (2002) vorgeschlagene Niederschlagsmenge von 650-950 mm würde nach Abzug der Verdunstung in einem ober- und unterirdischen Gesamtabfluss von 300-440 mm im Gebiet der Nördlichen Frankenalb resultieren. Nach STREIT (1971) beläuft sich der Anteil des unterirdischen Abflusses in der Nördlichen Frankenalb auf 75 % (entnommen aus HÜMMER & SAMIMI, 2002).

3.1.4.4 Bildungsumgebung der Zoolithenhöhle und der Kleinen Teufelshöhle

Sowohl die Kleine Teufelshöhle als auch die Zoolithenhöhle ist in den massigen Dolomiten des Malms ausgebildet (HILPERT ET AL., 2005). Für die ZooH wird mit den Mittleren Kimmeridge-Schichten (VON

FREYBERG, 1951, entnommen aus WURTH, 2002; RIECHELMANN ET AL., 2020) und dem Frankendolomit (RICHTER, 2014) das Grundgestein in der Literatur nochmals weiter spezifiziert. Laut VON FREYBERG (1951) besteht der gesamte „Hohle Berg“ aus den Schichten des Malm- δ und demnach nahezu vollständig aus der dolomitisierten, massigen Riff-Fazies (entnommen aus WURTH, 2002). Der Eingang der ZooH liegt 15 m unterhalb des höchsten Punktes des „Hohlen Berges“ (470 m ü. NN) (VON FREYBERG, 1951, entnommen aus WURTH, 2002). Die KTH ist laut BRUNNER (1951) entlang einer von mehreren Schichtfugen im gebankten Dolomitgestein angelegt, die sich in verschiedenen Höhenlagen am Westhang des Weiherbachtals entlangziehen. Diese Schichtfuge zeigt aufgrund von zahlreichen weiteren Höhlenmündungen und tiefer in das Gestein hineinreichender Nischen eine besonders starke Verwitterungsanfälligkeit (BRUNNER, 1951). Die morphologische Form und die weiteren besonderen Eigenschaften veranlassen HILPERT ET AL. (2005) und GLASER (2013A) außerdem zu der Annahme, dass es sich bei der ZooH möglicherweise um eine hypogen gebildete Höhle handeln könnte. Der gleichen Annahme ist KEMPE (2005) bezüglich der Entstehung der Großen Teufelshöhle. Der Eingang der Zoolithenhöhle (455 m ü. NN, RICHTER ET AL., 2014) liegt 145 m über dem heutigen Vorflutniveau der Wiesent (WURTH, 2002). Der Eingang der Kleinen Teufelshöhle (405 m ü. NN, FHKF, 1994) liegt 30 m oberhalb des Weiherbachtals (BRUNNER, 1951).

3.1.5 Böden und Verwitterungsrückstände der Frankenalb und im Untersuchungsgebiet

3.1.5.1 Übersicht über die Böden der Fränkischen Alb

Im Bereich des Keuperareals als großflächigere Umrandung der Fränkischen Schweiz konnte sich auf den überwiegend sandigen, triassischen Sedimenten größtenteils eine podsolige Braunerde ausbilden. Aus den jurassischen, überwiegend tonig-mergeligen Ablagerungen des Lias und Doggers entwickelten sich im direkten Albvorland und als Umrandung der Nördlichen Frankenalb Pelosol-Braunerden, Pelosol-Pseudogleys und Braunerden. (BGR, 2014) Im Bereich der Hochflächen der Frankenalb können auf den Karbonatgesteinen des Malms mit Rendzinen, Pararendzinen, Braunerden, Parabraunerden, Braunerde-Rendzinen oder Terra fusca eine Vielzahl an Bodentypen auftreten (HÄUSLER & NIEDERBUDE, 1992; TRAPPE, 2011; BGR, 2014). Generell wird dabei zwischen zwei Gruppen unterschieden: In die Gruppe der Rendzina sind die Braunerde-Rendzina sowie die Pararendzina eingeordnet; zur Gruppe der Braunerde zählen Terra fusca, Parabraunerde und nochmals der Bodentyp Rendzina. Die Aufteilung beider Gruppen variiert aufgrund des unruhigen morphologischen Reliefs stark. (BGR, 2014)

Das Auftreten der jeweiligen Bodenart ist neben dem Ausgangsgestein vor allem auch von dem auftretenden Relief und den durch die Morphologie beeinflussten Faktoren abhängig. Dabei muss besonders zwischen erosionsanfälligen Kuppen- oder Hangbereichen und vor Erosion geschützten Muldenbereichen unterschieden werden: Während in Kuppen- und Hangbereichen vor allem das karbonatische Grundgestein für die Bodenbildung verfügbar ist, können in Muldenbereichen zusätzlich

zum Karbonatgestein der Alblehm, die eiszeitlichen Solifluktsdecken sowie der Lösslehm in wechselndem Umfang miteinander vermischt sein und dadurch eine neue Grundlage für die Entwicklung von Böden bilden. (HÖHL, 1963, BURGER, 1989; TRAPPE, 2011) Sind die Deckschichten geringer, nimmt der Einfluss der Karbonatgesteine zu (TRAPPE, 2011). In Abbildung 3.9 sind die auf der Fränkischen Alb und in deren Um- und Vorland anstehenden Bodentypen abgebildet: Im Bereich der ZooH dominiert die Gruppe der Braunerde (28) und über der KTH die Gruppe der Rendzina (27).

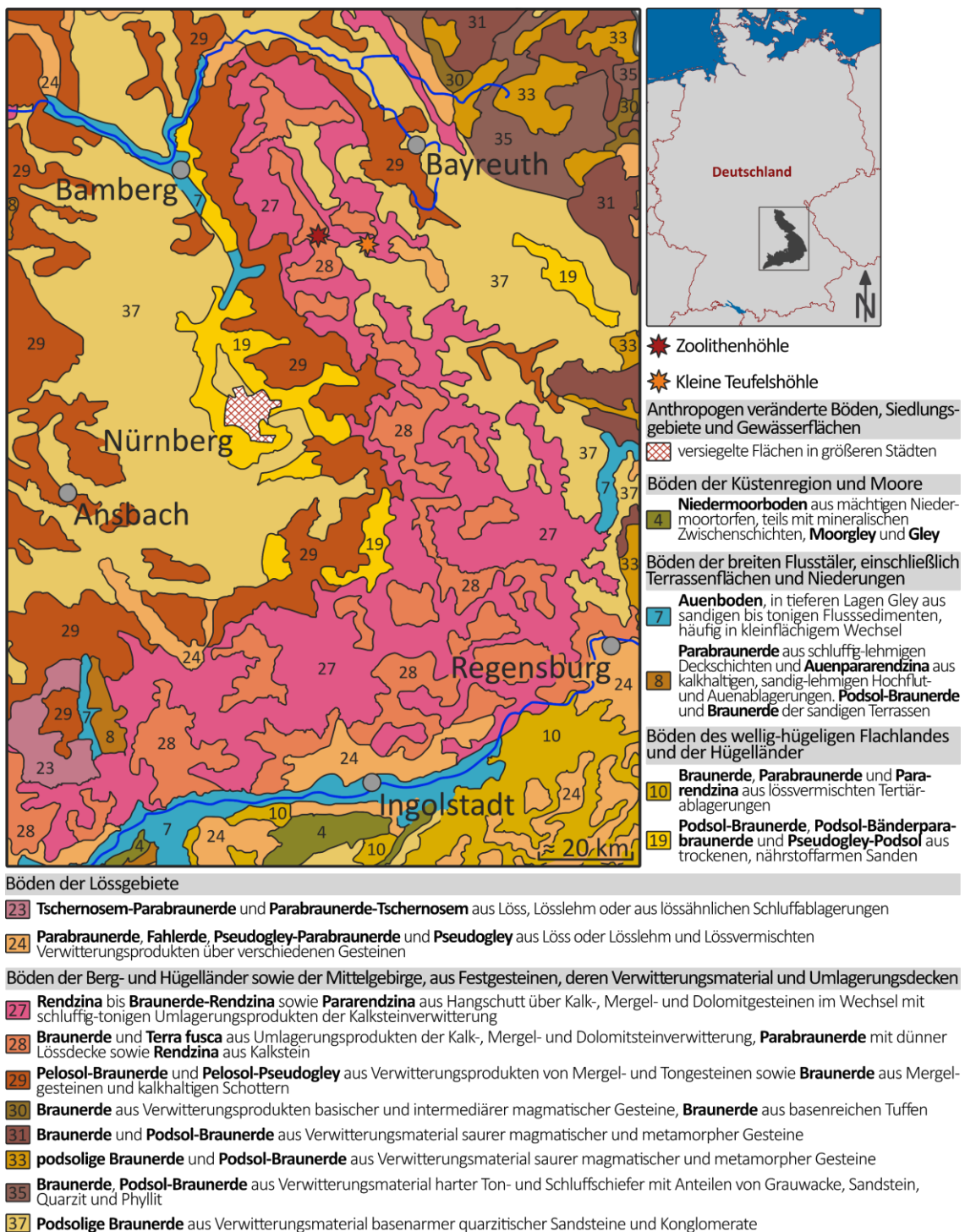


Abbildung 3.9: Teilausschnitt einer Übersichtskarte über die Böden in Deutschland (entnommen aus ADLER ET AL., 2003, Originalabbildung: BGR, 2002; nachgezeichnet und abgeändert mit Inkscape 1.0).

3.1.5.2 Beschreibung der beiden Hauptbodenarten Rendzina und Braunerde

Die Rendzina bildet sich infolge einer physikalischen und chemischen Verwitterung sowie einer Humusanreicherung aus Kalksteinen, Dolomiten oder Tonmergeln (BLUME ET AL., 2010) und stellt den typischen Bodentyp für die aus Karbonatgestein aufgebauten Gebiete Mitteleuropas dar (TRAPPE, 2011). Das typische Bodenprofil einer Rendzina besteht aus einem häufig humusreichen, krümeligen Mineralhorizont (Ah), der einem festen (Kalkstein, Dolomit) Karbonatgestein (cC bei > 75 % CaCO₃) aufliegt, wobei der obere Gesteinshorizont oft durch Frostsprengung zergliedert und mit sekundären Karbonaten angereichert ist (BLUME ET AL., 2010; DON & PRIETZ, 2019). Bedingt durch den geringen Lösungsrückstand des Karbonatgesteins entwickeln sich Rendzinen nur sehr langsam (DON & PRIETZ, 2019). Der mineralische Anteil des Bodens stammt zum größten Teil aus eingebrachtem Fremdmaterial (v.a. Löss) (TRAPPE, 2011). Rendzinen auf festem Kalkstein sind meist flachgründig (BLUME ET AL., 2010). Die Mächtigkeit des Ah-Horizonts liegt meist bei < 20 cm; toniges Material kann jedoch häufig bis in Tiefen von 40 cm im verwitterten Karbonatgestein auftreten (DON & PRIETZ, 2019). Rendzinen treten im Gelände bevorzugt an Kuppen oder Oberhängen auf (TRAPPE, 2011).

Im Bodenprofil der Braunerde geht ein humoser A-Horizont gleitend in einen braun-gefärbten Bv-Horizont über, der wiederum in 25-150 cm Tiefe einem C-Horizont aufliegt (Ah/Bv/C). Die braune Färbung des Unterbodens entsteht durch den Prozess der Verbraunung, bei dem der Bv-Horizont aus dem Cv-Horizont hervorgeht. (BLUME ET AL., 2010; DON & PRIETZ, 2019). Damit wird die Verwitterung der eisenhaltigen Silikate zu braunen Eisenoxiden beschrieben. Neben der vorwiegenden Bildung von Goethit kommt es in den gemäßigten Klimaten zusätzlich zur Bildung stabiler metallorganischer Komplexe. (BLUME ET AL., 2010) Die Verbraunung ist dabei eng mit dem Prozess der Verlehmung (Verwitterung der Silikate zu Tonmineralen) gekoppelt (BLUME ET AL., 2010; DON & PRIETZ, 2019).

3.1.5.3 Böden oberhalb der Zoolithenhöhle und der Kleinen Teufelshöhle

Der Boden über der Kleinen Teufelshöhle kann als gering ausgebildete Rendzina beschrieben werden (REITHER ET AL., 1988, entnommen aus MEYER, 2014). Über der Zoolithenhöhle besteht der Boden aus einem 10-15 cm mächtigen, humosen A-Horizont, der von einem meist > 30 cm mächtigen, lehmigen B-Horizont unterlagert wird. Aufgrund der Tatsache, dass die Bodenzone offenbar von einem Karstrelief unterlagert wird, kann es lokal in Karstschloten zu einer Anreicherung von Bodenmaterial und damit zu größeren Mächtigkeiten kommen. (WURTH, 2002)

3.1.6 Vegetation in der Frankenalb und im Untersuchungsgebiet

3.1.6.1 Entwicklung der Vegetation

Die Frankenalb weist eine artenreichen Pflanzenwelt mit einem breiten Spektrum an unterschiedlichen Lebensraumtypen auf (LPV NÜRNBERGER LAND, 2019). Die Landschaft der Kuppenalb ist mit Buchen-,

Kiefern- und Fichtenwäldern, Grünlandstandorten, Ackerflächen, Trockenrasen und Felsspaltengesellschaften teilweise engmaschig strukturiert (POSCHLOD ET AL., 2016). Auf den jurassischen Dolomiten, Kalksteinen und Kalkmergeln dominieren vor allem Buchenwälder (POSCHLOD ET AL., 2016), auf den felsigen Kuppen des Dolomits und/oder südexponierten Hängen gehen die Buchen- in Kiefern- oder Eichenwälder über (POSCHLOD ET AL., 2016; LPV NÜRNBERGER LAND, 2019). Nach HUTTNER (2017) bestand die natürliche Vegetation im Bereich der Fränkischen Schweiz früher überwiegend aus reinen Laubwäldern: Buchenwälder waren auf Böden aus Kalkstein und Dolomit oder Eichenwälder mit Buche auf den Alblehm-Ablagerungen beheimatet. Nachdem zu Beginn des 19. Jh. eine erste Aufwaldung unternommen wurde, fand besonders zwischen 1850 und 1970 – mit einer Hochzeit zwischen 1900 und dem 2. Weltkrieg – eine großflächige Aufforstung mit Kiefern Saat statt, mit der der Waldanteil von 20 auf (rund) 40 % verdoppelt werden konnte (WEISEL, 1970; BÖHMER & BENDER, 2000). In den letzten Jahrzehnten konnte die Waldfläche aufgrund der Aufgabe beweideter Flächen und/oder weiterer Aufforstung nochmals weiter leicht zunehmen (HUTTNER, 2017).

3.1.6.2 Vegetation oberhalb der Zoolithenhöhle und der Kleinen Teufelshöhle

Nach MEYER (2014) können sowohl über der Zoolithenhöhle als auch über der Kleinen Teufelshöhle Laubwälder angetroffen werden. Laut RIECHELMANN ET AL. (2019A) bestehen die Laubwälder oberhalb der ZooH überwiegend aus Buchen. Nach RIECHELMANN ET AL. (2020) konnte man diesen Buchen mithilfe von dendrochronologischen Untersuchungen im Jahr 2014 AD ein maximales Alter von 140 Jahren zuweisen (Pers. Komm., PROF. DR. A. BRÄUNING, UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG).

3.2 Zoolithenhöhle und Kleine Teufelshöhle: Forschungsgeschichte, Höhlenaufbau, bisherige Forschungsarbeiten sowie die Installation und Beschreibung der Probenahmestellen

3.2.1 Forschungsgeschichte und Höhlenaufbau

3.2.1.1 Zoolithenhöhle

Die Zoolithenhöhle (Kat.-Nr. D 109, z.B. DIETRICH, 2011) ist eine der weltweit bedeutendsten quartärpaläontologischen Fundstellen (HILPERT ET AL., 2005). Erstmals wurde die ZooH im Jahr 1602 von Joh. Bonius schriftlich erwähnt; damit ist sie eine der ältesten bekannten Höhlen in der Fränkischen Schweiz (DIEDRICH, 2011). Im Jahr 1771 begann der Pfarrer Johann Friedrich Esper aus Erlangen mit der genaueren Erforschung der Höhle (HILPERT ET AL., 2005). Seine im Jahr 1774 publizierten Ergebnisse (ESPER, 1774) markieren den Beginn der wissenschaftlichen Höhlenforschung in Deutschland (ROSENDAHL, 2005). In seiner Veröffentlichung gab Esper der Höhle auch ihren heute bekannten Namen, der sich von den griechischen Begriffen „zoon“ (Tier) und „lithos“ (Stein) ableitet (DIEDRICH, 2011). Die wissenschaftliche Erstbeschreibung des Höhlenbären durch ROSENMÜLLER (1794) (entnommen aus

ROSENDAHL, 2005), des Höhlenlöwen durch GOLDFUSS (1810) (entnommen aus DIETRICH, 2011) oder der Höhlenhyäne durch GOLDFUSS (1823) (entnommen aus HILPERT ET AL., 2005) wurde mithilfe von Funden aus der ZooH durchgeführt – die Höhle fungiert damit als Typuslokalität dieser Arten (HILPERT ET AL., 2005; ROSENDAHL, 2005). Nach HELLER (1829) waren die zahlreichen Durchgänge bereits damals aufgrund der Wühlarbeiten verstopft; die Höhle war damit nicht mehr in vollem Umfang zugänglich und endete bereits im Bereich des heutigen „Wühlschachtes“. Der erste, von NEISCHL (1904) angefertigte Höhlenplan, reichte damit bis zu diesem Bereich. (entnommen aus HILPERT ET AL., 2005)

Bis zum Beginn des 20. Jh. war die ZooH fast vollständig leergeräumt. Schätzungen zufolge sollen dabei Knochenreste von 860 Höhlenbären, 25 Höhlenlöwen und 25 Höhlenhyänen herausgeschafft worden sein (HELLER, 1972, entnommen aus HILPERT ET AL., 2005). Mithilfe der alten Aufzeichnungen von ESPER (1774) konnten NIGGEMEYER UND SCHUBERT (1972) im Jahr 1971 alte verstopfte und zusätzliche, bis dahin ungestörte, neue Höhlenteile freilegen und entdecken (entnommen aus HILPERT ET AL., 2005). Nach den Arbeiten von NEISCHL (1904) wurde die ZooH im Jahr 1954 ein zweites Mal vermessen und dieser Höhlenplan im Jahr 1971 mit den neu entdeckten Teilen ergänzt. Die letzte umfassende Vermessung wurde 1983-1985 von der Forschungsgruppe Höhle und Karst Franken e.V. (FHKF) (DREYER, 2000) durchgeführt. (entnommen von FHKF.DE, 2020) In den zahlreichen Höhlenplänen (z.B. HILPERT, 2005) und dem von der FHKF fortlaufend aktualisierten Höhlenplan (FHKF, 2016), wird das Eingangsniveau mit 453 m ü. NN (anstatt 455 m ü. NN) angegeben. Heute ist die ZooH ganzjährig verschlossen und von der FHKF zu deren Schutz und weiteren Erforschung gepachtet (FHKF.DE, 2020).

Ab dem 21. Jh. waren auch die Sinterbildungen von Interesse (HILPERT ET AL., 2005). Gerade im Rahmen des DFG-Projekts „Höhlensinter und Paläoklima im Pleistozän Mitteleuropas“ wurde damit begonnen, pleistozäne Sinterabfolgen in der ZooH zu untersuchen und zu datieren (KEMPE ET AL., 2002, entnommen aus HILPERT ET AL., 2005). So konnten ROSENDAHL & KEMPE (2002) beispielsweise deutschlandweit zum ersten Mal Insektenreste in einem pleistozänen Höhlensinter (entnommen aus ROSENDAHL, 2005) oder ROSENDAHL & KEMPE (2004) mithilfe eines natürlichen Abgusses einer linken Unterkieferhälfte an der Basis einer Sinterlage das Auftreten von Bären im Mittelpleistozän nachweisen (entnommen aus HILPERT ET AL. 2005). Weitere Nachforschungen der letzten 20 Jahre wurden, in Bezug auf Speläotheme, vor allem von WURTH (2002), RICHTER ET AL. (2004, 2014, 2015, 2018) (Ruhr-Universität Bochum) sowie RIECHELMANN ET AL. (2019A, 2020) (Johannes Gutenberg-Universität Mainz) und in Bezug auf Monitoring-Programme von MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) (Ruhr-Universität Bochum) durchgeführt. Informationen über die hier genannten und für diese Arbeit relevanten Vorarbeiten sind ebenfalls in Abschnitt 3.2.2 aufgeführt. In Abbildung 3.10 sind verschiedene Sinterformationen (A-D) sowie ein Knochenlager (E) in der ZooH abgebildet.

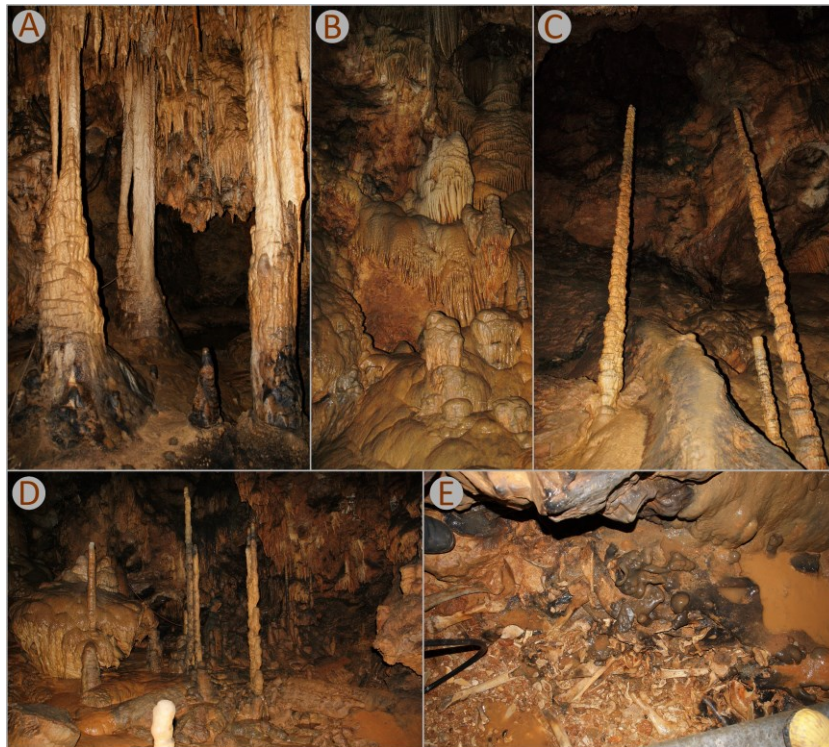


Abbildung 3.10: Aufnahme von unterschiedlichen Formen von Höhlensintern, die in verschiedenen Höhlenräumen (Zaunikhalle (A), Löwengrube (B, C) und Säulenhalle (D)) der ZooH angetroffen werden, sowie eines Knochenlagers (E), welches in der „Bärenkammer“ von der FHKF ausgeräumt wird (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Angewandte Geowissenschaften (AGW); Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

Abbildung 3.11 zeigt einen Höhlenplan der ZooH nach DREYER (2000). Die Länge der einzelnen Höhlenbereiche, welche größtenteils labyrinthisch angelegt sind (RICHTER ET AL., 2015), beläuft sich auf etwa 600 m (HILPERT ET AL., 2005). Die im Text erwähnten Höhlenbereiche sind entsprechend markiert.

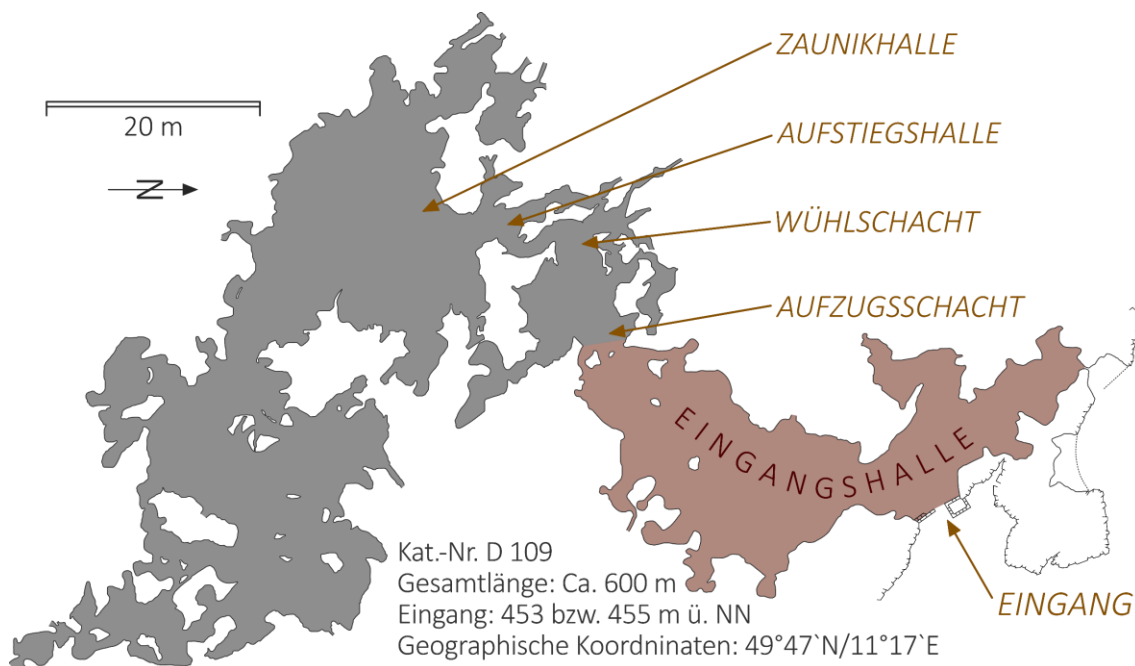


Abbildung 3.11: Vereinfachter Höhlenplan der ZooH mit den im Text erwähnten, wichtigen Höhlenbereichen/-räumen (in Anlehnung an WURTH, 2002, Originalabbildung nach DREYER, 2000; nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0).

In Abbildung 3.12 ist ein Längsschnitt des vorderen Bereiches der ZooH abgebildet, welcher bereits zu Zeiten Espers bekannt war. Wie bereits erwähnt war die ZooH anschließend verstopft worden, weshalb man lange Zeit nur bis zum Wühlschacht vordringen konnte. Die Höhendifferenz zwischen dem Eingangsniveau und den am tiefsten gelegenen (in Abbildung 3.12 nicht eingezeichneten) Höhlenbereichen beträgt -35 m (DREYER, 2000, entnommen aus MEYER, 2014).

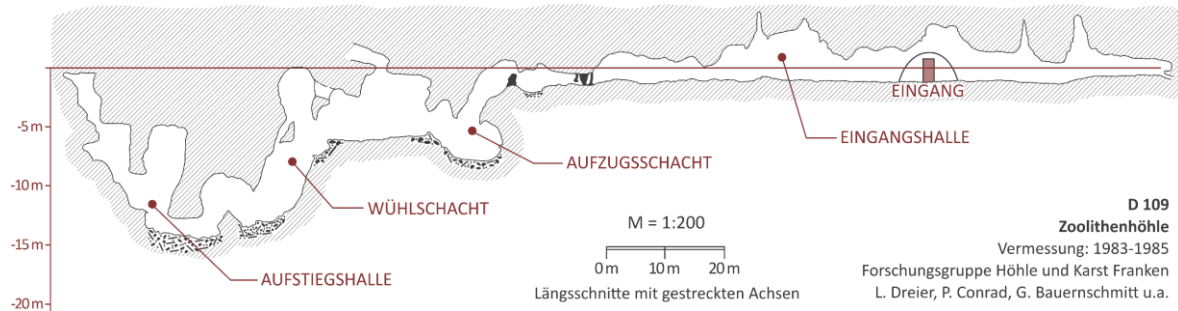


Abbildung 3.12: Längsschnitt mit gestreckten Achsen des vorderen Bereiches der ZooH mit Eingangshalle, Aufzugsschacht, Wühlschacht und Aufstiegshalle (entnommen aus HILPERT ET AL., 2005; Originalabbildung gezeichnet von L. DREIER, FHKF; nachgezeichnet und abgeändert mit Inkscape 1.0).

Die im Zuge dieser Forschungsarbeit installierten Messstellen, auf deren Eigenschaften und Installation in Abschnitt 3.2.3 näher eingegangen wird, befinden sich ausschließlich in der Eingangshalle. Die durchschnittliche Überdeckung des Frankendolomits im Bereich der Eingangshalle beläuft sich auf 10-12 m (WURTH, 2002). Tiefergelegene Höhlenbereiche werden beispielsweise von 34 (MEYER, 2014), 30 (RICHTER ET AL., 2014) oder auch nur 5-10 m (WURTH, 2002) Festgestein überlagert. Die mittlere Gesteinsüberdeckung wird von MEYER (2014) mit 15-20 m angegeben. Am östlichen Ende der Eingangshalle befindet sich der offizielle Eingang der ZooH, am nördlichen Ende eine zusätzliche kleine, ca. 10x10 cm große Öffnung nach außen. Am südlichen bzw. süd-westlichen Ende der Eingangshalle schließt der Aufzugsschacht, ein fast vertikaler, ca. 6-7 m hoher Schacht an. Der Eingang der ZooH ist durch eine massive Stahltüre verschlossen. Für Fledermäuse ist oberhalb der Eisentüre ein Durchgang (\varnothing ca. 10 cm) installiert.

3.2.1.2 Kleine und Große Teufelhöhle

Die ersten 80 m der Großen Teufelhöhle (Kat.-Nr. D 95, FHKF, 1994) waren seit jeher zugänglich (RICHTER, 2004). Namentlich erwähnt wurde die GTH erstmals im Jahr 1829 von dem Bamberger Geschichtsschreiber Joseph Heller als „Teufelsloch“ (HELLER, 1829), wodurch die Höhle bekannter und zunehmend von Touristen besucht wurde. Zu Beginn war jedoch die benachbarte Kleine Teufelhöhle (Kat.-Nr. D 148, BRUNNER, 1951), damals als „Kleines Teufelsloch“ bezeichnet, von größerem Interesse, da dort im Jahr 1876 eine Geschosspitze aus Hornstein gefunden wurde. (POTTENSTEIN.DE, 2020) Die Länge der GTH wurde damals nach KÜTTLINGER (1870) mit \approx 110 m und die Höhe des Gewölbes mit \approx 20 m angegeben. Die Länge der KTH lag bei \approx 30 m. Sowohl GTH als auch KTH wurden als tunnelartige,

hochgewölbte Stalaktitenhöhlen beschrieben. (KÜTLINGER, 1970) Im Jahr 1901 wurde von Albert Neischl auch erstmalig eine Vermessung der GTH durchgeführt (POTTENSTEIN.DE, 2020).

Bis zum Jahr 1922 dachte man, dass das Große Teufelsloch hinter der Abschlusswand, welche sich infolge eines Versturzes bildete, enden würde (POTTENSTEIN.DE, 2020). Dr. Ing. Hans Brand ging jedoch davon aus, dass die GTH durch fließendes Wasser entstanden war und sich weiter im Berginnern damit das alte Flussbett befinden musste (POTTENSTEIN.DE, 2020). Daraufhin wurde im Oktober 1922 eine erste Erschließungsphase gestartet (HELLER, 2003; RICHTER, 2004). Zwar stellte sich die Annahme des Vorhandenseins eines alten Flussbettes als falsch heraus (POTTENSTEIN.DE, 2020), jedoch wurden im Zuge der Erkundungsphase weitere Höhlenräume freigelegt (RICHTER, 2004) und nach neun Metern der natürliche Verlauf der Höhle wiederentdeckt. Durch das Auffinden weiterer Höhlenräume stellte man schließlich fest, dass die GTH aus insgesamt drei Stockwerken besteht. (POTTENSTEIN.DE, 2020) Zeitgleich mit der Freilegung der neuen Räume erfolgte im Jahr 1923 (SACHS, 1998) der Ausbau der GTH zur Schauhöhle (RICHTER, 2004), indem teilweise 100 Meter lange Verbindungsgänge begehbar gemacht wurden (POTTENSTEIN.DE, 2020). Im Rahmen einer zweiten Erschließungsphase bis 1931 wurden weitere Räume entdeckt und viele Meter künstliche Stollen in den Berg getrieben (RICHTER, 2004). Während die erste Erschließungsphase noch größtenteils von Hand durchgeführt werden konnte, wurden hier nun unter anderem Kompressoren und Bohrhämmer verwendet (POTTENSTEIN.DE, 2020).

1931 wurde die mittlerweile rund 1500 m lange GTH der Bevölkerung zur Besichtigung freigegeben (POTTENSTEIN.DE, 2020). Heute zählt die GTH zu den größten Sehenswürdigkeiten der Fränkischen Schweiz und nimmt eine dominierende Stellung im Höhlentourismus ein (SACHS, 1998). Während jedoch die Anzahl der Besucher pro Jahr zwischen 1990 und 1995 noch bei etwa 225.000-250.000 lag (SACHS, 1998), nahm das Interesse an der GTH in den letzten 20-30 Jahren ab: Nachdem im Jahr 1996 nur noch etwas über 205.000 (SACHS, 1998) und im Jahr 2000 nur noch 200.000 (SHOWCAVES.COM, 2014) Touristen pro Jahr die Höhle besuchten, belief sich die Besucheranzahl im Jahr 2005 nur noch auf 160.000 (SHOWCAVES.COM, 2014). Zwischen 2014 und 2018 lag die Anzahl der Touristen durchschnittlich bei 142.500 und im Jahr 2018 bei rund 139.000 (WIKIPEDIA.ORG, 2020).

Im Rahmen der Erschließung der GTH wurde das Kleine Teufelsloch über einen künstlich angelegten Stollen, den „Brennesselbau“, mit der GTH verbunden. Dieser hatte wohl den Zweck, den infolge der Erschließung des Riesensaals anfallenden Gesteinsschutt über eine damals zur Talseite hin ausgegrabene Öffnung, welche heute als offizieller Eingang der KTH dient, leichter abtransportieren zu können. (WIKIPEDIA.ORG, 2020) In Abbildung 3.13 ist ein kombinierter Höhlenplan der GTH und KTH abgebildet. Unter anderem ist der „Brennesselbau“ gekennzeichnet, welcher heute den Großteil der KTH ausmacht. Der Eingang der KTH befindet sich ca. 100 m nördlicher und rund 10 m höher im Vergleich zum Eingang der GTH (BRUNNER, 1951).

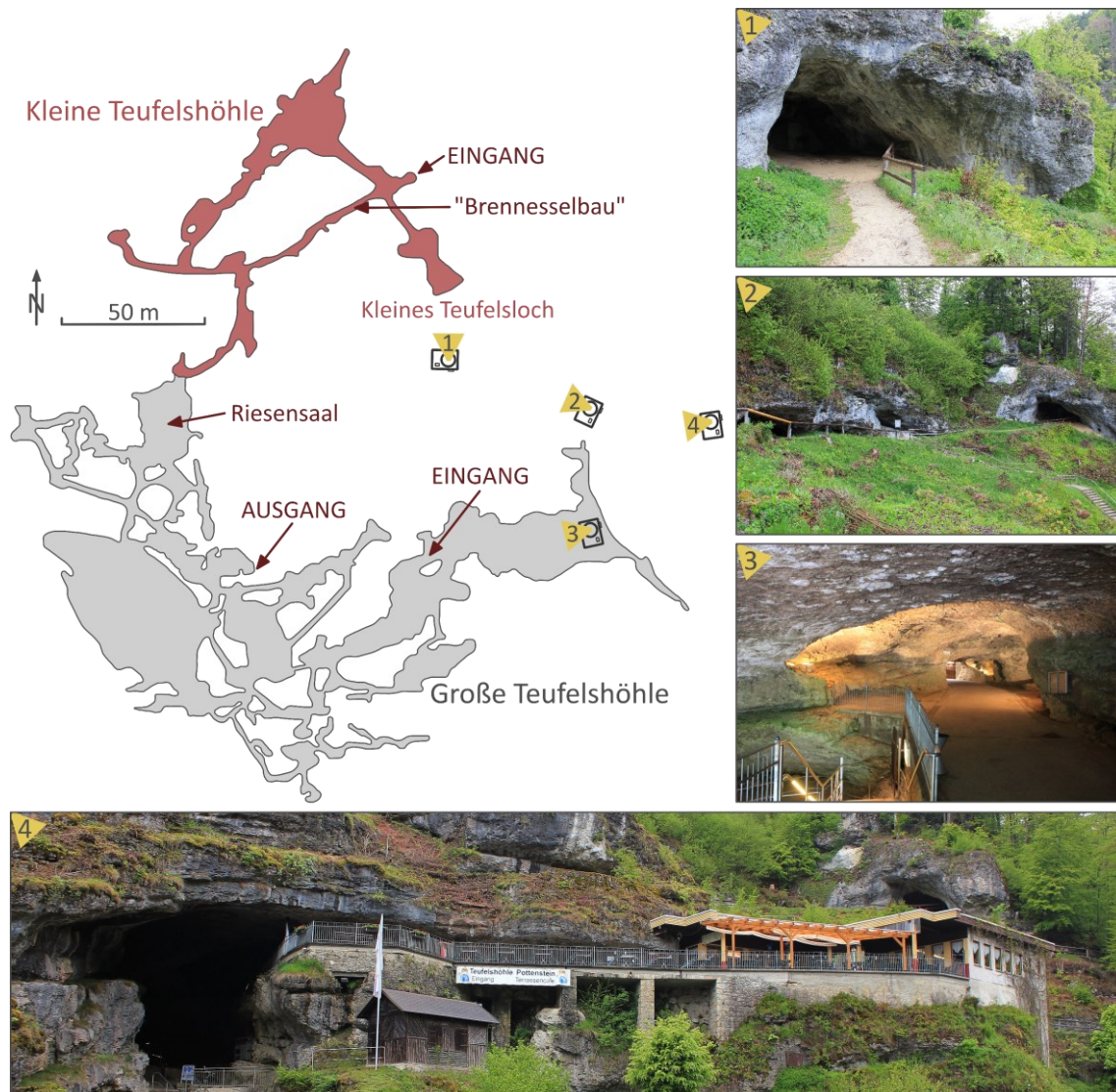


Abbildung 3.13: Kombiniertes Höhlenplan aus GTH und KTH/Kleines Teufelsloch. Die hinzugefügten Aufnahmen zeigen den Eingangsbereich des Kleinen Teufelslochs (1), die im Text angesprochene Schichtfuge (siehe 3.1.4.4) (2), den Eingangsbereich der GTH (3) sowie ein Panoramabild (4) mit dem Eingangsportal der GTH (links) und dem Eingang des Kleinen Teufelslochs (rechts oben) (Höhlenplan in Anlehnung an WIKIPEDIA.ORG, 2020, Originalabbildung von LIPPERT (2010); nachgebildet und abgeändert mit Inkscape 1.0; Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerrichtung der Fotos 1-4).

1936 wurde auch eine Untersuchung der KTH veranlasst. Dabei wurden diluviale Sedimentabfolgen angetroffen, welche durch Sprengungen freigelegt wurden. (BRUNNER, 1951) Seit 1971 betreibt die FHKF in der KTH das älteste Höhlenlabor Deutschlands (FHKF.DE, 2020; POTTENSTEIN.DE, 2020). Neben einem Technikraum wurde zusätzlich auch ein Aufenthaltsraum errichtet (FHKW.DE, 2020).

In Abbildung 3.14 ist der neueste Höhlenplan (FHKF, 1994) der KTH ersichtlich. Der talseitige, künstlich angelegte Eingang der KTH ist ganzjährig durch eine Eisentüre verschlossen, wobei auch hier ein Durchgang (\varnothing ca. 10 cm) für Fledermäuse oberhalb der Türe installiert wurde. Das Kleine Teufelsloch und die Rankehöhle wurden über den „Brennesselbau“ miteinander verbunden (WIKIPEDIA.ORG, 2020). Heute ist die Rankehöhle durch eine künstlich errichtete Steinmauer von der KTH abgetrennt. Das

Schienennetz, welches dem „Brennesselbau“ folgt, diente als Transportweg für Loren, welche die Abfuhr des Gesteinsmaterials eingesetzt wurden. (Pers. Komm., DIETER PREU, FHKF)

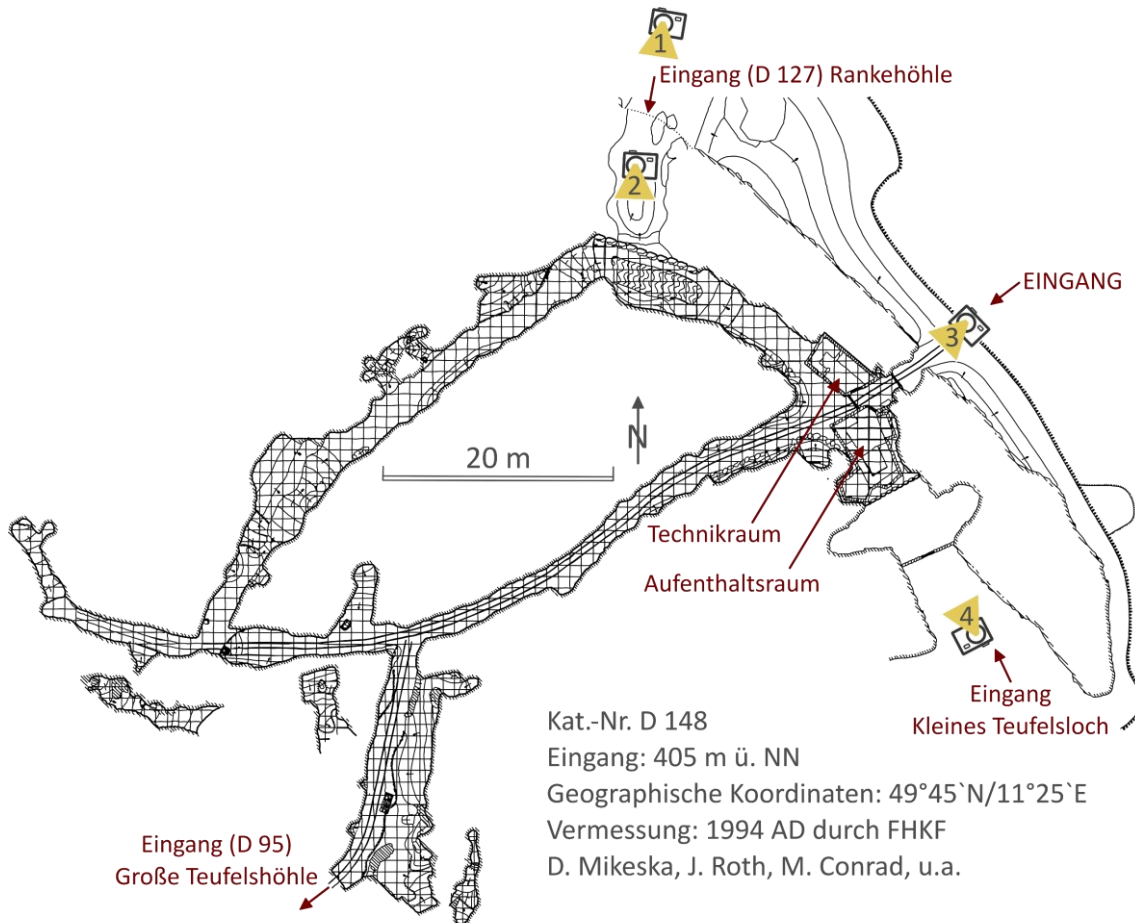


Abbildung 3.14 Höhlenplan der KTH mit einer Übersicht über die natürlichen, aber heute verschlossenen Höhleneingänge des Kleinen Teufelslochs (4) und der Rankehöhle (1 = außen/davor, 2 = im Innern der Höhle) sowie den künstlich angelegten Eingang der KTH (3). Der gezeigte Höhlenplan (FHKF, 1994) wurde von D. Preu (FHKF) digital zur Verfügung gestellt, mit Inkscape 1.0 nachgebildet und leicht verändert; Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerichtung der Fotos 1-4).

Die im Zuge dieser Forschungsarbeit installierten Messstellen, auf deren Eigenschaften und Installation ebenfalls in Abschnitt 3.2.3 näher eingegangen wird, befinden sich im südwestlichen Bereich der KTH.

In Abbildung 3.15 sind Aufnahmen aus verschiedenen Bereichen der KTH zusammengestellt und der Höhlenaufbau sowie wichtige Positionen innerhalb der KTH anhand der einzelnen Fotos beschrieben.

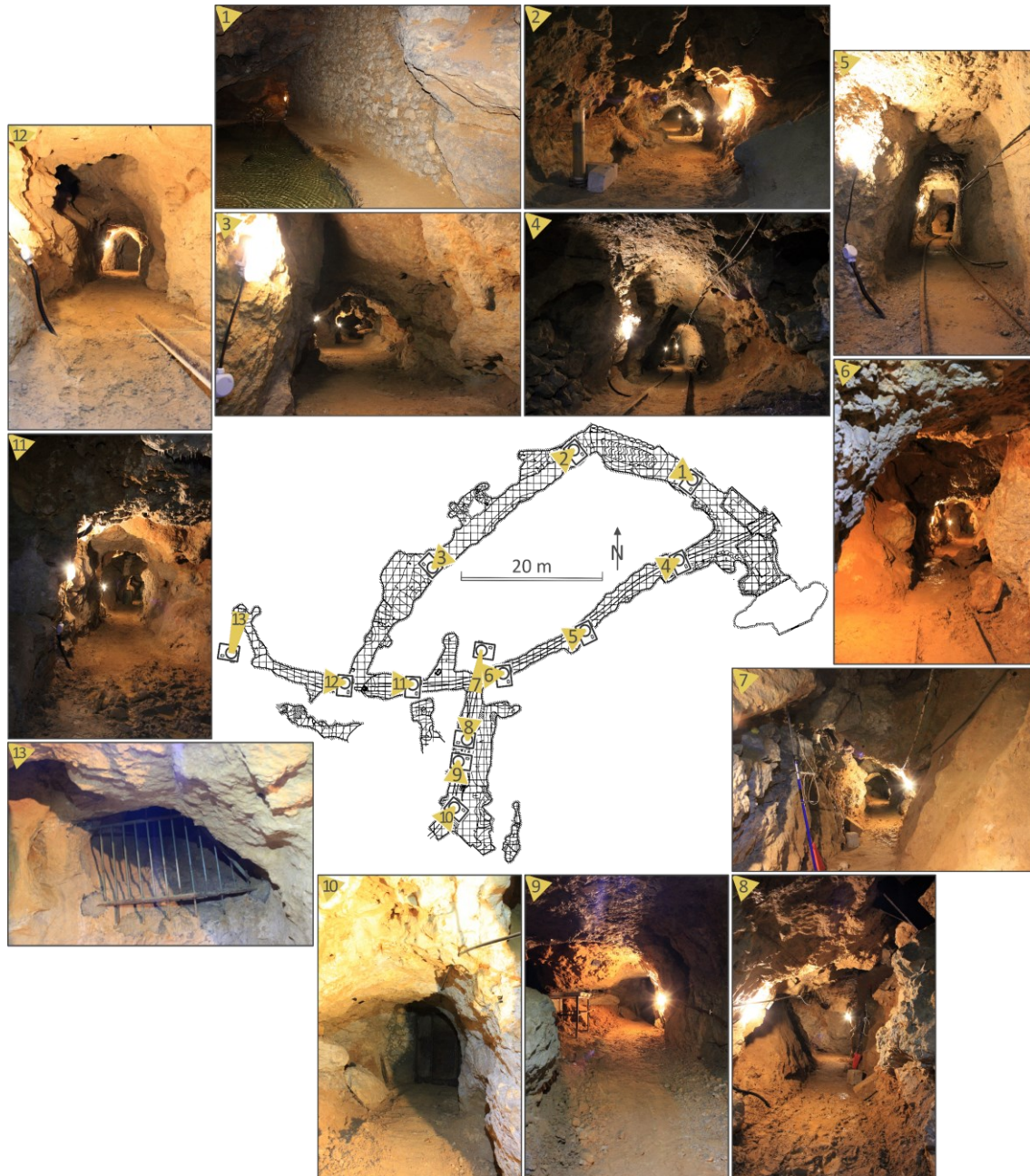


Abbildung 3.15: Eindrücke aus der KTH; Beschreibungen im Text. Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die Aufnahmerichtung der Fotos 1-13).

Die Gesamtlänge der KTH beläuft sich auf ca. 160-180 m. Wie bereits erwähnt besteht der Großteil der Höhle aus ca. 1,5-3 m breiten und rund 2-4 m hohen, künstlich angelegten, stollenförmigen Gängen. Im Bereich des heutigen Höhleneingangs befindet sich ein kleiner Vorraum, von dem drei Türen nach links in den Aufenthaltsraum, nach rechts in den Technikraum und nach vorne in den eigentlichen

Höhlenbereich führen (siehe Abbildung 3.14). Der vordere Bereich der KTH besteht aus einem ca. 6x6x6 m großen Raum, von dem zwei Höhlengänge in nordwestlicher und südwestlicher Richtung abgehen. Folgt man dem nordwestlich verlaufenden Höhlengang, befindet sich direkt vor der gemauerten Wand als Abschluss zur Rankehöhle ein kleiner Höhlensee (siehe Foto 1, Abbildung 3.15). In diesem nach Nordwesten verlaufenden Teilstück ist die KTH ca. 3-5 m breit mit einer Deckenhöhe von etwa 2-4 m. Kurz nach dem Höhlensee biegt die KTH um und verläuft recht geradlinig in Richtung Südwesten (siehe Foto 2 und 3). Kurz hinter der Aufnahmeposition von Foto 3 endet der Höhlenabschnitt in südwestlicher Richtung an einer Felswand. Hier ist im Bereich eines kleinen Lochs der Durchstieg zum daran anschließenden, ebenfalls nach Südwesten orientierten Höhlenabschnitt im Westen der KTH (z.B. Richtung Aufnahmeposition von Foto 12) möglich.

Folgt man zu Beginn dem nach Südwesten verlaufenden Höhlenabschnitt und dem am Boden vorhandenen Schienensystem, besitzt der Höhlengang in diesem Bereich bis zu den Aufnahmepositionen der Fotos 6/7 eine Breite von ca. 1,5-2,5 m und eine Höhe von rund 1,5-3 m (siehe Fotos 4 und 5). Im Bereich der Aufnahmeposition von Foto 6 und 7 befindet sich ein etwas größerer, etwa 5x5 m breiter Höhlenraum mit einer Deckenhöhe von rund 4-6 m. Von diesem Raum geht der annähernd in südlicher bzw. südwestlicher Richtung verlaufende Höhlengang ab, der mit einer Deckenhöhe von 2-3 m und einer Breite von 1,5-3 m ebenfalls stollenförmig modelliert ist, an dessen gesamter östlicher Seite jedoch zusätzlich eine niedrige natürliche Höhlennische in variabler Höhe anschließt (siehe Fotos 7, 8 und 9). Am Ende dieses Ganges ist der Durchgang zur GTH durch eine massive Eisentüre verschlossen (siehe Foto 10). Begibt man sich zurück zur Aufnahmeposition der Fotos 6 und 7 und folgt man dem nun annähernd in westlicher Richtung verlaufenden Höhlengang mit Breiten von rund 2-4 m und Deckenhöhen zwischen ca. 2 und 3 m (siehe Fotos 6 und 11), kann man zwischen der Aufnahmeposition der Fotos 11 und 12 nach rechts in den in südwestlicher (bzw. nordöstlicher) Richtung verlaufenden kleinen Höhlenabschnitt einbiegen, der zuvor bereits erwähnt wurde. Dieser kleine Höhlenbereich ist rund 2-3 m breit und ca. 2-4 m hoch. Biegt man nicht nach rechts ab, sondern folgt den Schienen weiter in Richtung Westen, dann ändert sich die Orientierung des Ganges etwa auf Höhe der Aufnahmeposition von Foto 12 von West nach Nordwest (siehe Fotos 11 und 12). Am westlichsten Ende der KTH kann ein nach oben gerichteter Gang im Gestein beobachtet werden, welcher mit einem Gitter abgesperrt ist (siehe Foto 13). Eine Verbindung zur Erdoberfläche ist hier jedoch nicht vorhanden (Pers. Komm., DIETER PREU, FHKF).

3.2.2 Frühere Forschungsarbeiten über Speläotheme und Monitoring-Programme

3.2.2.1 Forschungsarbeiten innerhalb und oberhalb der Zoolithenhöhle

WURTH (2002) untersuchte und datierte (unter anderem) drei Speläotheme (Stal-Zoo-1, Stal-Zoo-2, Stal-Rez-3) aus der ZooH. Zusätzlich dazu wurden an sieben Tropfstellen stichprobenartig

Wirtsgesteins- und Tropfwasserproben entnommen. Alle drei Speläotheme wurden hauptsächlich ab der spätglazialen Warmphase (\approx ab 14.000 Jahre v.h.) gebildet, die Wachstumsgeschwindigkeiten liegen – soweit diese berechnet werden konnten – etwa zwischen 6-76 (Stal-Zoo-1) und 6-160 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ (Stal-Zoo-2). (WURTH, 2002) Die Tropfsteine sind nach WURTH (2002) aus Tief-Mg-Calcit aufgebaut und beinhalten zwischen 0,5-5,2 Mol-% MgCO_3 . Einzelne, mm-breite Sonder- bzw. Wachstumslagen bestehen außerdem aus Aragonit. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Zeitreihen der drei Stalagmiten zeigen laut WURTH (2002) alle eine deutliche kinetische Anreicherung von ^{18}O und ^{13}C infolge von evaporativen Prozessen oder einer zu schnellen Entgasung von CO_2 an. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen dabei zwischen -5,0 und -8,5 und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -2,0 und -11 ‰ mit Mittelwerten von $-6,43 \pm 0,45$ ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) und $-7,77 \pm 1,12$ ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) (WURTH, 2002). Nach den Untersuchungen von WURTH (2002) liegt das Mg/Ca-Verhältnis des Tropfwassers (1 Probe) bei 1,9. Der mittlere Mg-Gehalt des Frankendolomits (3 Proben) beläuft sich auf 17,9 Gew.-%, der mittlere Sr- und Mn-Gehalt beträgt 185 und 68 ppm. Das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfwassers (1 Probe) liegt bei -9,5, das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal bei -11,2 ‰. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Frankendolomits (3 Proben) wurden mit Werten zwischen -3 und -4 und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit Werten zwischen 2 und 4 ‰ ermittelt. (WURTH, 2002)

Im Rahmen einer Bachelorarbeit von **SCHMIDT (2017)** (Ruhr-Universität Bochum) wurde der Boden oberhalb der Zoolithenhöhle hinsichtlich seiner Beschaffenheit und mineralogischen Zusammensetzung näher untersucht sowie die Durchlässigkeit der Bodenzone berechnet. Als Minerale konnten Muskovit/Illit, Kaolinit, Chlorit und Quarz sowie die Feldspäte Orthoklas, Albit und Anorthit identifiziert werden. Der Boden wurde als Lösslehm angesprochen. Ein kf-Wert von $3,66 \cdot 10^{-8}$ m/s klassifiziert die gesamte Bodenzone als schwach durchlässig. Damit würden infiltrierende Niederschläge 111 Tage benötigen, um die Bodenzone ab der Humusschicht bis zum anstehenden Festgestein zu durchdringen. (SCHMIDT, 2017)

Die Untersuchungen von **RIEHELMANN ET AL. (2019A)** hatten zum Ziel, die in drei Speläothemen (Zoo-Rez-1 bis -3) gespeicherten und (makroskopisch und unter UV-Mikroskopie) sichtbaren Wachstumslagen zu zählen und deren Schichtdicke zu bestimmen sowie die Mächtigkeit der Wachstumsschichten als Proxy für (vergangene) Klimabedingungen zu verwenden. Zoo-Rez-1 bis -3 sind drei kleinere (Höhe: 2,5 bis 3 cm), miteinander verwachsene Tropfsteine, die mit einer gemeinsamen Basis eine größere Stalagmiten-Einheit (Zoo-Rez) bilden und die aus der Eingangshalle der ZooH entnommen wurden. Die in den Tropfsteinen enthaltene, sichtbare Lamination entsteht dabei durch Lagenpaare, welche aus einer klaren und einer braunen, pigmentierten und stärker fluoreszierenden Lage bestehen. (RIEHELMANN ET AL., 2019A) Mithilfe der Identifikation des Bombenpeaks und der Datierung eines unter Zoo-Rez-2 befindlichen Holzstückes konnten RIEHELMANN ET AL. (2019A) den Wachstumsbeginn von Zoo-Rez auf die Jahreszeiträume 1673-1682 oder 1735-1778 und das Ende des Wachstums auf das Jahr 1970 ± 5 festlegen, was einem Wachstumszeitraum der

Tropfsteineinheit von 297 bzw. 192 Jahren entspricht. Die Autoren interpretieren das Auftreten der stark fluoreszierenden braunen und pigmentierten Schichten als Folge variierender Tropfwasserzusammensetzungen bzw. saisonal auftretender Infiltrationsereignisse, weshalb jedes Lagenpaar ein Wachstumsjahr repräsentiert. Mithilfe der Anzahl der Lagenpaare konnten verfeinerte Chronologien erstellt werden, die mit Wachstumszeiträumen von 1808-1970 (Zoo-Rez-3), 1821-1970 (Zoo-Rez-1) und 1835-1970 (Zoo-Rez-2) allesamt mit dem durch die Radiokarbondatierung ermittelten Bildungszeitraum übereinstimmen. (RIECHELMANN ET AL., 2019A)

RIECHELMANN ET AL. (2020) untersuchten in Stalagmit Zoo-rez-1 und -2 die gespeicherten Spurenelementverhältnisse sowie die Verläufe der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope. Außerdem wurden Boden- und Gesteinsproben entnommen, an denen Leaching-Experimente durchgeführt und sowohl die Mineralogie als auch die Geochemie bestimmt wurden (RIECHELMANN ET AL., 2020). Nach RIECHELMANN ET AL. (2020) besteht die Bodenzone oberhalb der ZooH aus Quarz, Feldspäten (Plagioklas, Orthoklas), Kaolinit, Illit/Muskovit und Chlorit. Die tieferen Bodenhorizonte sind an Mg, Sr und Ba angereichert. Der Frankendolomit zeigt hohe Gehalte an Ca und Mg; Sr und ganz besonders Ba sind hingegen nur in geringen Konzentrationen enthalten. Bezüglich eines Verlaufs der SE in den Tropfsteinen wurde eine positive Korrelation zwischen Mg, Sr und Ba und eine positive Korrelation zwischen Y und P festgestellt. (RIECHELMANN ET AL., 2020) Da die Gehalte von P und Y laut RIECHELMANN (2020) infolge ähnlicher Verhaltensweisen zwischen den SE P, Y und Al (auch) durch Detritus beeinflusst wurden, können die beiden SE hier nicht eindeutig als Proxies für Vegetation und Bodenaktivität interpretiert werden. Auch trotz der positiven Korrelation zwischen Mg, Sr und Ba wurde außerdem eine eindeutige Beeinflussung der SE-Verläufe durch PCP mithilfe des Tests nach SINCLAIR ET AL. (2012) weitestgehend ausgeschlossen (entnommen aus RIECHELMANN ET AL., 2020). Nachdem die Boden- und Gesteinsproben darauf hinweisen, dass Ba vor allem in der Bodenzone freigesetzt werden muss, vermuten RIECHELMANN ET AL. (2020) vielmehr, dass die jeweils verstärkte/abgeschwächte Auflösung der Silikate und/oder Karbonate hauptverantwortlich für die positive Korrelation der drei SE in Zoo-rez-1 und -2 ist. Während aber die Karbonat-Auflösung in den mittleren Breiten eigentlich permanent vorstättengehen müsste, dürfte vor allem eine stärkere Silikatverwitterung ausschlaggebend für eine bevorzugte und gemeinsame Freisetzung von Mg, Sr und Ba aus der Bodenzone gewesen sein, was korrelierende Verläufe der drei SE zur Folge hätte (RIECHELMANN ET AL., 2020). RIECHELMANN ET AL. (2020) gehen daher davon aus, dass während warmer und trockener Sommer und einer dadurch bedingten längeren Verweilzeit des Sickerwassers in der Bodenzone das Silikat/Karbonat-Verwitterungsverhältnis ansteigt.

Aufgrund der signifikant positiven Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in beiden Tropfsteinen schlussfolgern RIECHELMANN ET AL. (2020) außerdem eine Ungleichgewichtsfraktionierung zur Zeit der Ausfällung des Calcitmaterials von Zoo-rez-1 und -2. Der berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -

6,27±0,31 ‰ im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser war jedoch sowohl schwerer als die rezentesten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Zoo-rez-1 (-7,05 ‰) und Zoo-rez-2 (-6,44 ‰) als auch schwerer als die durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (-6,70 ‰ für Zoo-rez-1 und -7,04 ‰ für Zoo-rez-2) der beiden Stalagmiten (RIECHELMANN ET AL., 2020). Dieser Sachverhalt kann laut RIECHELMANN ET AL. (2020) wiederum mit der Temperaturabhängigkeit des $\delta^{18}\text{O}$ -Signals des Niederschlags und den zu damaligen Zeiten vorherrschenden geringeren Durchschnittstemperaturen an der Oberfläche begründet werden, sodass das Calcitmaterial vielmehr und entgegen allen ursprünglichen Erwartungen doch nahe des isotopischen Gleichgewichts ausgefallen sein könnte.

3.2.2.2 Forschungsarbeiten in der Zoolithenhöhle und der Kleinen Teufelshöhle

Im Rahmen der Durchführung von (reinen) Monitoring-Programmen wurden von RIECHELMANN ET AL. (2014) über einen Zeitraum von drei Jahren (2010-2013) unter anderem Tropfwässer an zwei Tropfstellen in der ZooH (TS 1, 2) und an drei Tropfstellen in der KTH (TS 4, 5, 6) auf ihre physikochemischen Eigenschaften hin untersucht bzw. der Einfluss veränderter Tropfwassereigenschaften auf die Mineralogie rezenter Calcitpräzipitate analysiert. Dafür wurden alle drei Monate Höhlenbegehungen durchgeführt, um (1) die Tropfrate zu messen, (2) Tropfwasserproben zu entnehmen, (3) die Höhlentemperatur zu bestimmen, (4) die Alkalinität der Tropfwässer zu messen und (5) unter den Tropfstellen positionierte Uhr-Gläser mit dem darauf präzipitierten Calcitmaterial auszutauschen. Im Labor wurden (1) die Calcitpräzipitate gewogen, (2) die Tropfwässer und Calcitpräzipitate auf ihre Ca- und Mg-Konzentrationen hin untersucht und (3) die Mineralogie der Calcite analysiert. Anschließend wurde die Wachstumsrate der Präzipitate berechnet. (RIECHELMANN ET AL., 2014) Die Ergebnisse zeigen laut RIECHELMANN ET AL. (2014), dass die Mg/Ca-Verhältnisse der Tropfwässer vor allem durch die Lithologie des karbonatischen Grundgesteins gesteuert werden und in dolomitischen Grundgestein dementsprechend höhere Mg/Ca-Verhältnisse auftreten. Da die Mg/Ca-Verhältnisse der Tropfwässer wiederum einen mineralogischen Einfluss haben, wird die Mineralogie der Karbonate folglich indirekt durch die Art des Karbonatgesteins kontrolliert. Aragonit fällt bevorzugt dann aus, wenn (1) hohe Mg/Ca-Tropfwasserhältnisse ($\geq 0,5$), (2) hohe pH-Werte ($> 8,2$), (3) geringe $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ ($< 0,8$) und (4) langsame Tropfraten auftreten. (RIECHELMANN ET AL., 2014) Gerade bei höheren Mg/Ca-Verhältnissen des Tropfwassers wird die Calcitpräzipitation gehemmt, wobei nach RIECHELMANN ET AL. (2014) erst alle Faktoren in einer ganz bestimmten Art und Weise miteinander kombiniert werden müssen, damit es zu einer Präzipitation von Aragonit kommt. Org. Stoffe und Verbindungen können die Ausfällung von Aragonit durch Aggregatbildung begünstigen oder aber (zusätzlich) verhindern (RIECHELMANN ET AL., 2014).

Die von RIECHELMANN ET AL. (2014) durchgeführten Analysen und publizierten Ergebnisse wurden durch eine Masterarbeit an der Ruhr-Universität Bochum (MEYER, 2014) für die ZooH und KTH vervollständigt

bzw. erweitert. Im Rahmen der Arbeit von **MEYER (2014)** wurden zusätzlich auch die rel. Luftfeuchte [%], der PCO_2 [ppm] sowie der Luftdruck [hPa] der Höhlenatmosphäre der ZooH und KTH analysiert. An den entnommenen Tropfwasserproben wurden außerdem noch die Na-, K- und Sr-Konzentrationen bestimmt und die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD - sowie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ermittelt. An ausgewählten rezenten Calcit-Präzipitaten (der Tropfstellen 2 und 5) wurde darüber hinaus die isotopische Zusammensetzung ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) analysiert. (MEYER, 2014) Auf die Ergebnisse von MEYER (2014) (und RIECHELMANN ET AL. (2014)) wird erst in Abschnitt 4.4 näher eingegangen. Im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 wurden insgesamt 13 Höhlenbegehungen durchgeführt. Die Höhlenbegehungen und jeweiligen Probenahmen und Feldanalysen wurden durch oder unter Mithilfe von Prof. Dr. D. K. Richter (Ruhr-Universität Bochum) durchgeführt (Pers. Komm., DR. SYLVIA RIECHELMANN, RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM).

3.2.3 Auswahl der Messstellen, Installation des Monitoring-Equipments sowie die Beschreibung der Tropfstellen

3.2.3.1 Auswahl alter und neuer Messstellen

In Anbetracht der durchgeführten Monitoring-Vorarbeiten sowie des daraus gewonnenen Wissensstandes (Pers. Komm., PROF. DR. DETLEV K. RICHTER, RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM), wurden für das im Rahmen des HEiKA-Projekts „CheckExtrema“ durchgeführte Höhlenmonitoring die bereits aus MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) bekannten Tropfstellen 4 und 5 (TS 4 und 5) in der KTH ausgewählt. Hinsichtlich der in der ZooH vorgeschlagenen (Pers. Komm., PROF. DR. DETLEV K. RICHTER, RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM) und für das Projekt ausgewählten Tropfstelle 1 (TS 1) stimmt die Position nicht genau mit der in Meyer (2014) eingezeichneten und eigentlichen Position von TS 1 überein, weshalb in diesem Fall nicht sicher gesagt werden kann, ob es sich bei der in dieser Arbeit verwendeten Tropfstelle 1 auch um die damals von MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) verwendete TS 1 handelt. Desweiteren konnte nicht sicher geklärt werden, ob diese Tropfstelle 1 die ehemalige Wachstums- und Entnahmestelle des von RIECHELMANN ET AL. (2019A, 2020) untersuchten Tropfsteins Zoo-Rez (Zoo-Rez-1-Zoo-Rez-3) darstellt (Pers. Komm., DR. DANA F. C. RIECHELMANN, JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ).

Im Rahmen der Einrichtung der Messstellen wurden im März 2016 an den drei Tropfstellen TS 1, 4 und 5 Tropfwassersammler positioniert. Im Anschluss an die im nachfolgenden Abschnitt 3.2.3 beschriebene und ebenfalls im März 2016 durchgeführte Vordatierung an mehreren Speläothemen in der ZooH und KTH und die daraus hervorgehende Entnahme von Stalagmit KTH-2 aus der KTH, wurde im Juni 2016 von Dr. Dana F. C. Riechelmann (Johannes Gutenberg-Universität Mainz) auch ein Tropfstein in der Eingangshalle der ZooH (Stal-Zoo-5) für nachfolgende Laboruntersuchungen entnommen. An der Position von Stal-Zoo-5 wurde nach der Entnahme des Speläothems im Januar 2017 ebenfalls eine zu beprobende Tropfstelle (TS 2) eingerichtet. Zum Zeitpunkt der Entnahme von

Stal-KTH-2 aus der KTH war die darüber befindliche Tropfstelle trocken bzw. eine hydrologische Aktivität nicht eindeutig nachzuweisen. Im Frühjahr 2018 konnte (wieder) eine Aktivität registriert werden, weshalb im Mai 2018 auch die Entnahmestelle von KTH-2 mit einem Tropfwassersammler ausgestattet und als TS 3 bezeichnet wurde. Mit zwei in der ZooH (TS 1, 2) und drei in der KTH (TS 3, 4, 5) umfasste das Höhlenmonitoring ab Mai 2018 somit insgesamt fünf Tropfstellen.

3.2.3.2 Installation des Monitoring-Equipments

Zusätzlich zu der Installation der Probenahmestellen TS 1, 4 und 5 wurden zu Beginn des Monitoring-Programms im März 2016 in der ZooH und KTH jeweils drei verschiedene **Logger-Modelle** positioniert, um die relevanten Parameter der Höhlenatmosphäre aufzuzeichnen: Logger Plus 2 der Firma Tinytag, Logger DK 660 „rugged-Visual“ der Firma Driesen+Kern GmbH und Logger LOG 32THP der Firma DOSTMANN electronic GmbH. Alle weiteren wichtigen Informationen sind in Abschnitt 4.2.1.1 zu finden. In der ZooH wurden die Logger im südwestlichen Bereich der Eingangshalle positioniert. In der KTH wurden die Logger in eine kleine Nische gegenüber von TS 5 (Beschreibung siehe Abschnitt 3.2.3.3) gelegt. Die genauen Logger-Positionen sind in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 (Abschnitt 3.2.3.3) markiert. In Abbildung 3.16 sind die Logger in der ZooH und KTH (Nahaufnahme) abgebildet.

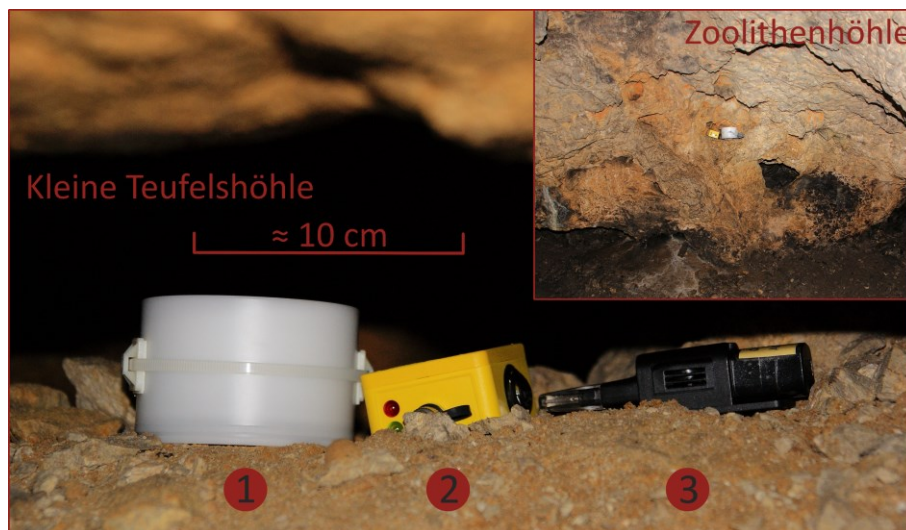


Abbildung 3.16: Übersicht über die verwendeten Datenlogger: 1 = Modell „DK660 „rugged-Visual“ (Hersteller: Driesen+Kern), 2 = Modell „Plus 2“ (Hersteller: Tinytag) und 3 = Modell „LOG32THP“ (Hersteller: DOSTMANN electronic GmbH) (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

Die jeweils an den Tropfstellen installierten **Tropfwassersammler** (TWS) bestehen aus einem Unter- und Oberteil (siehe Abbildung 3.17). Das Unterteil ist als Beschwerung mit Sand gefüllt. Auf diesem Bodenbereich ist das Oberteil mit dem eigentlichen Sammelbereich angeordnet. Im Innern des Sammelbereichs verläuft der Boden schräg auf eine im Boden ausgesparte runde Öffnung zu. Dieser Auslass führt über ein Verbindungsstück aus Gummi an die Außenseite des Unterteils, wo ein Gummischlauch angeschlossen wurde. Auf dem schräg zulaufenden Boden ist der von COLLISTER & MATTEY (2005) entwickelte und von dem Hersteller Driptych produzierte Tropfratenlogger „Stalagmate

Mark 3“ positioniert. Durch den (schrägen) Bodenverlauf und der daraus resultierenden gekippten Anordnung des Tropfratenloggers wird eine Poolbildung auf dem Logger verhindert. An den Schlauch können für die Beprobung des Tropfwassers hinsichtlich der Wasserchemie (Haupt- und Spurenelemente) Pathogefäße und für die Probenahme zur Bestimmung der δD - und $\delta^{18}O$ -Werte Braunglasflaschen angeschlossen werden. Dafür wurden jeweils spezielle „Anschlussdeckel“ gefertigt. Alle weiteren Informationen können in Abschnitt 4.2.2, 4.2.4 und 4.2.5 eingesehen werden. Der TWS wurde von Dr. Arno Nothstein und Ralf Wachter (KIT, AGW) mithilfe von AutoCAD® konstruiert und die Einzelteile mittels 3D-Drucker (Hersteller: Velleman, Modell: K8200) in Wabenstruktur produziert. Abbildung 3.17 zeigt den Sammler an TS 1.

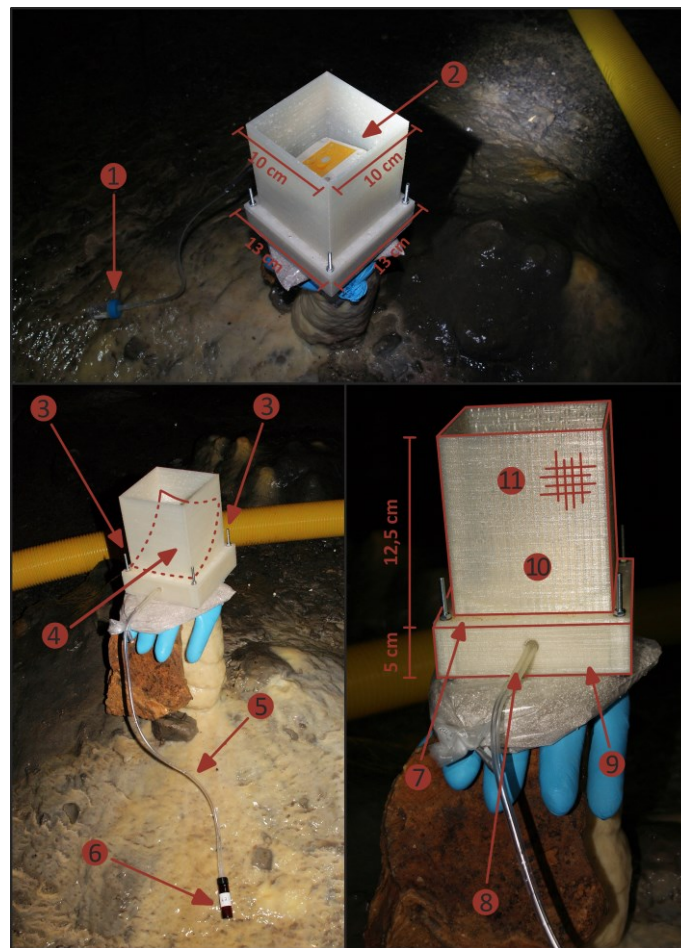


Abbildung 3.17: Aufbau des Tropfwassersammlers: 1 = Pathogefäß für Spurenelementanalyse, 2 = gekippter Tropfratenlogger, 3 = Verbindungsschrauben zwischen Ober- und Unterteil, 4 = schräger Boden hin zum Auslass, 5 = Verbindungsschlauch, 6 = Braunglasflasche für Isotopenanalyse, 7 = Grundplatte des Oberteils, 8 = Verbindungsstück zwischen Sammelbereich und Außenseite, 9 = mit Sand befüllter Bodenbereich (Unterteil), 10 = Sammelbereich, 11 = Wabenstruktur (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

Oberhalb des Eingangsbereichs der ZooH wurde im Juni 2016 durch die FHKF zusätzlich ein **Niederschlagssammler** installiert, um das isotopische Inputsignal des Niederschlags zu erfassen. In Abbildung 3.18 sind die Bauteile des Niederschlagssammlers genauer gekennzeichnet.



Abbildung 3.18: Übersicht über die wichtigsten Bauteile des über der ZooH installierten Niederschlagssammlers: 1 = Gartenschlauch, 2 = Richtung Höhleneingang, 3 = Trichter mit flexiblem Rohr, 4 = Eisenstange, 5 = 19,5 cm Durchmesser, 6 = Trichter, 7 = Transport des Regenwassers über den Schlauch direkt in die Höhle, 8 = Eingang ZooH, 9 = abgesperrter vorderer Bereich (Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

Der Niederschlagssammler besteht aus einem Trichter ($\varnothing = 19,5$ cm) mit flexiblem Rohr und einem Gartenschlauch, über den das Wasser in die Höhle transportiert wird. Innerhalb der Höhle wird das Regenwasser zuerst in das für die Beprobung der Isotopie vorgesehene Braunglasfläschchen geleitet. Dieses Fläschchen ist über einem Messbecher (1 L) positioniert, der wiederum in einem größeren Eimer (10 L) steht. Damit ist es möglich kleinste bis größere Niederschlagsmengen aufzuzeichnen. Durch den Sammelvorgang innerhalb der Höhle kann man eine aufwändig isolierte und damit teure Sammelvorrichtung umgehen und dennoch, aufgrund der hohen Luftfeuchtigkeit, Verdunstungseffekte minimieren. Alle weiteren Informationen sind in Abschnitt 4.2.2.2 beschrieben.

3.2.3.3 Tropfstellenbeschreibung und Gesamtüberblick über die jeweiligen Positionen

Tropfstelle 1 (TS 1) befindet sich ca. 20 m vom Höhleneingang und rund 3-4 m von der ausgebildeten Dolomitsäule entfernt. Das Karstwasser tropft hier aus einem einzigen, undurchsichtigen und ca. 4-5 cm langen Stalaktit, der an der Höhlendecke an der Flanke einer größeren Einwölbung ausgebildet ist. Der TWS wurde auf einem künstlich aufgestellten Stalagmit positioniert und ausgerichtet. Die Fallhöhe beträgt ca. 1,8 bis 2 m.

Tropfstelle 2 (TS 2) befindet sich ca. 0,5-1 m von der Dolomitsäule etwa 3-4 m von TS 1 und rund 22 m vom Höhleneingang entfernt. An der Höhlendecke sind eine Vielzahl kleiner, ca. 3-4 cm langer Strohhalme ausgebildet, von denen sich etwa 5-6 Stalaktiten über dem Sammler befinden. Der TWS ist hier auf einem ca. 12 cm hohen Stein positioniert. Die Fallhöhe beträgt rund 1,3-1,5 m.

Tropfstelle 4 (TS 4) wurde zu Beginn des Verbindungsganges zur GTH auf der linken Seite und auf einer kleinen Anhöhe (ca. 1,8-2 m über dem Höhlenboden) installiert. Die Tropfstelle liegt im vorderen Bereich und etwas unterhalb der ausgebildeten Tropfsteinnische. Das Karstwasser tropft hier über einen horizontal eingeklemmten Stein, dessen vordere Spitze komplett von einer weißlichen Sinterschicht bedeckt wird. An der Unterseite sind 4-5 kleinere Stalaktiten ausgebildet. Unter dem vordersten und am längsten ausgebildeten Stalaktit wurde der TWS positioniert. Die Tropfhöhe beträgt rund 0,2 m.

Tropfstelle 5 (TS 5) befindet sich in der kleinen, nach Nordosten verlaufenden Nische im westlichen Bereich der KTH. Das Wasser tropft hier aus ca. 5-6 strohhalmförmigen Stalaktiten. Die Spitze des dort vorhandenen Gesteinsvorsprungs ist fast vollständig von weißlichem Calcitmaterial bedeckt. Der TWS wurde nach einiger Zeit auf einem kleinen, ca. 10 cm hohen Stein positioniert. Die Fallhöhe beträgt ca. 2,3-2,5 m.

Tropfstelle 3 (TS 3) wurde an der ehemaligen Position von Stal-KTH-2 ausgerichtet. TS 3 und 4 sind nur rund 1,3-1,5 m voneinander entfernt mit einem Höhenunterschied von ca. 0,8-1 m. TS 3 befindet sich damit ca. 3 m oberhalb des Höhlenbodens. Im nahezu gesamten Bereich der Tropfsteinnische sind an der Höhlendecke zahlreiche strohhalmförmige, kerzen- und kegelförmige Stalaktiten mit Längen von etwa 5-20 cm zu beobachten. Oberhalb des TWS sind in direkter Fallhöhe 5-6 strohhalmförmige Stalaktiten ausgebildet. Die Tropfhöhe beläuft sich auf etwa 0,3-0,5 m.

Hinsichtlich der KTH wird die Gesteinsüberdeckung von MEYER (2014) für TS 4 (und damit auch für TS 3) und TS 5 mit 10 m angegeben. Für TS 1 und 2 liegt sie wie bereits erwähnt ebenfalls bei 10 m.

In Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 sind die Positionen der TS 1-5 sowie der Logger in der ZooH und KTH eingezeichnet. Außerdem sind für die Bestimmung der CO₂-Konzentration wichtige Messpunkte markiert (genauere Erklärung in Abschnitt 4.2.1.3). Bei der ZooH (Abbildung 3.19) handelt es sich dabei um (1) den Bereich kurz vor dem Aufzugschacht („Höhlenabgang“) sowie (2) die kleine Öffnung im nördlichen Bereich der Eingangshalle („Kleiner Eingang“). Im Falle der KTH (Abbildung 3.20) handelt es sich bei den Messpositionen um (1) den mit dem Gitter abschließenden westlichsten Bereich der KTH („Gitter“), (2) den Durchstieg zu TS 5 an der Position eines alten Eisenrades („Rad“), (3) die Eisentüre, welche den Übergang zu der GTH verschließt („Eisentüre“) sowie (4) den Gang zurück zum Eingangsbereich der KTH („Schienengang“). Weiterhin sind die Positionen der jeweils drei in beiden Höhlen vordatierten Speläotheme (genauere Informationen siehe Abschnitt 3.3.1) markiert.

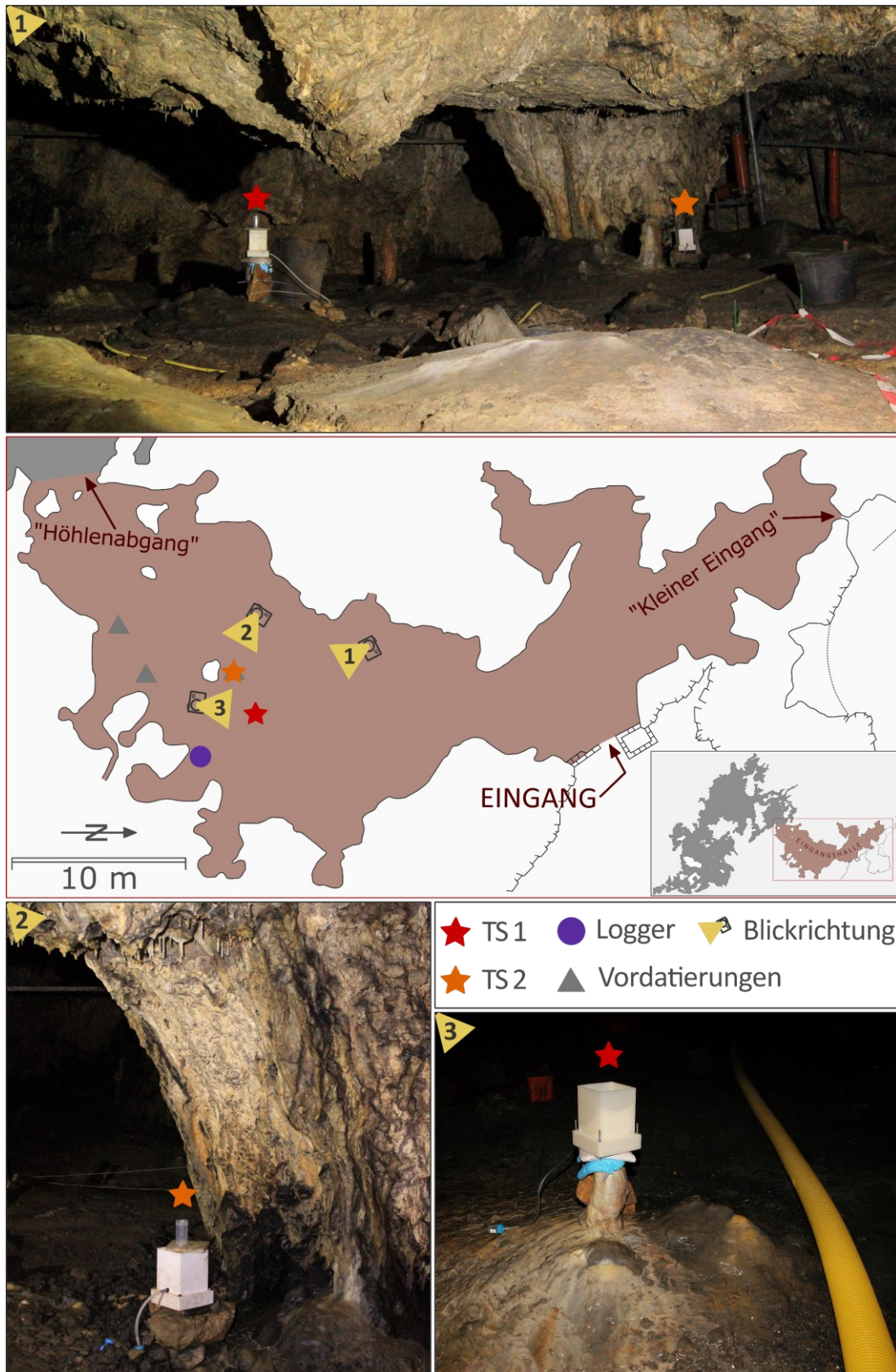


Abbildung 3.19: Positionen von TS 1 und 2, der Logger sowie der drei vordatierten Speläotheme in der ZooH. Weiterhin sind die Messpunkte „Höhlenabgang“ und „Kleiner Eingang“ markiert (Aufnahme (Sony Alpha 330) Bild 3: E. Eiche, KIT, AGW; Aufnahme Bild 1 und 2: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerichtung der Fotos 1-3).

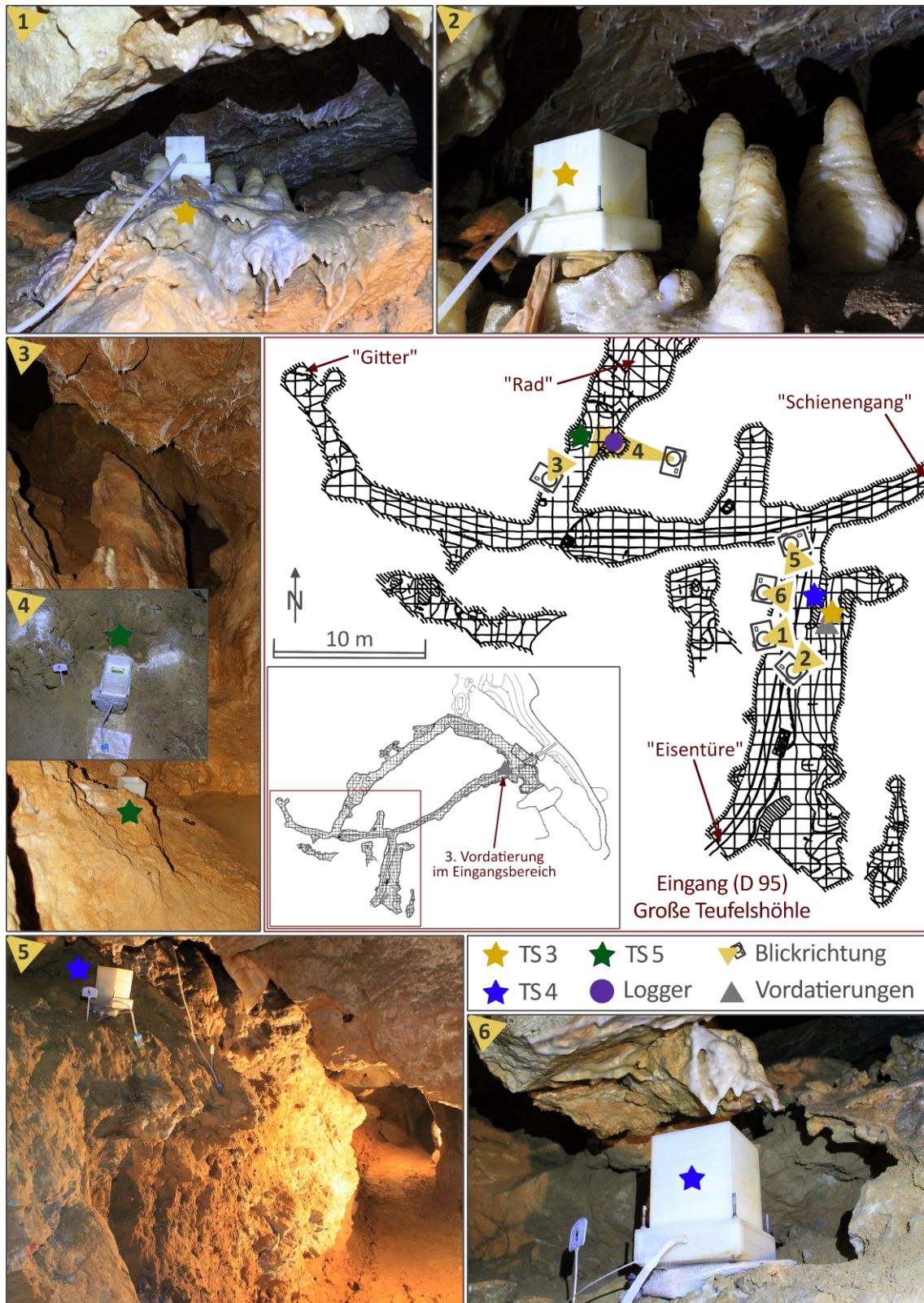


Abbildung 3.20: Positionen von TS 3, 4 und 5, der Logger sowie der drei vordatierten Speläotheme in der KTH. Zusätzlich sind die wichtigen Messpunkte „Gitter“, „Rad“, „Eisentüre“ und „Schienengang“ markiert (Aufnahme (Sony Alpha 330) Bild 3: E. Eiche, KIT, AGW; Aufnahme Bild 1, 2, 4, 5 und 6: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0; die eingezeichneten Kameras zeigen die jeweilige Aufnahmerichtung der Fotos 1-6).

3.3 Durchführung der Vordatierungen, die Entnahme von Stal-KTH-2 sowie die Präparation des Tropfsteins für nachfolgende Laboranalysen

3.3.1 Durchführung der Vordatierung(en) an potenziell passenden Speläothemen

Zu Beginn des Projekts im März 2016 wurden zeitgleich zu der Installation des Monitoring-Equipments jeweils drei Tropfsteine in der ZooH (Proben „ZooH B1-3“) und KTH (Proben „KTH B1-3“) vordatiert. Hierfür wurden in variablen Tiefen je ein vertikaler Bohrkern ($\varnothing = \text{ca. } 0,5 \text{ cm}$) mit Längen zwischen 3-5 cm mittels akkubetriebenen Schlagbohrer (u.a. HILTI) und einem aufgesetzten Hohlbohrer bis hin zur Mitte der Tropfsteine entnommen. Die Bohrkern wurden anschließend mittels Hammer aus dem Hohlbohrer herausgeklopft und in Aluminiumfolie für den Transport eingewickelt. Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung der sechs Calcitproben wurde am Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Heidelberg durchgeführt. Um das Alter möglichst exakt zu bestimmen, wurde jeweils das vorderste (bzw. innerste) Stück der Bohrkern (im Bereich der Wachstumsachse) datiert. Mithilfe einer solchen Vorgehensweise konnte das Alter der Tropfsteine auf Höhe der Vordatierung noch vor einer möglichen Entnahme festgestellt werden. Für das Projekt „CheckExtrema“ wurde ein Alter eines potenziellen Stalagmiten von mindestens 600 Jahren v.h. angestrebt. Zeitgleich war möglichst rezentes Wachstum bzw. ein noch im Wachstum befindlicher Stalagmit wünschenswert. Ein Anzeichen auf (noch) aktives Wachstum bzw. (noch) frisches, unverschmutztes und unverwittertes Calcitmaterial ist häufig eine milchig-weiße Tropfsteinspitze (z.B. FRISIA ET AL., 2000; FRISIA ET AL., 2003; FRISIA & BORSATO, 2010), weshalb fast ausschließlich Stalagmiten mit einer solchen Oberfläche angebohrt wurden. Mit einem durch die Vordatierung garantierten Mindestalter auf Höhe der Bohrkernentnahme und einer höheren Wahrscheinlichkeit auf rezentes Wachstum durch die Farbgebung der Stalagmitenspitze sollte einer unnötigen und voreiligen Entnahme mehrerer Stalagmiten vorgebeugt werden.

In Abbildung 3.21 sind die drei in der ZooH und in Abbildung 3.22 die drei in der KTH angebohrten Tropfsteine abgebildet. Die genauen Positionen der jeweiligen Speläotheme können der Abbildung 3.19 (ZooH) und Abbildung 3.20 (KTH) (Abschnitt 3.2.3.3) entnommen werden. In der ZooH wurden alle Tropfsteine im Bereich der Eingangshalle vordatiert. Der Tropfstein, an dem Probe „ZooH B1“ entnommen wurde, ist der von Dr. Dana F. C. Riechelmann (Johannes Gutenberg-Universität Mainz) später entnommene (und dadurch umbenannte) Tropfstein Zoo-5 (an der heutigen Tropfstelle 2). Die Probe „ZooH B2“ wurde dem gemäß Abbildung 3.19 weiter östlich gelegenen Stalagmiten und Probe „ZooH B3“ dem am westlichsten positionierten Stalagmiten entnommen. Alle drei Speläotheme bestehen aus einer Ansammlung mehrerer kleinerer, miteinander verwachsener Tropfsteine, ähnlich zu dem von RIECHELMANN ET AL. (2019A, 2020) untersuchten Speläothem Zoo-Rez.



Abbildung 3.21: Übersicht über die in der ZooH vordatierten Tropfsteine: In Bild 1 ist der von Dr. Dana F. C. Riechelmann entnommene Stalagmit Zoo-5 (Vordatierungsprobe ZooH B1) bzw. die jetzige Position von TS 2 vor dem markanten „Dolomit-Steinfuß“ ersichtlich. Die Bilder 2-6 zeigen die beiden anderen vordatierten Tropfsteine (Proben „ZooH B2-3“), die sich in der Eingangshalle in unmittelbarer Nähe zueinander (Abstand ca. 3-4 m) und zu Stal-Zoo-5 (ca. 5-6 m) befinden. Bei allen drei Speläothemen handelt es sich um mehrere kleinere, miteinander verwachsene Tropfsteine, die zusammen eine größere Tropfsteineinheit mit einer gemeinsamen Basis bilden. Die Bohrpunkte wurden jeweils unter milchig-weißen Spitzen in Tiefen von 10-15 cm gesetzt (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

Im Falle der KTH wurde ein Tropfstein direkt im Eingangsbereich (Probe „KTH B1“) und die anderen beiden (Proben „KTH B2“, „KTH B3“) in der kleinen Tropfsteinnische oberhalb von TS 4 angebohrt. Bei KTH B1 und KTH B3 handelt es sich um gleichmäßig gewachsene, kerzenförmige, rund 30-35 cm hohe Tropfsteine. Probe „KTH B2“ entspricht dem später entnommenen Stalagmiten KTH-2, dessen Form und Eigenschaften im Anschluss näher beschrieben werden.



Abbildung 3.22: Übersicht über die in der KTH vordatierten Tropfsteine: Bild 1 + 2 zeigen den im vorderen Bereich der KTH angebohrten, ca. 30 cm hohen, kerzenförmigen Stalagmiten und die Position des Bohrlochs (Probe „KTH B1“) an der Basis des Tropfsteins. Bild 3 zeigt den dritten angebohrten (Probe „KTH B3“), ebenfalls kerzenförmigen und ca. 30-35 cm hohen Tropfstein, der zusammen mit Stal-KTH-2 (bzw. Probe „KTH B2“, rechts daneben) ebenfalls in der Tropfsteinnische oberhalb von TS 4 vordatiert wurde. Bild 4 zeigt nochmals einen Teil der in der Tropfsteinnische gewachsenen Stalagmiten mit dem Tropfstein, aus dem Probe „KTH B3“ entnommen wurde (Mitte) und Stal-KTH-2 (bzw. Probe „KTH B2“, rechts). Der Bohrkern „KTH B2“ wurde in diesem Fall nicht direkt an der Basis entnommen, sondern der Bohrpunkt leicht nach oben versetzt. Bohrkern „KTH B2“ an Stal-KTH-2 wurde in etwa 17 cm Tiefe unter der Tropfsteinspitze entnommen (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

3.3.2 Ergebnisse der Vordatierungen und die Auswahl passender Stalagmiten

Alle entnommenen (Vor-)datierungsproben zeichnen sich neben sehr niedrigen Urangelhalten (22-27 ng/g in der ZooH und 80-104 ng/g in der KTH) auch durch eine zum Teil hohe Konzentration an ^{232}Th (0,8-9 ng/g in der ZooH und 1,6-20 in der KTH) aus, was vereinzelt hohe Detrituskorrekturen sowie Altersunsicherheiten zur Folge hatte und eine robuste Altersbestimmung erschwerte. Die Tropfsteine, an denen mittels Vordatierung ein Alter bestimmt werden konnte, besitzen mit Ausnahme von Stal-

Zoo-5 und Stal-KTH-2 auf Höhe der Probedatierung zum Teil sehr hohe Alter – beispielsweise Probe „KTH B1“ mit $10,8 \pm 0,40$ ka oder Probe „KTH B3“ mit $7,26 \pm 0,18$ ka. Stal-Zoo-5 (bzw. Probe „ZooH B1“) weist auf Höhe der Probedatierung (etwa 10 cm DFT) ein Alter von $3,15 \pm 0,44$ ka auf. Stal-KTH-2 (bzw. Probe „KTH B2“) wurde auf Höhe der Vordatierung (ca. 17 cm DTF) auf ein Alter von $3,09 \pm 1,68$ ka datiert. Aufgrund der relativ geringen Alter von Stal-Zoo-5 und Stal-KTH-2 auf Höhe der jeweiligen Vordatierungen konnte (zusätzlich zu der milchig-weißlichen Tropfsteinspitze) ein möglichst rezentes Wachstum beider Tropfsteine vermutet werden, weshalb eine Entnahme für nachfolgende Laboruntersuchungen beschlossen wurde. Die Ergebnisse der Vordatierung sind in Anhang 2.1 (Anhang 2) zu finden.

3.3.3 Beschreibung von Stalagmit KTH-2 und von dessen Bildungsumgebung

In Abbildung 3.23 sind nochmals einige Aufnahmen von Stal-KTH-2 als Collage zusammengestellt. Der Tropfstein ist ca. 40-45 cm groß und besitzt eine ungleichmäßigere Form und einen ungleichmäßigeren Oberflächenverlauf als die in direkter Umgebung ausgebildeten Tropfsteine. Der Durchmesser der deutlich ausgeprägten, markanten und unförmigen Spitze ist mit ca. 1,5 cm sehr viel kleiner als der Basis-Durchmesser des Tropfsteins (≈ 14 cm). Außerdem ist an der markanten Stalagmitenspitze eine kleine Einbeulung (Bild D, 4) auffällig, welche jedoch auch teilweise an den umliegenden Tropfsteinspitzen eindeutig zu erkennen ist. Ein Großteil der Stalagmitenoberfläche wird von einer gelblich, hellbräunlichen bis ockerfarbenen Schicht aus Verwitterungslehm überzogen. An den Stellen, an denen das Calcitmaterial un- oder nur leicht mit klastischem Sediment bedeckt ist, erscheint der Tropfstein hell-gräulich bis milchig-weiß. Bereichsweise sind größere Ansammlungen von Verwitterungslehm mit Calcit zu kleinen Knubbeln oder dickeren Krusten verwachsen. Neben Stal-KTH-2 ist auch der Großteil aller weiteren Tropfsteine mit dieser Verwitterungslehm-Schicht überzogen.

Der Boden der Tropfsteinnische besteht im vorderen Bereich (in der Bildungsumgebung von Stal-KTH-2) überwiegend aus einer weitestgehend zusammenhängenden, hell-gräulich bis milchig-weißen Sinterdecke, auf der sich die zahlreichen, unterschiedlich hohen Tropfsteine ausbilden konnten. Zwischen den Stalagmiten wird die Sinterdecke von Gesteinsbruchstücken, abgebrochenen Stalaktiten, Verwitterungslehm und Dolomitasche bedeckt. Gerade im Bereich von Stal-KTH-2 fällt der Boden (Bild A, 3) relativ stark in Richtung des annähernd in südlicher Richtung verlaufenden Ganges hin ab. Rein optisch scheint es außerdem so, als seien alle Tropfsteine in diesem Bereich leicht nach unten geneigt. An der Decke der Tropfsteinnische, direkt oberhalb von Stal-KTH-2, sind wie bereits erwähnt ca. 5-6 strohhalmförmige Stalaktiten (Bild A, 1) ausgebildet. Aufgrund der Tatsache, dass zur Zeit der Vordatierung und der Entnahme des Tropfsteins keiner der Stalaktiten hydrologisch aktiv war, war es nicht möglich, Stal-KTH-2 eine bestimmte Tropfstelle eindeutig zuzuordnen, welche den Stalagmiten zur Zeit des noch aktiven Wachstums gespeist haben muss.

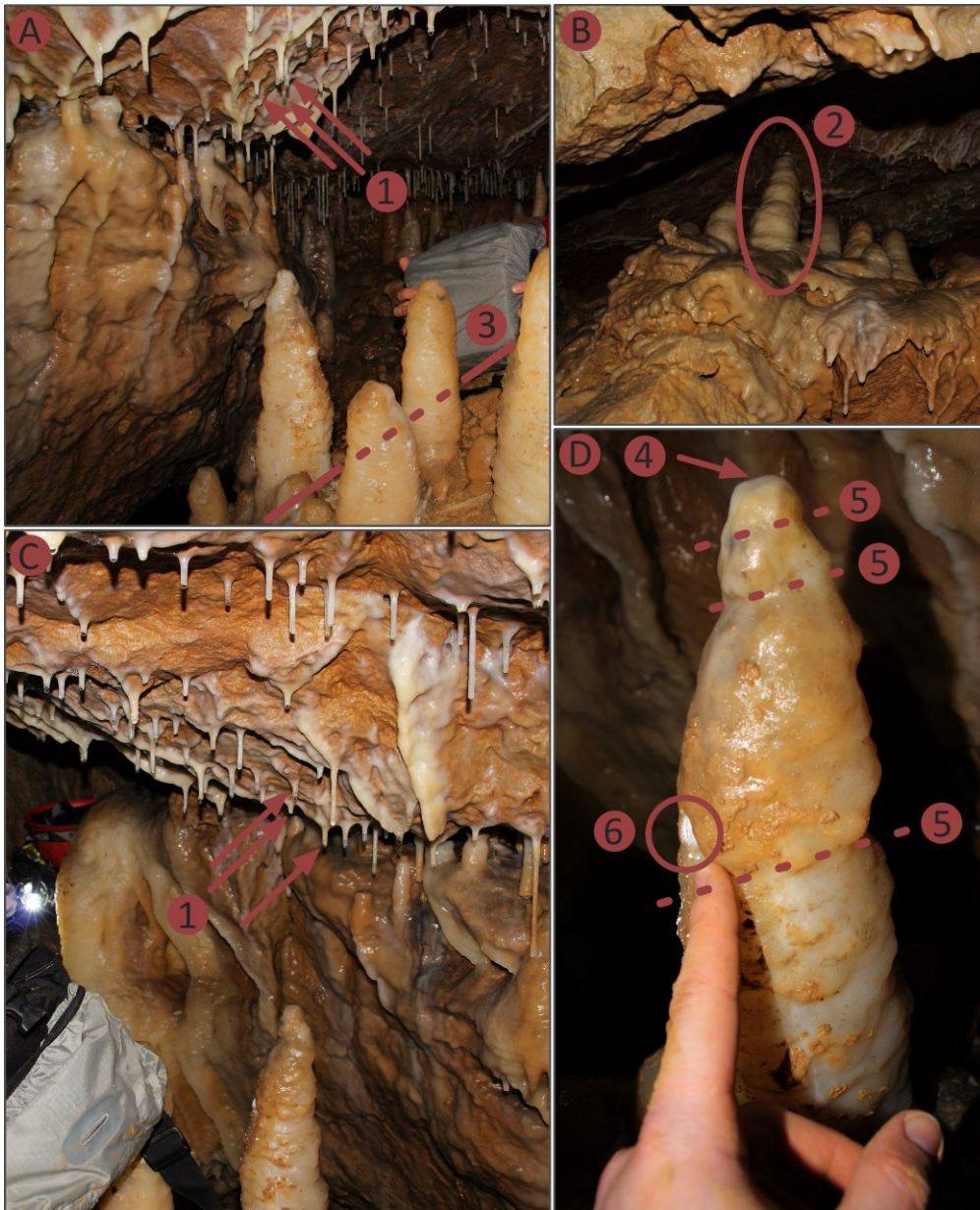


Abbildung 3.23: Übersicht über die Lage und Umgebung, die Ausbildung und Form von Stalagmit KTH-2 in der Tropfsteinnische (Bild B, 2). Am Tropfstein sind Ein- und Ausbeulungen auffällig, welche auf Höhe der Vordatierung (Bild D, 6) und im Bereich der Spitze besonders stark ausgeprägt sind (Bild D, 5). Die Tropfsteinspitze weist eine auffällige Einbeulung (Bild D, 4) auf. Der Boden der Tropfsteinnische ist im Bereich von Stal-KTH-2 stark in Richtung TS 4 geneigt (Bild A, 3). An der Höhlendecke sind direkt über dem Tropfstein 5-6 strohhalmförmige Stalaktiten ausgebildet (Aufnahmen (Sony Alpha 330): E. Eiche, KIT, AGW; Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

3.3.4 Entnahme und Präparation von Stalagmit KTH-2

Stalagmit KTH-2 wurde im Juni 2016 für nachfolgende Laboranalysen entnommen. Am AGW, Abteilung Aquatische Geochemie/Geochemie und Lagerstättenkunde, des KIT wurde der Tropfstein mit Wasser und Bürste gereinigt und auf Höhe der Vordatierung mittels Sinter-Trennscheibe (Schnittstärke 1,2 mm; Hahn Diamantwerkzeuge) horizontal durchtrennt. Das untere Stück wurde ab diesem Zeitpunkt nicht weiter bearbeitet. Das obere Stück wurde anschließend mittels Trennscheibe entlang der Wachstumsachse durchtrennt.

Aus den beiden Tropfsteinhälften wurde jeweils eine ca. 1,5 cm dicke Scheibe hergestellt. Bei diesem Arbeitsschritt zerbrach eine Tropfsteinscheibe in mehrere Teile. Die zweite noch intakte Scheibe wurde planparallel auf eine Dicke von ca. 1,3 cm geschliffen und die zu bearbeitende Seite poliert. Für den Schleifvorgang wurde die Flachsleifmaschine „MPS 2“ des Herstellers G&N und für den Poliervorgang die Poliermaschine „PM2A“ des Herstellers Logitech verwendet. Die Präparation von Stalagmit KTH-2 war damit vorerst abgeschlossen. Während der Befestigung der Tropfsteinscheibe auf dem Probenträger der Micromill (siehe Abschnitt 5.2.1) zerbrach auch die zweite Scheibe. Dabei lösten sich Teile der Tropfsteinscheibe nur im unteren Bereich ab, weshalb der obere Teil auf dem Probenträger für die nachfolgende Beprobung belassen wurde. Nachdem mithilfe der Micromill Proben für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierung und die Analyse der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie (siehe Abschnitt 5.2.1) entnommen wurden, wurde die Spur der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Beprobung erneut glatt geschliffen. Um die Stabilität der Tropfsteinscheibe hier zu gewährleisten, wurde Stal-KTH-2 zuvor in Epoxidharz eingegossen, die Scheibe auf eine Dicke von ca. 7 mm planparallel geschliffen und die zu analysierende Seite erneut poliert. Die Präparation von Stalagmit KTH-2 für die Spurenelementanalyse (siehe Abschnitt 6.2.1) war damit abgeschlossen.

Für die Analyse mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) (siehe Abschnitt 5.2.4) wurde das oberste Stück der zweiten Tropfsteinscheibe verwendet. Diese Tropfsteinspitze wurde ebenfalls planparallel geschliffen und poliert. Auf alle weiteren Vorbereitungen und Präparationsschritte für die SIMS-Analyse wird in Abschnitt 5 näher eingegangen.

In Abbildung 3.24 sind (A) der noch vollständige Stalagmit, (B) die hergestellte planparallele Scheibe, (C) die zerbrochene Tropfsteinscheibe, (D) die in Epoxidharz eingegossene Tropfsteinscheibe und (E) die für die SIMS-Messung verwendete Spitze abgebildet. Stal-KTH-2 ist in den Scans B-D vor allem in den obersten ca. 3 cm und an den äußeren Wachstumszonen weitestgehend farblos mit einem überwiegend hell-gräulichen bis milchig-weißlichen Farbeindruck. Die unteren rund 8 cm des inneren Bereichs in Bild C und D sind etwas hell-bräunlicher bis ockerfarbener. In dieser unteren Zone können Wachstumsschichten aufgrund von zwischengeschalteten dunkleren/helleren bzw. bräunlicheren/helleren Lagen makroskopisch eindeutig identifiziert werden. Im Bereich der Spitze kann in den Scans C-E durch einen Farbwechsel von hellgrau zu milchig-weiß zwar ebenfalls vereinzelt zwischen Wachstumslagen differenziert werden, jedoch sind diese Wachstumsschichten eher in Wellenform ausgebildet. Die äußerste, ca. 0,5 cm starke Wachstumszone, welche in den Scans B-D ausschließlich auf der rechten Tropfsteinseite und in Scan E folglich nur auf der linken Tropfsteinseite ausgebildet ist, nimmt bezüglich des Farbeindrucks nochmals eine gesonderte Stellung ein: Hier ist die Farbgebung deutlich dunkler und deutlich bräunlicher bis ockerfarbener als die sehr viel hellere Wachstumszone an den Seiten und der Tropfsteinspitze. Im oberen, ca. 3 cm langen und überwiegend

hell-grüulichen bis milchig-weißlichen Farbbereich sind im Bereich der Wachstumsachse mehrere Auflösungszonen zu erkennen.

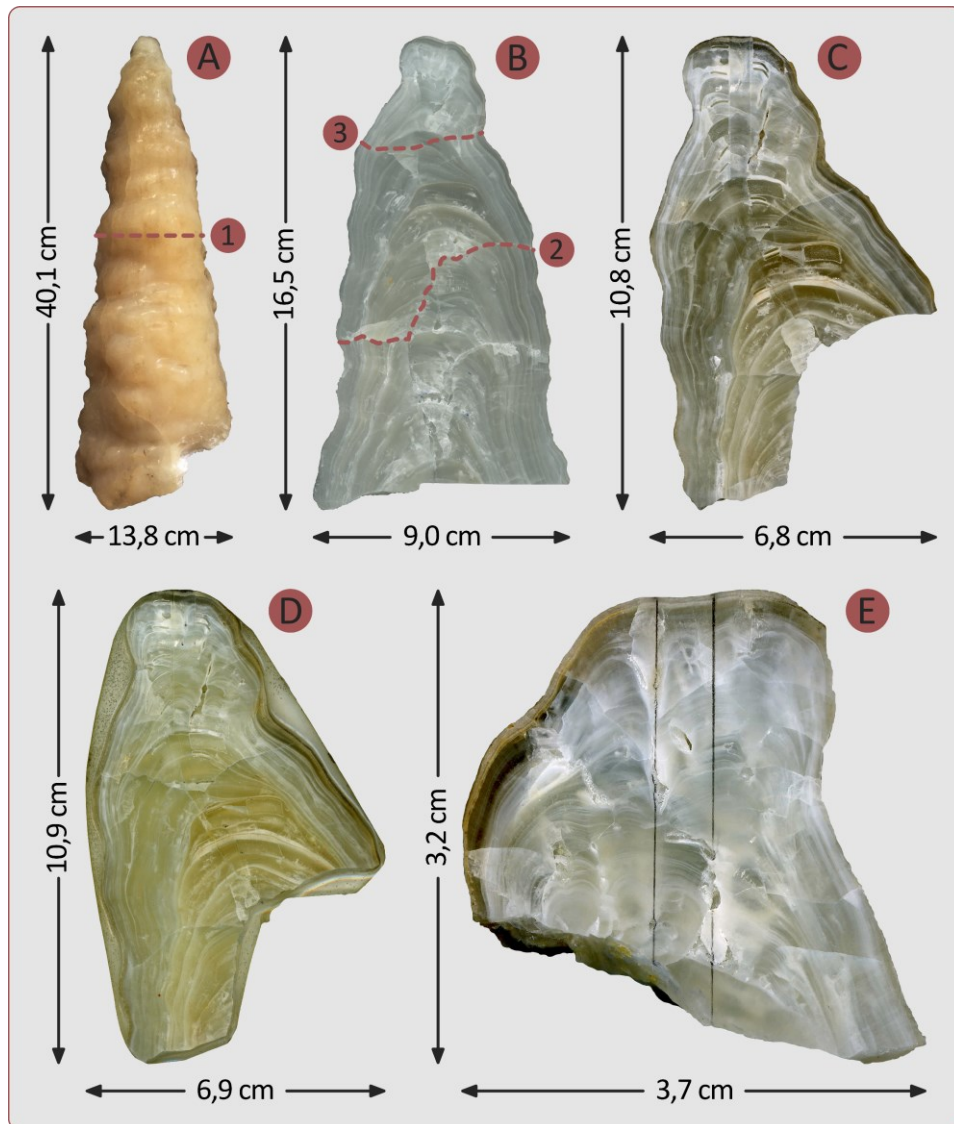


Abbildung 3.24: Übersicht über die einzelnen Präparationsschritte für die jeweiligen Laboranalysen (Beschreibung der Präparationsschritte A-E im Text). Linie 1 deutet die Höhe an, an der die obere, für das Projekt wichtige Tropfsteinhälfte bzw. die Tropfsteinscheibe in Bild B abgesägt wurde. Linie 2 weist auf die Bruchlinie hin, an der der untere Teil der Scheibe abgebrochen ist und daraus die Scheibe(n) in Bild C bzw. D entstanden sind. Linie 3 zeigt die Höhe, an der die Spitze in Bild E an der zu Bild B gespiegelten Tropfsteinscheibe abgebrochen ist (Aufnahme Bild A: Canon EOS 550D; Scans: EPSON Perfection 3170 Photo bei 1200 dpi; Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

3.4 Exkurs 1: Dokumentation von Hochwasserereignissen in historischen Archiven, die Stadtgeschichte Nürnbergs und die vorhandene historische Daten-/Dokumentengrundlage

3.4.1 Dokumentation von Hochwasserereignissen in historischen Archiven

Informationen über Hochwasserereignisse bzw. die dafür verantwortlichen Klimaereignisse, können in Mitteleuropa neben instrumentellen Aufzeichnungen vor allem aus Chroniken, Wettertagebüchern,

Flugschriften, Hochwassermarken sowie Verwaltungsdokumenten generiert werden. Die Verfügbarkeit der Informationsquellen variiert sowohl räumlich als auch zeitlich, sodass die Datenstruktur für Mitteleuropa für die letzten 1.200 Jahre in fünf Phasen untergliedert werden kann: Während (1) die ältesten Quellen, die ab dem 8. Jh. vorliegen, eher sporadischer Natur sind und lediglich Einzelereignisse beschreiben, beinhalten (2) Quellen ab dem späten Mittelalter bereits eine nahezu lückenlose Beschreibung von Winter und Sommer. (3) Aufgrund des Buchdrucks und der stärker verbreiteten Schreib- und Lesefähigkeit in der Bevölkerung, sind ab 1500 nahezu kontinuierliche monatliche und stellenweise wöchentliche Wetterbeschreibungen zu finden. Diese Informationen wurden (4) ab 1680 durch zu Beginn noch nicht-homogenisierte und eher sporadische, experimentell angelegte instrumentelle Aufzeichnungen ergänzt, bevor (5) im 19. Jh. auf der Basis von instrumentellen Messungen flächendeckende amtliche Messnetze etabliert wurden. (GLASER, 2013B)

Die ersten Wetterbeschreibungen sind meist nur nebensächlich und unter dem unmittelbaren Eindruck klimatischer Extreme eingeworfen worden. Einen allgemeingültigen Kriterienkatalog gab es nicht, weshalb Informationen dieser Art als nicht-homogen, nicht-kontinuierlich und nicht-quantifizierbar zu beschreiben sind. Eine Vielzahl dieser Überlieferungen wurde im 19. Jh. ediert, weshalb diese nach dem 2. Weltkrieg auch heute noch einsehbar sind. Dies bringt aber auch die Gefahr von Datierungsproblemen oder Übertragungsfehlern mit sich, weshalb klimageschichtliche Analysen, welche allein auf dieser Art von Quelle beruhen, nicht zu empfehlen sind. (GLASER, 2013B)

In Wetterjournalen wurden ab dem 15. Jh. systematische tägliche Beobachtungen und Messungen dokumentiert, weshalb diese Art von schriftlichen Überlieferungen die wohl homogensten, kontinuierlichsten und quantifizierbarsten Daten beinhaltet (GLASER, 2013B). Dabei wurden besonders in den Städten, in denen die wirtschaftliche und politische Macht konzentriert war, Beobachtungen durchgeführt und niedergeschrieben. Aus Städten wie Nürnberg oder Augsburg stammen daher besonders viele Wetterbeobachtungen aus dieser Zeit. (KLEMM, 1973, entnommen aus GLASER, 2013B)

Neben schriftlichen Aufzeichnungen können auch Illustrationen, Gemälden und Bildern eine wichtige Bedeutung zugeschrieben werden. Sogenannte Flugschriften über katastrophale Witterungsverhältnisse erfuhren mit als erste Bildinformationen eine große Verbreitung. Gedenktafeln und Inschriften sollen ebenfalls an schwere Katastrophen erinnern. Neben detaillierten Beschreibungen beinhalten Hochwassermarken die genauesten Informationen, da diese metrisch fassbar sind und sich im Idealfall mit heutigen Pegelständen kombinieren lassen. Jedoch besteht der Hauptteil der Informationen aus rein deskriptiven Hinweisen, die sich folglich nicht mit aktuellen Pegelständen kombinieren lassen. (GLASER, 2013B)

Weiterhin sind Klimainformationen in amtlichen Aufzeichnungen wie beispielsweise Rechnungsbänden oder Senatsprotokollen gespeichert. Darin wurden neben möglichen

Hochwasserschäden an Brücken oder Gebäuden und dem damit verbundenen Einsatz von Finanz- und Sachmitteln auch Ernteauffälle genauestens protokolliert. (GLASER, 2013B)

3.4.2 Die Stadtgeschichte Nürnbergs, die Dokumentation von Hochwasserereignissen sowie das Staats- und Stadtarchiv Nürnberg

Ab dem 12. Jh. nahm die Anzahl an Dörfern und Städten von ca. 50 auf 4000 im Spätmittelalter stark zu. Die Population stieg dabei von rund 5-6 Millionen um 1000 auf 13-15 Millionen um 1300. Während die meisten Gebiete fürstlicher Herrschaftsgewalt unterstanden, wurde die Verwaltungskontrolle in Nürnberg im Laufe des 13. und 14. Jh. von der einflussreichen oligarchischen Handwerks- und Handelselite übernommen. Ab dem Niedergang der Staufenherrschaft konnte sich damit eine stetig wachsende, rechtliche und wirtschaftliche Unabhängigkeit ausbilden und mit Beginn des 16. Jh. vollständig entwickeln. (KLUGE & SCHUH, 2020) Demnach erlebte Nürnberg seine wirtschaftliche und kulturelle Blütezeit im ausgehenden 15. und 16. Jh., als der Rat aus führenden Handels- und Kaufmannsfamilien bestand (NÜRNBERG.DE, 2020).

Nürnberg und die in der Stadt ansässige Gesellschaft konnten sich folglich schnell vergrößern und entwickeln, was sich in einer vermehrten Anfertigung schriftlicher Dokumente niederschlug. Gleichzeitig nahmen die Auswirkungen von Naturkatastrophen und die damit einhergehenden Folgen für größere Städte wie Nürnberg zu dieser Zeit stark zu. Diese Auswirkungen wurden, beispielsweise im Hinblick auf die jeweilige(n) Schadenshöhe(n) bzw. die Kosten, die für die Reparatur der Zerstörungen infolge der Hochwässer an Brücken oder Gebäuden aufgebracht werden mussten, von der Stadtverwaltung in der Regel zuverlässig und meist tagesgenau dokumentiert. Darüber hinaus lies die stetig ansteigende Einwohnerzahl bei gleichbleibendem, begrenztem Wohnraum die potenzielle Vulnerabilität der Bevölkerung stark ansteigen. Nürnberg als mittelalterliche und frühneuzeitliche Reichsstadt im Heiligen Römischen Reich mit einer sich schnell entwickelten Gesellschaft und einer Lage in unmittelbarer Flussnähe ist daher besonders gut dafür geeignet, die Einflüsse klimatischer Extremereignisse in dieser Zeit (ab Ende/Anfang des 14./15. Jh.) zu untersuchen. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Im vormodernen Nürnberg traten Hochwasserereignisse (mit Datumsangabe), beispielsweise in dem Zeitraum 1400-1800, vor allem in den Wintermonaten Februar und März auf und wurden durch Schmelzwasser und Eisgang bzw. Eisstau verursacht. Dabei wurden an Brücken oder vergleichbaren Bauwerken Eisschollen und somit die durch Schmelzwasser ohnehin überfüllte Pegnitz in diesen Bereichen angestaut. Bislang wurden die Auswirkungen des Paläoklimas auf die Stadt Nürnberg vor allem anhand von Chroniken und Annalen rekonstruiert. Die Quellen dieser Überlieferungen sind jedoch weitestgehend unbekannt, sodass die darin beschriebenen klimatischen Ereignisse nur schwierig zu überprüfen sind. Ebenso sind Stadt-Chroniken häufig von einer politischen Tendenz beeinflusst, indem die Führungselite ihre Tätigkeiten besonders in den Vordergrund rückte. Weiterhin

scheint es so, als würden Chroniken, die während der Frühen Neuzeit verfasst wurden, Hochwässer, die in einem unmittelbaren zeitlichen Zusammenhang mit der Niederschrift stehen, besonders hervorheben. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Im Gegensatz zu Chroniken und Annalen beinhalten die zahlreichen administrativen Schriftsätze, welche ab Ende des 14. Jh. zunehmend in Nürnberg angefertigt wurden, deutlich voreingenommene Eindrücke. Aus diesem Grund nehmen diese, von der offiziellen Stadtverwaltung niedergeschriebenen Aufzeichnungen, einen hohen Stellenwert hinsichtlich der (zuverlässigen) Identifikation aufgetretener Überschwemmungsereignisse ein. Für die Identifikation relevanter Dokumente ist das Wissen über die zu dieser Zeit vorherrschende Verwaltungs- und Regierungsstruktur der Stadt Nürnberg unerlässlich. Die wichtigsten administrativen Dokumente waren dabei die „Ratsverlässe“, in denen die Verwaltungsvorgänge niedergeschrieben wurden. Seit dem Ende des 15. Jh. wurden diese Ratsverlässe, in denen die Beschlüsse des „Inneren Rates“ (des höheren Verwaltungsrates) in dessen wöchentlichen Sitzungen protokolliert wurden, in den kommunalen Archiven Nürnbergs abgelegt. Weiterhin wurden die wichtigsten Erlässe in den „Ratsbüchern“ und den „Bürgermeisterbüchern“ festgehalten. Eine zweite wichtige Gruppe an Dokumenten wurde von Verwaltungs- und Regierungsbeamten oder Kommissionen, welche zum Lösen spezieller städtischer Probleme ins Leben gerufen wurden, angefertigt. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Historische Dokumente werden in Nürnberg im Staatsarchiv und Stadtarchiv aufbewahrt. Das reichsstädtische Archiv der Stadt Nürnberg ging im Jahr 1806 mit der Annexion der Reichsstadt Nürnberg durch das Königreich Bayern an den bayerischen Staat über (NÜRNBERG.DE, 2020). Aus diesem Archiv ging das Staatsarchiv Nürnberg hervor, welches nach der Annexion der Reichsstadt ab 1806 den Namen „Königlich bayerisches Archiv“ erhielt und seit 1970 seinen heutigen Namen trägt. Aufgrund rechtzeitig vorgenommener Auslagerungen erlitt das Staatsarchiv während des 2. Weltkrieges kaum Verluste. (GDA.BAYERN.DE, 2020) Ein Teil der Archivalien aus dem Staatsarchiv wurde der Stadt Nürnberg im Rahmen der Wiedererrichtung einer städtischen Selbstverwaltung im Jahr 1818 wieder zurückgegeben. Zusammen mit den Akten, die seitdem in den städtischen Registraturen heranwuchsen, bildeten diese Archivalien den Grundstock für das im Jahr 1864/1865 (wiedergegründete) Stadtarchiv Nürnberg. Darin aufbewahrt werden stadtgeschichtlich wichtige Unterlagen wie beispielsweise Urkunden, Akten oder Protokolle, die aus der Arbeit der Stadtverwaltung entstanden sind. Zusätzlich dazu werden Fotos, Karten, Pläne oder Ansichtskarten zur Nürnberger Geschichte gesammelt. (NÜRNBERG.DE, 2020)

4 Hochaufgelöstes Monitoring in zwei Höhlen der Fränkischen Schweiz als Grundlage für die Interpretation von Klimasignalen gespeichert in Speläothemen

4.1 Einführung

Um das aktuelle Wettergeschehen an der Oberfläche und die Übertragung der hydrologischen, geochemischen und isotopischen Signale von der Oberfläche, der Boden- und Epikarstzone und dem übrigen Karstkörper über das Karst- und Tropfwasser an die jeweiligen Tropfstellen sowie mögliche Reaktionen der Höhlenatmosphäre auf etwaige klimatische Veränderungen besser verstehen zu können, wurde das von März 2016 bis Mai 2019 angesetzte hochaufgelöste Höhlenmonitoring in der ZooH und KTH durchgeführt. Dieses Monitoring ermöglicht es, die Prozesse und Abläufe, die zur Signalentstehung, -veränderung und -speicherung bezüglich der verschiedenen, in Speläothemen aus Höhlen der fränkischen Schweiz gespeicherten Proxies eindeutig zu identifizieren und die Einflüsse verschiedener Parameter auf die geochemische und isotopische Zusammensetzung der Tropfwässer bzw. des daraus präzipitierten Calcitmaterials besser einzuordnen. Die Erkenntnisse können dazu dienen, die in Stalagmit KTH-2 gespeicherten spezifischen Spurenelementverhältnisse und Verläufe stabiler Isotope hinsichtlich aufgetretener klimatischer Extremereignisse zuverlässiger zu interpretieren und die Wachstumsbedingungen in der KTH für Stal-KTH-2 und Speläotheme allgemein näher zu analysieren.

Die Positionen der beiden Höhlen in der Fränkischen Schweiz sind in Abschnitt 3.1.1 (Abbildung 3.2) beschrieben und dargestellt. Die vorliegenden klimatischen (Abbildung 3.3) und geologischen (Abbildung 3.4) Verhältnisse im Untersuchungsgebiet sind in Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3 ersichtlich. Die im Untersuchungsgebiet auftretenden Boden- (Abbildung 3.9) und Vegetationsverhältnisse sind in Abschnitt 3.1.5 und Abschnitt 3.1.6 beschrieben. Die Höhlenpläne und der Höhlenaufbau der ZooH (Abbildung 3.11 und Abbildung 3.12) und der KTH (Abbildung 3.13 bis Abbildung 3.15) können in Abschnitt 3.2.1 sowie die Positionen von TS 1 und 2 (Abbildung 3.19) und TS 3, 4 und 5 (Abbildung 3.20) und die jeweils wichtigen Messpositionen in Abschnitt 3.2.3 eingesehen werden. Das für das Monitoring-Programm installierte Equipment (Abbildung 3.16 bis Abbildung 3.18) ist ebenfalls in Abschnitt 3.2.3 beschrieben. Bezüglich der für dieses Kapitel relevanten theoretischen Grundlagen wird auf die Kapitel 2.2, 2.3 und 2.5 verwiesen.

Die früheren Monitoring-Daten, welche von Oktober 2010 bis Oktober 2013 gewonnen und im Rahmen der Arbeiten von MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) erhoben und veröffentlicht wurden, wurden von Sylvia Riechelmann (Ruhr-Universität Bochum) zur Verfügung gestellt und einer Verwendung der Daten zugestimmt (Pers. Komm., SYLVIA RIECHELMANN, RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM).

Die kontinuierliche Beprobung der Tropf- und Niederschlagswässer erfolgte durch Mitglieder der Forschungsgruppe Höhle und Karst Franken e.V. (FHKF). Alle weiteren Analysen und Beprobungen vor Ort fanden im Rahmen von 20 zusätzlichen Höhlenbegehungen statt. Die Zeitpunkte der Höhlenbegehungen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst:

Tabelle 4.1: Übersicht über die 20 im Rahmen des Monitoring-Programms von März 2016 bis Mai 2019 durchgeführten Höhlenbegehungen.

Begehung	Zoolithenhöhle	Kleine Teufelhöhle
1	12.03.2016, 12 Uhr	11.03.2016, 13 Uhr
2	29.04.2016, 11 Uhr	28.04.2016, 14 Uhr
3	16.06.2016, 12 Uhr	17.06.2016, 11 Uhr
4	04.08.2016, 16 Uhr	05.08.2016, 10 Uhr
5	29.09.2016, 15 Uhr	30.09.2016, 11 Uhr
6	10.11.2016, 14 Uhr	11.11.2016, 12 Uhr
7	20.01.2017, 15 Uhr	21.01.2017, 10 Uhr
8	24.02.2017, 10 Uhr	24.02.2017, 14 Uhr
9	29.04.2017, 14 Uhr	30.04.2017, 10 Uhr
10	07.07.2017, 15 Uhr	07.07.2017, 10 Uhr
11	12.10.2017, 14 Uhr	13.10.2017, 10 Uhr
12	30.11.2017, 14 Uhr	01.12.2017, 10 Uhr
13	09.02.2018, 10 Uhr	08.02.2018, 15 Uhr
14	03.05.2018, 10 Uhr	03.05.2018, 14 Uhr
15	22.06.2018, 15 Uhr	22.06.2018, 10 Uhr
16	07.09.2018, 09 Uhr	07.09.2018, 13 Uhr
17	26.10.2018, 10 Uhr	26.10.2018, 13 Uhr
18	14.12.2018, 10 Uhr	14.12.2018, 13 Uhr
19	15.03.2019, 14 Uhr	15.03.2019, 10 Uhr
20	17.05.2019, 14 Uhr	17.05.2019, 10 Uhr

4.2 Materialien und Methoden

4.2.1 Monitoring der Parameter der Höhlenatmosphäre

4.2.1.1 Kontinuierliche Aufzeichnung mittels Logger

Die drei für die Aufzeichnung der Parameter der Höhlenluft verwendeten Logger sind in Abbildung 3.16 (Abschnitt 3.2.3) abgebildet und beschrieben, deren jeweilige Position ist in Abbildung 3.19 (ZooH) und Abbildung 3.20 (KTH) (Abschnitt 3.2.3) ersichtlich. Die Logger wurden jeweils am 11.03.2016 (KTH) und 12.03.2016 (ZooH) in den beiden Höhlen positioniert (Daten jeweils ab 19 Uhr). Am 17.05.2019 wurden alle Logger aus beiden Höhlen entfernt (Daten bis 10 (KTH) und 14 Uhr (ZooH)).

Logger Plus 2 des Herstellers Tinytag, der für die Aufzeichnung der Temperatur [°C] und rel. Feuchtigkeit [%] ausgewählt wurde, besitzt einen Temperaturmessbereich von -25 bis +85 °C und einen

rel. Feuchte-Messbereich von 0-100 % (bei 25 °C). Die Genauigkeit für die Temperaturmessung beläuft sich auf $\pm 0,4$ °C und für die rel. Feuchte-Messung auf ± 3 %. Die Auflösung liegt bei $\leq 0,01$ °C (Temperatur) und $\leq 0,3$ % (rel. Feuchte). Der Logger ist staub- und weitestgehend wasserdicht (IP 68) und damit für raue Umgebungen geeignet. (DATENBLATT TINYTAG PLUS 2, 2014) Logger DK660 des Herstellers Driesen+Kern GmbH, der für die Messung der CO₂-Konzentration [ppm] zum Einsatz kam, gleichzeitig theoretisch aber auch die Temperatur und die rel. Feuchte messen kann, besitzt einen Messbereich bis 10.000 ppm mit einer Messauflösung von 1 ppm. Die Genauigkeit liegt bis 2.000 ppm bei ± 50 ppm, bis 5.000 ppm bei ± 70 ppm und bis 10.000 ppm bei ± 100 ppm + 3 % vom aktuellen Messwert. Der Logger ist staubdicht und gegen Strahlwasser geschützt (IP 65). Der Betriebsfeuchtebereich des DK660 wird mit 0-95 % rel. Feuchte (nicht-kondensierend), der rel. Feuchte-Messbereich des Loggers mit 0-100 % angegeben. (DATENBLATT DRIESEN+KERN GMBH DK660 CO₂-DATENLOGGER, 2019) Logger LOG 32THP des Herstellers DOSTMANN electronic GmbH, der für die Messung des absoluten Luftdrucks in Gebrauch war, gleichzeitig theoretisch aber auch die Temperatur und rel. Feuchte messen kann, besitzt einen Messbereich von 300-1100 hPa mit einer Auflösung von 0,1 hPa. Die Genauigkeit liegt in einem Messbereich von 900-1100 hPa bei ± 1 hPa und über/unter diesem Messbereich bei 0,5 % des Messwertes. Laut Hersteller liegt der rF-Messbereich des Loggers zwischen 0-99 %. (WWW.DOSTMANN-ELECTRONIC.DE, 2021)

Temperatur, rel. Feuchte und der CO₂-Gehalt der Höhlenluft wurden mit einer Auflösung von 10 min und der absolute Luftdruck mit einer stündlichen Auflösung aufgezeichnet. Im Rahmen der Höhlenbegehungen wurden alle drei Logger jeweils mithilfe eines Laptops (Lenovo ThinkPad T530) direkt in oder vor der Höhle (ZooH) oder im Aufenthaltsraum der KTH ausgelesen. Die Daten auf Logger Plus 2 wurden mit der Software Tinytag Explorer (Gemini), die Daten auf DK660 mit der Software InfraLog basic und die Daten auf LOG 32THP mit der Software LOG Connect ausgelesen. Anschließend wurden für die Logger Plus 2 und DK660 Startzeiten der Datenaufzeichnung festgelegt. Aufgrund der Tatsache, dass die Parameter Temperatur, rel. Feuchte und CO₂ der Höhlenluft infolge der mehrstündigen Höhlenbegehungen und auch die Logger selbst infolge des Auslesevorgangs in einer kälteren/wärmeren Umgebung beeinflusst bzw. aufgrund der Trägheit der Messsysteme die jeweiligen Messungen längerfristig stark verfälscht wurden, wurde die Startzeit so gewählt, dass zwischen dem Verlassen der Höhle und dem Start der Messung mehrere (> 4-5) Stunden Puffer eingerechnet wurden. Logger LOG 32THP wurde mittels Knopfdruck kurz vor dem Verlassen der Höhle händisch gestartet.

4.2.1.2 CO₂-Messwert-Korrektur

Die in den jeweiligen Höhlen aufgezeichneten absoluten Luftdruckdaten wurden vor allem dafür benötigt, die mit Logger DK660 gemessenen CO₂-Konzentrationen mit dem aktuellen Luftdruck mithilfe von Gleichung 4.1 zu korrigieren (SPÖTL ET AL., 2005), da CO₂-Logger, die den Luftdruck nicht

eigenständig messen können, für gewöhnlich auf die Luftdruckbedingungen auf Meereshöhe (1013 hPa) kalibriert sind (VAISALA, 2019):

$$CO_2(ppmv) = CO_2(gemessen) \cdot 1013/P \quad (4.1; \text{modifiziert}) \quad (\text{SPÖTL ET AL., 2005})$$

mit 1013 als mittlerer Luftdruck der Atmosphäre [hPa] und P als gemessener absoluter Luftdruck [hPa] (SPÖTL ET AL., 2005). Zwar besitzt die Temperatur ebenfalls einen Einfluss auf die CO₂-Gehalte, aufgrund der geringen T-Schwankungen in Höhlen liegt dieser Einfluss jedoch innerhalb des Messfehlers der CO₂-Logger (VAISALA, 2019), weshalb eine T-Korrektur nicht vorgenommen werden musste. Druckkorrigierte Gaskonzentrationen werden in der Einheit [ppmv] angegeben (SPÖTL ET AL. 2005).

4.2.1.3 Punktuelle CO₂-Bestimmung mittels Handmessgerät

Die im Rahmen der Höhlenbegehungen händisch durchgeführten CO₂-Messungen wurden mit dem portablen Handmessgerät GM70 des Herstellers Vaisala durchgeführt. Das Messgerät besteht aus einem Anzeige- und Steuerungsgerät und einem Anschlusssystem für variabel wählbare Sonden (je nach CO₂-Messbereich). Alle Messungen wurden mit der Sonde GMP222 (CO₂-Messbereich: 0-2000 ppm) durchgeführt. Die Genauigkeit (25 °C, 1031 hPa) dieser Sonde liegt bei ±(1,5 % vom Endwert + 2 % vom (aktuellen) Messwert (v. Mw.)). Die T-Abhängigkeit beträgt -0,3 % v. Mw./°C und die Druckabhängigkeit +0,15 % v. Mw./hPa. Die Ansprechzeit der Sonde beträgt 30 s. Der Betriebsfeuchtebereich liegt bei 0-100 % rF (nicht kondensierend) und der Betriebsdruckbereich bei 700-1300 hPa. (DATENBLATT VAISALA GM70, 2016)

Die Temperatur wurde am CO₂-Handmessgerät aufgrund des vernachlässigbar kleinen Einflusses möglicher T-Schwankungen nicht immer exakt auf die aktuell vorherrschende Höhlentemperatur, sondern bei allen Messungen einheitlich jeweils auf 8,0 (ZooH) und 9,0 (KTH) °C eingestellt. Diese gerundeten Durchschnittstemperaturen in der ZooH (8,2 °C, 2010-2013) und KTH (9,1 °C, 2012-2013) wurden aus MEYER (2014) übernommen. Da sich die angegebene Druckabhängigkeit bei deutlichen Luftdruckunterschieden sehr viel stärker auf die CO₂-Messung auswirkt, wurde der aktuelle absolute Luftdruck auf Höhe der Höhleneingänge vor jeder Höhlenbegehungen an einem Barometer (TFA Dostmann HiTax Globe) abgelesen und im Handmessgerät korrigiert. Die Messgenauigkeit der Sonde wurde vor jeder Höhlenbegehung anhand der CO₂-Konzentration der Außenluft (≈ 410 ppm) überprüft.

Zu Beginn jeder Begehung wurde die zuvor verschlossene Höhle betreten, das Handmessgerät zügig an der Position des jeweiligen CO₂-Loggers abgelegt und anschließend die Höhle wieder zügig verlassen. Der Atmungsprozess wurde dabei auf ein Minimum beschränkt. Damit konnte gewährleistet werden, dass (auch) während der Handgerät-Messung eine weitestgehend ungestörte Höhlenatmosphäre vorlag und die in diesem Zeitraum durchgeführte CO₂-Messung des DK660-Loggers zuverlässig überprüft werden konnte. Der Aufzeichnungszeitraum der händisch durchgeführten CO₂-

Messung (im Logging-Modus) betrug dabei 5 min bei einer Auflösung von 1 s (300 Messwerte). Eine völlig ungestörte Höhlenatmosphäre konnte dabei meist nur in der KTH vorgefunden werden, da diese im Monitoring-Zeitraum 2016-2019 in einem deutlich geringeren Umfang von Mitgliedern der FHKF und fast ausschließlich nur für die im Rahmen des Höhlenmonitorings durchgeführte Beprobung der Tropfwässer besucht wurde (Pers. Komm., DIETER PREU, FHKF). Im Gegensatz dazu wurde die ZooH täglich bis wöchentlich und meist auch vor den jeweils 20 Höhlenbegehungen besucht, weshalb die CO₂-Gehalte der Höhlenluft aufgrund von Arbeiten innerhalb der Höhle, einer permanent geöffneten Eingangstüre etc. häufig stark verfälscht waren. Trotz alledem wurde bei jeder Begehung die CO₂-Konzentration ermittelt bzw. eine Kontrollmessung des CO₂-Loggers durchgeführt und mögliche Fehler- und/oder Kontaminationsquellen dokumentiert. Im Anschluss an die fünfminütige Aufzeichnungsphase wurde die Höhle „normal“ betreten und mit allen weiteren Arbeiten begonnen.

Zusätzlich zu der Kontrollmessung im Bereich des CO₂-Loggers zu Beginn jeder Höhlenbegehung wurde der CO₂-Gehalt in der ZooH an zwei („Höhlenabgang“ und „Kleiner Eingang“, Abbildung 3.19) und in der KTH an vier („Gitter“, „Eisentüre“, „Schienengang“, „Rad“, Abbildung 3.20) weiteren Messpositionen bestimmt. Die Messpositionen wurden so ausgewählt, dass auffällige Messwerte von allen aufgrund der Form der Höhlen potentiell möglichen Himmelsrichtungen hin zu den jeweiligen Messstellen identifiziert werden konnten. Die Messungen (ebenfalls 5 min Messdauer mit 1 s Messauflösung) wurden nach und nach im Laufe der Höhlenbegehung durchgeführt, weshalb hier nun nicht mehr von einer ungestörten Höhlenatmosphäre ausgegangen werden darf.

Die aufgezeichneten Messwerte des Handmessgerätes wurden mithilfe der Software MI70 Link auf den Laptop übertragen. Der finale CO₂-Messwert an den einzelnen Messpositionen wurde aus dem jeweiligen Mittelwert aller 300 Messwerte gebildet. Dadurch, dass das Handmessgerät GM70 erst ab Juni 2016 zur Verfügung stand, liegen punktuelle CO₂-Konzentrationen erst ab diesem Zeitpunkt vor. Die zusätzlichen Messpunkte in der KTH wurden außerdem nach und nach festgelegt. Während also in der ZooH ein vollständiger Datensatz bereits ab der 3. Feldbegehung vorliegt, existiert der vollständige Datensatz in der KTH erst ab der 9. Begehung. Weiterhin war bei der jeweils letzten Höhlenbegehung das Handmessgerät nicht verfügbar und daher (händische) CO₂-Messungen nicht möglich.

4.2.1.4 Miteinbeziehung der Klimadaten der DWD-Station Bamberg

Da im Hinblick auf zahlreiche Forschungsfragen auch der Temperaturverlauf außerhalb der Höhlen von Bedeutung ist, wurden mithilfe der Klimadaten der DWD-Station Bamberg die Außentemperaturen auf Höhe der beiden Höhlen berechnet. Hierfür wurde über die Geländehöhe der DWD-Station Bamberg (240 m ü. NN, DWD.DE/CDC, 2020) und die Geländehöhen der Höhleneingänge von ZooH (453 m ü. NN) und KTH (405 m ü. NN) zuerst auf die jeweiligen Höhenunterschiede (ZooH = 213 m, KTH = 165 m) geschlossen. Hinsichtlich der Höhenangabe der ZooH wurde der aktuell von der FHKF angegebene

Wert von 253 m ü. NN verwendet. Anschließend wurde die Temperatur auf Höhlenniveau mithilfe des bereits in Abschnitt 3.1.2.4 verwendeten Werts der Temperaturabnahme mit zunehmender Höhe von 0,0065 °C/m in Kombination mit den DWD-Klimadaten ermittelt. Die Temperatur außerhalb der Höhlen wurde dabei lediglich mit einer Auflösung von 1 h berechnet.

Neben den Luftdruck-Messungen innerhalb der Höhlen wurde zusätzlich auch der absolute Luftdruck auf Höhe der beiden Höhleneingänge mithilfe der DWD-Klimadaten der Station Bamberg bestimmt. Dies hatte den Zweck, Luftdruckunterschiede innerhalb und außerhalb der Höhlen zu erkennen und die Luftdruckdaten von Logger LOG 32THP zu vervollständigen, da beide Luftdruck-Logger über längere Zeit ausfielen. Berechnet wurde der absolute Luftdruck auf Höhe der ZooH und KTH ($p(h)$) [hPa] mithilfe der internationalen Höhenformel (Gleichung 4.2) (z.B. BURDE ET AL. 2015):

$$p(h) = p(h_0) \cdot \left(1 - \frac{0,0065 \frac{\text{K}}{\text{m}} \cdot h}{T(h_0)}\right)^{5,255} \quad (4.2) \quad (\text{BURDE ET AL., 2015})$$

mit $p(h_0)$ als absoluter Luftdruck [hPa] auf Höhe der DWD-Station Bamberg, h als Höhendifferenz [m] zwischen der Klimastation und den beiden Höhleneingängen und $T(h_0)$ als Temperatur [K] auf Höhe der DWD-Station Bamberg.

4.2.2 Aufzeichnung von Tropfrate und Niederschlagsmenge sowie die Berechnung der Infiltration

4.2.2.1 Kontinuierliche Tropfraten-Aufzeichnung mittels Logger

Das Messintervall der in die TWS eingesetzten Tropfratenlogger (siehe Abbildung 3.17, Abschnitt 3.2.3) wurde unabhängig von der jeweiligen hydrologischen Aktivität der Tropfstellen auf 5 min festgelegt, sodass die Tropfraten an allen Tropfstellen in der Einheit [Tropfen/5 min] aufgezeichnet wurden. Die Stalagmate-Logger sind dazu fähig, die Tropfrate mit einem Messintervall von bis zu 1 min aufzuzeichnen und dabei bis zu 5 Tropfen/s zu registrieren. Die minimale Höhe, damit die Tropfen erfasst werden können, wird mit 20 cm angegeben. (WWW.DRIPTYCH.COM, 2021) Bei der Positionierung der TWS wurde darauf geachtet, dass die Tropfen direkt auf die Mitte des Registrierungsfeldes der Tropfratenlogger trafen. Die Tropfratenaufzeichnung beruht dabei auf einem akustischen Messprinzip (WWW.DRIPTYCH.COM, 2021). Da an TS 5 je nach hydrologischer Aktivität und an TS 2 ganzjährig mehrere Stalaktiten aktiv waren, konnte der Logger an diesen Tropfstellen damit auch mehrere Tropfen gleichzeitig registrieren, solange diese ein ausreichend starkes akustisches Signal beim Aufprall (z.B. auch auf dem Rand des Loggers) verursachten. Im Rahmen der Höhlenbegehungen wurden die Tropfratenlogger (ebenfalls) über die Software Tinytag Explorer ausgelesen und eine Startzeit ca. 1-2 h nach dem Auslesevorgang festgelegt.

Eine Kategorisierung der Messstellen anhand ihrer Tropfeigenschaften erfolgte nach dem Raster von SMART & FRIEDERICH (1987) und BAKER ET AL. (1997), für das der maximale Durchfluss [L/s] und die relative Standardabweichung [%] des Durchflusses der jeweiligen Tropfstellen benötigt werden. Um die Tropfrate [Tropfen/5 min] in den Durchfluss [L/s] umzurechnen, wurde ein von BALDINI ET AL. (2006) und FAIRCHILD ET AL. (2006B) vorgeschlagenes Volumen von 0,15 mL/Tropfen verwendet.

4.2.2.2 Bestimmung der Niederschlagsmenge und Berechnung der Infiltration

Die Regenmenge an dem Niederschlagssammler (Abbildung 3.18) wurde anhand der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Sammelvorrichtung innerhalb der ZooH von Mitgliedern der FHKF immer zeitgleich zur Entnahme der Niederschlagsproben (siehe Abschnitt 4.2.5) mit einer Auflösung von 5-10 mL abgelesen. Über den Durchmesser bzw. den Radius (97,5 mm) des an der Oberfläche angebrachten Trichters konnte das gesammelte Wasservolumen [mL] in die aufgetretene Niederschlagsmenge [L/m² bzw. mm] umgerechnet werden, um die Niederschlagsmenge mit der aufgezeichneten Niederschlagsmenge an der DWD-Klimastation Bamberg zu vergleichen. Damit war es möglich die Funktionsweise des Niederschlagssammlers (näherungsweise) zu überprüfen und das Niederschlagsverhalten direkt im Untersuchungsgebiet zu bestimmen.

Um N_{eff} bzw. die effektiv in den Karstkörper infiltrierende Niederschlagsmenge zu ermitteln, wurde die pot. Evapotranspiration mithilfe der Methode nach HAUDE (1955) (siehe Abschnitt 2.5.1.2) nach Gleichung 4.3 berechnet (WACKERBARTH ET AL., 2010):

$$ET_{\text{pot}} = h \cdot P_{14\text{Uhr}} \cdot \left(1 - \frac{F_{14\text{Uhr}}}{100}\right) \left[\frac{\text{mm}}{\text{Tag}}\right] \quad (4.3; \text{modifiziert})$$

(Haude, 1955, entnommen aus WACKERBARTH ET AL., 2010)

mit $P_{14\text{Uhr}}$ als Sättigungsdampfdruck und $F_{14\text{Uhr}}$ als rF jeweils um 14 Uhr, wobei $P_{14\text{Uhr}}$ wiederum mit Gleichung 4.4 berechnet wird (WACKERBARTH ET AL., 2010):

$$P_{14\text{Uhr}} = 4,54 \text{ hPa} \cdot 10^{(7,45 \cdot T_{14\text{Uhr}}/235 + T_{14\text{Uhr}})} [\text{hPa}] \quad (4.4; \text{modifiziert})$$

(entnommen aus WACKERBARTH ET AL., 2010)

mit $T_{14\text{Uhr}}$ als Temperatur um 14 Uhr (WACKERBARTH ET AL., 2010). Für den Parameter $F_{14\text{Uhr}}$ wurden die rF-Daten der DWD-Wetterstation Bamberg verwendet. $T_{14\text{Uhr}}$ wurde hingegen wieder mithilfe der Klimadaten der DWD-Station Bamberg für die Höhenlage der ZooH berechnet. Koeffizient h schließt den Vegetationstyp mit ein. In Tabelle 4.2 sind die nach HÄCKEL (1999) ausgewählten Vegetationsarten und die dazugehörigen Vegetationskoeffizienten für jeden Monat aufgelistet. Im Hinblick auf die über der ZooH und KTH ausgebildete Vegetation wurde für h ein Mittelwert aus Buche und Fichte (Spalte 6 in Tabelle 4.2) gebildet. Zwar treten laut der Vegetationsbeschreibung in Abschnitt 3.1.6 über der ZooH und KTH vor allem Laubwälder bzw. über der ZooH vor allem Buchen auf, jedoch konnten im Rahmen

der Höhlenbegehungen oberhalb der ZooH vereinzelt und vor allem oberhalb der KTH vermehrt auch Fichten angetroffen werden, weshalb ein Mittelwert aus Buche und Fichte die vegetative Situation über beiden Höhlen näherungsweise am besten widerspiegeln sollte.

Tabelle 4.2: Vegetationskoeffizienten (Koeffizient h in Gleichung 4.3 für die Berechnung von ET_{pot} nach HAUDE (1955) (entnommen aus HÄCKEL, 1999).

Monat	Wiese	Rasen	Mais	Buche	Fichte	Mittelwert Buche + Fichte
Januar	0,20	0,20	0,11	0,01	0,08	0,045
Februar	0,20	0,20	0,11	0,00	0,04	0,02
März	0,25	0,23	0,11	0,04	0,14	0,09
April	0,29	0,24	0,17	0,10	0,35	0,225
Mai	0,29	0,29	0,21	0,23	0,39	0,31
Juni	0,28	0,29	0,24	0,28	0,34	0,31
Juli	0,26	0,28	0,25	0,32	0,31	0,315
August	0,25	0,26	0,26	0,26	0,25	0,255
September	0,23	0,23	0,21	0,17	0,20	0,185
Oktober	0,22	0,20	0,18	0,10	0,13	0,115
November	0,20	0,20	0,11	0,01	0,07	0,04
Dezember	0,20	0,20	0,11	0,00	0,05	0,025

Da Gleichung 4.3 die Einheit [mm/Tag] besitzt, wurde ET_{pot} auf Höhe der ZooH folglich über den gesamten Monitoring-Zeitraum und für jeden Tag separat bestimmt, diese Tageswerte bezogen auf die jeweiligen Sammelzeiträume aufsummiert und von der in diesem Zeitraum gesammelten Niederschlagsmenge subtrahiert. Lag ET_{pot} über der registrierten Niederschlagsmenge in den jeweiligen Zeiträumen ($N < E$) und resultierte daraus der theoretisch geringste Wert für N_{eff} (0), werden für die Infiltration dennoch die tatsächlichen negativen Werte angegeben, um die Stärke des Wasserdefizits zu verdeutlichen.

4.2.3 Bestimmung der physikochemischen Wasserparameter und der Alkalinität

4.2.3.1 Entnahme frischer Tropfwasserproben

Für eine zuverlässige Bestimmung der physikochemischen Wasserparameter und einer Messung der Alkalinität musste während jeder Höhlenbegehung und an jeder Tropfstelle eine ausreichende (mind. 20-25 mL) Menge frisches Tropfwasser gesammelt werden. Hierfür wurde gleich zu Beginn jeder Probenahme unter TS 1 ein Probenahmegefäß positioniert und das Tropfwasser (direkt) aufgefangen. Dadurch, dass an TS 2 durch den installierten TWS das Tropfwasser mehrerer Stalaktiten gesammelt wurde und eine direkte Beprobung des Tropfwassers an TS 4 aufgrund der Lage der Tropfstelle nicht möglich war, wurde das Probenahmegefäß an diesen beiden Tropfstellen direkt an den TWS angeschlossen. Für eine einheitliche Beprobung in der KTH wurde an TS 5 auf identische Weise verfahren. Je nach hydrologischer Aktivität der Tropfstellen konnte das Probenahmegefäß an TS 1

bereits nach < 30 s oder – wenn überhaupt – erst nach 1-2 h und das Pathogefäß an TS4/TS 5 nach ≈ 15-20 min oder – wenn überhaupt – auch erst nach 1-2 h gefüllt werden. An TS 2 dauerte die Probenahme aufgrund der geringen hydrologischen Aktivität ganzjährig mindestens 2 h. Infolge der noch sehr viel geringeren hydrologischen Aktivität an TS 3 war es nicht möglich, im Rahmen aller Höhlenbegehungen eine ausreichend hohe Tropfwassermenge zu sammeln, weshalb für diese Tropfstelle keine Datensätze der physikochemischen Wasserparameter und der Alkalinität vorliegen. Des Weiteren war zum einen die hydrologische Aktivität an TS 2 zeitweise ebenfalls zu gering, um eine ausreichend hohe Wassermenge zu sammeln, zum anderen war TS 1 kurzzeitig und TS 5 über längere Zeit völlig inaktiv und trocken, sodass auch hier eine Messung nicht möglich war.

4.2.3.2 Messung physikochemische Wasserparameter

Die Messung der physikochemischen Wasserparameter wurde mit dem Multiparameter Taschenmessgerät Multi 3620 IDS des Herstellers WTW (Xylem Analytics) und den separat dazu erhältlichen Sonden (ebenfalls WTW, Xylem Analytics) durchgeführt. Für die pH-Wert-Messung wurde die digitale pH-Standard Glaselektrode SenTix® 940-3 mit einem Messbereich von pH 0 bis 14 (Auflösung 0,001) bei einer Genauigkeit von ±0,004 verwendet (BEDIENUNGSANLEITUNG SENTIX® 940-3, 2017). Die elektrische Leitfähigkeit und die Wassertemperatur wurden mit dem digitalen Leitfähigkeitssensor TetraCon® 925-3 gemessen, der bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit einen Messbereich von 1 µS/cm bis 2000 mS/cm bei einer Genauigkeit von ±0,5 % des Messwertes und einer Auflösung von 1 µS/cm (im relevanten Messbereich, 200-1999 µS/cm) aufweist. Bezogen auf die Bestimmung der Wassertemperatur liegt der Messbereich der Sonde bei 0 bis 100 °C, die Auflösung bei 0,1 °C und die Genauigkeit bei ±0,2 °C. (BEDIENUNGSANLEITUNG TETRACON® 925-3, 2015) Sowohl die pH- als auch die elektrische Leitfähigkeits-Sonde wurden vor jeder Höhlenbegehung kalibriert. Aufgrund eines Geräte-Defekts konnten im Rahmen der letzten Höhlenbegehung (Mitte Mai 2019) keine Messungen der physikochemischen Wasserparameter durchgeführt werden.

4.2.3.3 Bestimmung der Alkalinität und HCO₃⁻-Konzentration

Die Alkalinität [mmol/L] der Tropfwässer wurde mit dem Alkalinitäts-Test Aquamerck® des Herstellers Merck durch Titration bis Säurekapazität $K_{S4,3}$ bestimmt. Der Messbereich liegt bei 0,1-10 mmol/L H⁺ und die Auflösung bei 0,1 mmol/L (DATENBLATT ALKALITÄTS-TEST SUPELCO®, 2019). Bei ausreichender Tropfwassermenge wurde die Alkalinitätsmessung wiederholt und ein Mittelwert gebildet. Da $K_{S4,3}$ näherungsweise dem Gehalt an HCO₃⁻-Ionen in dem jeweiligen Tropfwasser entspricht (DATENBLATT ALKALITÄTS-TEST SUPELCO®, 2019), können die HCO₃⁻-Konzentrationen [mg/L] der Tropfwässer anhand der ermittelten Alkalinitätswerte [mmol/L] anschließend nach Gleichung 4.5 berechnet werden:

$$K_{S4,3} \text{ in mmol/L} \cdot 61,0168 \text{ g/mol} = \text{HCO}_3^- \text{ in mg/L} \quad (4.5)$$

mit 61,0168 g/mol als gesamte Molmasse (M) eines HCO_3^- -Ions. Da $K_{s4,3}$ auf 0,1 mmol/L genau abgelesen werden kann, kann die Genauigkeit näherungsweise mit ± 6 mg/L angegeben werden. Die Konzentration weiterer Anionen wurde im Rahmen des Monitoring-Programms nicht ermittelt.

4.2.4 Beprobung von Tropf- und Niederschlagswässern für die Analyse der Wasserchemie

4.2.4.1 Tropfwasserprobenahme und die dabei erzielte Probenahmeauflösung

Für die Beprobung der Tropfwässer bezüglich der Konzentration der darin enthaltenen Haupt- und Spurenelemente wurden vorab Pathogefäße (25 mL) mit der Bezeichnung „X w ZooH“ für die ZooH und „X w KTH“ für die KTH (mit „X“ als jeweilige Probennummer und „w“ als Kürzel für „Wasserchemie“) beschriftet und in den jeweiligen Höhlen eingelagert. Für eine Beprobung der Tropfwässer hinsichtlich der Wasserchemie wurden die Pathogefäße über den speziellen Anschlussdeckel an die jeweiligen TWS angeschlossen (siehe Abbildung 3.17, Abschnitt 3.2.3) und die Tropfwässer im Laufe der jeweiligen Zeiträume gesammelt. Bei der darauffolgenden Begehung wurden die (noch) angeschlossenen und (meist) nun vollständig gefüllten Pathogefäße von den TWS entfernt und mit einem originalen Deckel fest verschlossen. Anschließend wurde ein neues leeres Probenahmegefäß an den TWS angehängt. Die Tropfwasserproben entsprechen damit einer (theoretischen) Mischprobe über den gesamten Sammelzeitraum. Ausnahmen bilden dabei die zu Beginn entnommenen Proben an TS 1 („1 w ZooH“), 4 („2 w KTH“) und 5 („1 w KTH“), die im Rahmen der ersten Feldbegehung im März 2016 direkt gesammelt wurden und damit nur einen sehr kurzen, punktuellen Sammelzeitraum (1 h) abdecken.

Aufgrund der häufig durchgeführten Höhlenbegehungen durch die FHKF konnte eine Beprobung des Tropfwassers in der ZooH zuerst an TS 1 und später zeitgleich an TS 1 und 2 über den gesamten Monitoring-Zeitraum hinweg meist mit einer hohen, meist etwa wöchentlichen Auflösung durchgeführt werden. Im Durchschnitt wurde das Tropfwasser sowohl an TS 1 als auch an TS 2 alle acht Tage (ohne Probe „1 w ZooH“) beprobt und somit zwischen dem 12.03.2016 (Installation der TWS) und dem 02.05.2019 (Beprobungsende) insgesamt 136 Proben an TS 1 und 102 Proben an TS 2 entnommen. Insgesamt wurden 143 Probenahmen durchgeführt. Sieben Pathogefäße, die im Zeitraum zwischen dem 26.06.2016 und dem 14.08.2016 abgefüllt wurden, wurden von Siebenschläfern entwendet. Die geringere Probenanzahl an TS 2 beruht auf der später begonnenen Probenahme (ab dem 17.01.2017).

Infolge der deutlich weniger frequentierten Besuche der KTH wurde das Tropfwasser zuerst an TS 4 und 5 und später an TS 3, 4 und 5 mit wenigen Ausnahmen meist alle zwei bis vier Wochen beprobt. Im Schnitt wurde das Tropfwasser an TS 3, 4 und 5 etwa alle 16 Tage beprobt und damit zwischen dem 11.03.2016 (Installation der TWS an TS 4 und 5) und dem 17.05.2019 (Beprobungsende) im Rahmen von 69 Höhlenbegehungen insgesamt 26 Proben an TS 3, 69 Proben an TS 4 und 53 Proben an TS 5

entnommen. Die unterschiedliche Probenanzahl resultiert zum einen aus der später begonnenen Probenahme an TS 3 (ab dem 03.05.2018) und zum anderen aus dem Trockenfallen (14 Höhlenbegehungen) von TS 5. Darüber hinaus gingen zwei Proben (TS 5) verloren.

4.2.4.2 Zusätzliche Beprobung von Niederschlagswässern

Um einen Einfluss maritimer Aerosole im Niederschlag auf die Wasserchemie an den Tropfstellen näher zu untersuchen, wurden gegen Ende des Monitoring-Zeitraums (zwischen dem 14.05.2018 und 08.04.2019) außerdem insgesamt sieben Niederschlagsproben an dem installierten Niederschlagssammler für eine nachfolgende wasserchemische Analyse entnommen.

4.2.4.3 Bestimmung der Haupt- und Spurenelemente mittels ICP-MS

Am AGW, Abteilung Aquatische Geochemie/Geochemie und Lagerstättenkunde, des KIT, wurden die Wasserproben mittels Cellulose-Acetat-Filtern (Hersteller: Sartorius stedim biotech) mit einer Porenweite von 0,45 µm für die nachfolgende Haupt- und Spurenelementanalyse (Kationen) gefiltert. Die Proben wurden nach der Filterung in frische Probengefäße (ebenfalls Pathogefäße, 25 mL) umgefüllt, mittels 50 µL 65 %iger Salpetersäure (Suprapur) angesäuert und im Kühlschrank bis zur Analyse zwischengelagert.

Die Messung der Konzentrationen der Hauptelemente Na, K, Ca und Mg (bzw. der Isotope ²³Na, ²⁵Mg, ³⁹K und ⁴³Ca) sowie der für diese Forschungsarbeit wichtigen Spurenelemente Al, P, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Y und Ba (bzw. der Isotope ³¹P, ²⁷Al, ⁵⁵Mn, ⁵⁶Fe, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y und ¹³⁷Ba) wurde abteilungsintern mittels eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, Gerät: X-Series II, Hersteller: Thermo Fisher Scientific) durchgeführt. Für eine Qualitätsbetrachtung wurden für die Haupt- und Spurenelemente (mit Ausnahme von P und Y) der zertifizierte Wasserstandard CRM-TMDW des Herstellers High Purity Standards (HPS) und für die vier Hauptelemente zusätzlich der zertifizierte Wasserstandard CRM-RW für jeden Proben-Batch mitgemessen. Der Großteil der Wasserproben wurde mit Verdünnungsfaktor 2 gemessen; an einigen wenigen Proben wurden die Elementkonzentrationen (gleich zu Beginn oder im Rahmen von Wiederholungsmessungen) über einen Verdünnungsfaktor von 2,5 oder 5 ermittelt. Bei Wiederholungsmessungen wurde der Mittelwert der jeweiligen Elementkonzentrationen gebildet. Die Hauptelemente wurden in [mg/L] und die Spurenelemente in [µg/L] bestimmt. Bezüglich wichtiger Informationen hinsichtlich der Probenvorbereitung, Messdurchführung und Auswertung wird beispielsweise auf NOTHSTEIN (2020) verwiesen.

Es wird hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Elemente Na, K und Mg in den Wasserproben bzw. in der Wasseranalytik zwar offiziell als Hauptelemente bezeichnet und gemessen, für eine bessere Verständlichkeit hier jedoch teilweise als Spurenelemente bezeichnet werden.

4.2.4.4 Wichtige Berechnungen und Analysen

Mithilfe der über die Alkalinität berechneten HCO_3^- -Konzentration, den im Rahmen der ICP-MS-Messung ermittelten Konzentrationen der Hauptkationen Na, K, Ca und Mg sowie der Tropfwassertemperatur und des pH-Werts konnte unter Einsatz des Programms PHREEQC Interactive (PARKHURST & APELLO, 1999) der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der jeweiligen Tropfwasserproben ermittelt sowie eine Ionenbilanz erstellt werden. Dafür wurden die im Rahmen der jeweiligen Höhlenbegehungen ermittelten Wasserparameterwerte/ HCO_3^- -Konzentrationen über den Messzeitpunkt hinaus als konstant angenommen, zwischen den einzelnen Höhlenbegehungen jeweils ein (zeitlicher) Mittelwert gebildet und den Begehungen dadurch ein längerer Zeitraum zugeordnet. Für alle Tropfwasserproben, die in den jeweiligen Zeiträumen der Höhlenbegehungen entnommen wurden, wurden die im Rahmen dieser Begehungen ermittelten Wasserparameterwerte/ HCO_3^- -Konzentrationen verwendet. Lag ein Beprobungszeitraum einer Tropfwasserprobe innerhalb von zwei Zeiträumen, wurden die Messergebnisse der Höhlenbegehung verwendet, deren Zeitraum den größeren Anteil des Beprobungszeitraums darstellte. Bei fehlenden Daten der Wasserparameter/ HCO_3^- -Konzentration wurden Mittelwerte aus den Daten der vorherigen/nachfolgenden Höhlenbegehungen gebildet.

4.2.5 Beprobung von Niederschlags- und Tropfwässern für die Analyse stabiler Wasserisotope

4.2.5.1 Tropfwasserbeprobung und die dabei erzielte Probenahmeauflösung

Für die Beprobung der Tropfwässer bezüglich der Wasserisotopie (δD , $\delta^{18}\text{O}$) wurden vorab Braunglasfläschchen (10 mL) mit der Bezeichnung „X i ZooH“ für die ZooH und „X i KTH“ für die KTH (mit „i“ als Kürzel für „Isotopie“) beschriftet und ebenfalls in den Höhlen eingelagert. Während das Tropfwasser für die Haupt- und Spurenelementanalyse jeweils über längere Zeiträume beprobt wurde, wurden die Braunglasfläschchen immer nur während der einzelnen Höhlenbegehungen mithilfe der speziellen Anschlussdeckel (Abbildung 3.17, Abschnitt 3.2.3) an die jeweiligen Tropfstellen angehängt und das Tropfwasser – je nach hydrologischer Aktivität der Tropfstelle – in Zeiträumen von < 1 min bis 1-2 h gesammelt, bis die Braunglasfläschchen vollständig gefüllt waren. Im Gegensatz zu den Proben für die Bestimmung der Wasserchemie handelt es sich bei den Isotopieproben also vielmehr um eine punktuell entnommene Wasserprobe. Aufgrund der extrem geringen Tropfrate an TS 3 reichte hier die Zeit nicht aus, um das Braunglasfläschchen während der jeweiligen Höhlenbegehungen vollständig zu füllen. In diesem Fall wurde ein Teil der in den Pathogefäßen gesammelten Wassermenge in die Braunglasfläschchen umgeschüttet. TS 3 stellt somit die einzige Tropfstelle dar, an der das Probenwasser für die Bestimmung der Wasserchemie und Isotopie im exakt gleichen Zeitraum gesammelt wurde. Im Anschluss an die Probenahme wurden auch die Braunglasfläschchen mit einem herkömmlichen Deckel blasenfrei fest verschlossen.

Aufgrund der identischen Probenahmezeitpunkte sollte die Anzahl an Braunglasfläschchen und Pathogefäßen folglich bei jeder der fünf Tropfstellen übereinstimmen. Im Fall von TS 1 waren die Braunglasfläschchen, die zeitlich zu den sieben, durch Siebenschläfer entwendeten Pathogefäßen gehörten, noch auffindbar. Hingegen waren sechs andere, ursprünglich benutzte und befüllte Braunglasfläschchen im Nachhinein leer, weshalb der Datensatz an TS 1 insgesamt aus 136 Isotopieproben besteht. An TS 2 waren zwei befüllte Braunglasfläschchen zerbrochen und ebenfalls ein ursprünglich befülltes Probenfläschchen vollständig entleert, weshalb hier insgesamt 99 Isotopieproben vorhanden sind. In der KTH stimmte die Anzahl an Pathogefäßen und Braunglasfläschchen an TS 4 (69) und an TS 3 (26) überein. An TS 5 konnten zusätzlich zu den 14 Braunglasfläschchen, die aufgrund der Inaktivität der Tropfstelle nicht befüllt werden konnten, drei weitere Braunglasfläschchen nicht ausreichend befüllt werden, weshalb der Datensatz der Isotopieproben an TS 5 lediglich aus 52 Proben besteht.

4.2.5.2 Beprobung der Niederschlagswässer und die dabei erzielte Probenahmeauflösung

Für die Beprobung des Niederschlags bezüglich der Wasserisotopie wurden vorab ebenfalls 10 mL-große Braunglasfläschchen mit der Bezeichnung „X i NS ZooH“ (mit „i NS“ als Kürzel für „Isotopie Niederschlag“) beschriftet. Im Rahmen der Beprobungen wurde das an der Sammelvorrichtung installierte Braunglasfläschchen (Abschnitt 3.2.3) ausgetauscht und ein neues leeres Probenfläschchen angebracht. Das Niederschlagswasser in der ZooH wurde zeitgleich zu den Tropfwässern an TS 1 und 2 beprobt – der Datensatz hinsichtlich der Wasserisotopie des Niederschlags besitzt somit die gleiche hohe Auflösung. Da der Niederschlagssammler allerdings erst im Juni 2016 installiert wurde, liegt die maximale Probenanzahl hier nur bei 130. Da jedoch innerhalb von neun Sammelzeiträumen kein Niederschlag auftrat, der Niederschlag aufgrund eines Defektes des Niederschlagssammlers während eines Sammelzeitraums nicht gesammelt wurde und zwei ursprünglich befüllte Probengefäße im Nachhinein leer waren, beläuft sich der Datensatz auf 118 Proben.

4.2.5.3 Bestimmung der stabilen Wasserisotope mittels LWIA

Am AGW, Abteilung Aquatische Geochemie/Geochemie und Lagerstättenkunde, des KIT, wurden die Proben ebenfalls gefiltert (0,45 µm; siehe Abschnitt 4.2.4.3). Anschließend wurde das Probenwasser wieder in die ursprünglichen Braunglasfläschchen, die zuvor mit bidestilliertem Wasser äußerlich und innerlich gereinigt wurden, zurückgefüllt und im Kühlschrank zwischengelagert.

Die Messung der stabilen Wasserisotope wurde ebenfalls abteilungsintern mittels Flüssigwasser-Isotopenanalyse (LWIA, Gerät: 24d, Hersteller: Los Gatos Research (LGR)) durchgeführt. Im Hinblick auf eine Qualitätsbetrachtung wurden zwei zertifizierte Standards des United States Geological Surveys (USGS 46, USGS 48) bei jedem Proben-Batch sowie die beiden zertifizierten Standards LGR1A und LGR1E und die beiden Inhouse-Standards 3E und Keila unterschiedlich häufig mitgemessen. Es

wurden Mehrfachmessungen (2-6) jeder Probe durchgeführt und als finaler Endwert das Mittel aus den einzelnen Mehrfachmessungen gebildet. Alle Messwerte wurden als Verhältnisse (δD , $\delta^{18}O$) [%] relativ zu dem in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen VSMOW-Standard angegeben.

4.2.5.4 Wichtige Berechnungen

Um einen aussagekräftigeren Vergleich zwischen dem $\delta^{18}O$ - und δD -Inputsignal des Niederschlags und den in der Höhle ankommenden $\delta^{18}O$ - und δD -Signalen an den jeweiligen Tropfstellen herstellen zu können, wurde die ermittelte Niederschlags- und Infiltrationshöhe in die Interpretation miteinbezogen und zum einen ein niederschlagsgewichtetes (Gleichung 4.6) und zum anderen ein infiltrationsgewichtetes Mittel (Gleichung 4.7) der $\delta^{18}O$ - und δD -Niederschlagsdaten berechnet (WACKERBARTH ET AL., 2010; RIECHELMANN, 2010; RIECHELMANN ET AL., 2011).

$$\delta^{18}O_{Mittel} = \frac{\sum(\delta^{18}O \text{ Niederschlag (Sammelzeitraum X)} \cdot (\text{Niederschlag [mm]})(\text{Sammelzeitraum X}))}{\text{Niederschlag [mm]} (\text{Monitoring-Zeitraum})}$$

(4.6; modifiziert) (RIECHELMANN, 2010)

$$\delta^{18}O_{Mittel} = \frac{\sum(\delta^{18}O \text{ Niederschlag (Sammelzeitraum X)} \cdot (\text{Infiltration [mm]})(\text{Sammelzeitraum X}))}{\text{Infiltration [mm]} (\text{Monitoring-Zeitraum})}$$

(4.7; modifiziert) (RIECHELMANN ET AL., 2011).

4.2.6 Beprobung und Untersuchung ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) rezenter Calcit-Präzipitate

4.2.6.1 Probenahme der Calcitproben

Da rezentes Calcit-Material immer nur jeweils im Rahmen der Höhlenbegehungen beprobt wurde, besitzt dieser Datensatz eine deutlich geringere Auflösung als die Datensätze der Tropfwässer. Hinzu kommt, dass die Menge an präzipitiertem Calcitmaterial auf der Oberfläche der Tropfratenlogger für eine Probenahme häufig zu gering ausfiel und eine Beprobung ohnehin erst ab der 9. Höhlenbegehung durchgeführt wurde. Lag eine ausreichend große Menge an frischem Calcit vor, wurde das Material mithilfe eines Plastikspatels von der Oberfläche der Tropfratenlogger abgekratzt und in ein Pathogefäß (25 mL) umgefüllt. Im Rahmen von insgesamt 12 Höhlenbegehungen konnte Calcitmaterial am häufigsten an TS 1 und 2 (jeweils neun Mal) beprobt werden. An TS 4 und 5 wurden drei und fünf Proben entnommen. An TS 3 konnte über den gesamten Monitoring-Zeitraum kein frisches Calcit-Material beobachtet werden. Damit liegt der Probensatz der Calcit-Präzipitate bei insgesamt 26 Proben. Die Proben der Calcit-Präzipitate wurden mit dem Kürzel „rCP“ beschriftet und die jeweilige Tropfstelle bei der Probenbezeichnung (z.B. „1-9 rCP TS 1“ für die Calcitproben an TS 1) miteinbezogen.

4.2.6.2 Bestimmung der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotopie mittels IR-MS

Am AGW, Abteilung Aquatische Geochemie/Geochemie und Lagerstättenkunde, des KIT, wurde das Calcitmaterial mehrere Tage im Trockenschrank (Hersteller: Memmert) bei 40 °C getrocknet, die

Kalkplättchen anschließend mithilfe eines Keramik-Mörsers zu Kalkpulver weiterverarbeitet und die Pulverproben für die nachfolgende Isotopenanalyse in kleine Braunglasfläschchen (2,5 mL) umgefüllt. Die anschließende Bestimmung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde abteilungsintern mithilfe eines Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (IR-MS, Gerät: Delta V Advantage, Hersteller: Thermo Fisher Scientific) durchgeführt, welcher mit einem vorangeschalteten automatischen Karbonatpräparations-System (GasBench II, Hersteller: Thermo Fisher Scientific) ausgerüstet ist. Für eine Qualitätsbetrachtung wurden ein zertifizierter Standard des National Bureau of Standards (NBS 18), ein zertifizierter Standard der IAEA (CO-1) sowie ein Inhouse-Standard (Carrara, Marmor) mehrfach mitgemessen. Der Carrara-Inhouse-Standard wurde zur Kalibration gegen den zertifizierten Standard NBS 19 eingemessen. An sieben Proben wurden Mehrfachmessungen (2) durchgeführt und anschließend der Mittelwert gebildet. Alle weiteren wichtigen Informationen hinsichtlich der Probenvorbereitung und Messdurchführung können beispielsweise in NOTHSTEIN (2020) eingesehen werden. Die Messergebnisse wurden dabei als Verhältnisse ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) [‰] relativ zu VPDB (Abschnitt 2.3.1) angegeben.

4.2.6.3 Wichtige Berechnungen

Die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wurden anschließend mit berechneten theoretischen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten, unter der Annahme, dass das Calcitmaterial im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser ausfällt, verglichen. Hierfür wurden die in Abschnitt 2.3.5 genannten Gleichungen nach KIM & O'NEIL (1997), COPLEN ET AL. (2007), TREMAINE ET AL. (2011) und DAËRON ET AL. (2019) (Gleichung 2.31 bis Gleichung 2.34) verwendet. Für die Berechnungen wurde ein $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittswert der Tropfwasserproben berechnet, die über den jeweiligen Calcit-Sammelzeitraum bzw. den Zeitraum zwischen zwei Höhlenbegehungen beprobt wurden, sowie mithilfe der Loggerdaten Durchschnittswerte der Höhlentemperatur ebenfalls für die einzelnen Calcit-Sammelzeiträume gebildet.

4.2.7 Beprobung und Untersuchung von Gesteinen, Böden und Vegetation

4.2.7.1 Probenahme von Gesteinen, Böden und Vegetation

Die Entnahme von Gesteins- und Bodenproben erfolgte im Rahmen zweier Feldbegehungen zu Beginn (3. Höhlenbegehung, ZooH) und am Ende des Monitoring-Zeitraums (20. Höhlenbegehung, KTH).

Für repräsentative Gesteinsproben (Probenkürzel „g“) wurden Bruchstücke mit frischen unverwitterten Bruchflächen innerhalb und außerhalb der Höhlen gesammelt. Während der 1. Beprobungskampagne wurde neben den drei Gesteinsproben in/oberhalb der ZooH auch eine Gesteinsprobe in/oberhalb der KTH entnommen. In/oberhalb der ZooH wurden insgesamt drei Gesteinsproben (1-3 g ZooH) und in/oberhalb der KTH vier Gesteinsproben (1-4 g KTH) entnommen.

Für eine Beprobung der Böden oberhalb der ZooH wurden im Bereich oberhalb der Eingangshalle drei Tiefenprofile mittels Spaten angelegt. Oberhalb der KTH wurde der Boden unter Einsatz eines Pürckhauers entlang einer Traverse beprobt, indem die Bodensonde (Länge: 1 m) mithilfe eines Vorschlaghammers an vorher, in definierten Abständen festgelegten Probenahmepunkten möglichst tief in den Boden geschlagen wurde. Dabei wurde versucht, eine Traverse von 6 m mit drei Probenahmepunkten (im Abstand von 2 m) oberhalb der Tropfstellen 3 und 4 anzuordnen. Bei der Bezeichnung der Proben der Traversenbeprobung (Probenkürzel „T“) oberhalb der KTH wurden der jeweilige Probenahmepunkt und die jeweils beprobte Schicht pro Probenahmepunkt berücksichtigt. Bei der Bezeichnung der Proben der Tiefenprofile (Probenkürzel „TP“) oberhalb der ZooH wurden das jeweilige Tiefenprofil und die jeweils beprobten Schichten miteinbezogen. Insgesamt wurden über der ZooH acht und über der KTH 11 Bodenproben entnommen.

Vegetationsproben (Probenkürzel „p“) wurden im Rahmen der ersten Beprobung im Juni 2016 oberhalb der ZooH entnommen. Hier wurden vor allem kleinere Äste und Blätter der Bäume oder Laubansammlungen beprobt. Insgesamt wurden vier Vegetationsproben („1-4 p ZooH“) entnommen.

4.2.7.2 Probenaufbereitung

Am AGW, Abteilung Aquatische Geochemie/Geochemie und Lagerstättenkunde, des KIT, wurden die Gesteins-, Boden- und Pflanzenproben für die nachfolgenden Laboranalysen aufbereitet, wobei die Boden- und Pflanzenproben zunächst für mehrere Tage im Trockenschrank bei rund 40 °C getrocknet wurden. Nach der Trocknung wurden die Bodenproben vorsichtig gemörsert. Anschließend wurde mithilfe eines Siebs mit einer Maschenweite < 2 mm (Hersteller: RETSCH) der Feinkornanteil abgetrennt, da nur dieser als repräsentativ angesehen werden kann. Die Siebung wurde auf einem Rütteltisch (Modell: ASM 200, Hersteller: SIEBTECHNIK) mit einer Dauer von 3 min bei mittlerer Rüttelstärke (1,2) durchgeführt. Die Gesteinsproben wurden mittels Gesteinsquetsche (Hersteller: RETSCH) mehrfach geteilt und die Stücke danach mit einem Backenbrecher (Hersteller: RETSCH) weiter zerkleinert. Die Pflanzenproben wurden mit einem Schlagmixer (Hersteller: KitchenAid) vorzerkleinert.

Im Anschluss daran wurden die Boden-, Gesteins- und Pflanzenproben mithilfe einer Achat-Scheibenschwingmühle (Hersteller: SIEBTECHNIK) analysenfein aufgemahlen. Während für die Bodenproben ein Mahlvorgang (Dauer: 3 min) ausreichte, musste der Mahlvorgang für die Gesteinsproben zwei- bis dreimal (Mahlzeit: 6-9 min) wiederholt werden. Für die Pflanzenproben musste die Dauer des Mahlvorgangs auf 10-25 min eingestellt werden. Alle gemahlten Gesteins-, Boden- und Pflanzenproben wurden in Pathogefäße umgefüllt. Alle nachfolgend beschriebenen analytischen Methoden wurden abteilungsintern durchgeführt.

4.2.7.3 Bestimmung der Geochemie der Gesteins- und Bodenproben mittels EDRFA und WDRFA

Als Vorbereitung für die energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA), mit der die Konzentrationen der für diese Forschungsarbeit wichtigen Spurenelemente (Ni, Cu, Zn, Sr, Y, Ba) in den Gesteins- und Bodenproben analysiert wurden, wurde das Probenpulver (ca. 10 g) in Spectrocups gefüllt, die Spectrocups danach mit einer 6 µm dicken Mylarfolie bespannt und mit einem Deckel verschlossen. Anschließend wurden die Spectrocups in das Messgerät (Modell: Epsilon 5, Hersteller: PANalytical) eingesetzt und die Geochemie der Proben unter Verwendung einer Röntgenenergie von 80 keV und eines Germanium (Ge)-Detektors bestimmt, wobei die Konzentration der Spurenelemente in ppm ausgegeben wird. Für eine Qualitätsbetrachtung wurden die drei zertifizierten Standards AGV-1, GXR-5 und JDo-1 mitgemessen. Im Rahmen der Analyse der Gesteinsproben der ZooH und einer Gesteinsprobe der KTH wurden die Standards je einmal mitgemessen. Für die übrigen drei Gesteinsproben der KTH und die gesamte Anzahl der Bodenproben wurden die Standards zweimal analysiert. Insgesamt wurden 26 Proben (19 Bodenproben, sieben Gesteinsproben) gemessen.

Mithilfe der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA) wurden die Konzentrationen der Hauptelemente Na, K, Mg und Ca sowie die Gehalte der Spurenelemente Al, P, Mn und Fe in den Gesteins- und Bodenproben ermittelt, wobei alle genannten Elemente in oxidischer Form gemessen und in [%] ausgegeben werden. Als Vorbereitung der WDRFA-Analyse wurden aus den Pulverproben Schmelztabletten hergestellt. Zuvor wurden die Proben 8 h lang bei 950 °C geglüht und der Glühverlust ermittelt. Die Schmelztabletten wurden mit dem Analysegerät S4 Explorer des Herstellers Bruker AXS analysiert. Für eine Qualitätsbetrachtung wurden die drei zertifizierten Standards W-2, RGM-1 und BIR je einmal mitgemessen. Anschließend wurden die Elementgehalte (in Oxidform) mit dem Glühverlust korrigiert und über bekannte Umrechnungsfaktoren in absolute Elementkonzentrationen [Gew.-%] umgerechnet. Insgesamt wurden alle sieben Gesteinsproben und, aufgrund zum Teil zu geringer Probenmengen, nur 17 Bodenproben mittels WDRFA gemessen.

4.2.7.4 Bestimmung der Mineralogie der Gesteinsproben mittels XRD

Als Vorbereitung für die Bestimmung der Mineralogie der Gesteinsproben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) wurden Pulverpräparate hergestellt, indem das analysefein gemahlene Probenmaterial in Probenhalter (XRD-Träger) gedrückt und glatt gestrichen wurde. Die XRD-Messung wurde mit einem Röntgendiffraktometer (Gerät: D8 Discover, Hersteller: Bruker) mit Zweikreisgoniometer und Bragg-Bretano-Fokussierungsprinzip durchgeführt. Als Strahlungsquelle wurde eine Keramikröhre mit Cu-Anode (2,2 kW, 40 keV, 40 mA) verwendet. Gemessen wurde in einem Winkelbereich (2θ) von 2-82 ° mit einer Schrittweite von 0,02 ° und einer Messzeit von 0,3 s/Schritt. Die Beugungsdiagramme wurden mit dem Programm „DIFFRAC.EVA“ ausgewertet. Die XRD-Messung wurde für die drei Gesteinsproben der ZooH und eine Gesteinsprobe der KTH durchgeführt.

4.2.7.5 Bestimmung der stabilen Kohlenstoffisotopie mittels IR-MS

Für eine Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte) der Gesteinsproben wurde das bereits für die Messung der rezenten Calcitpräzipitate genutzte IR-MS mit vorangeschalteter GasBench II verwendet. Für eine Qualitätsbetrachtung wurden der Standard NBS 19 sowie der Carrara-Inhouse-Standard mitgemessen. An den Proben wurden Mehrfachmessungen (2) durchgeführt und anschließend der Mittelwert ermittelt. Das Messergebnis wird als Verhältnis ($\delta^{13}\text{C}$) [‰] relativ zu VPDB angegeben. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden ebenfalls nur an den Proben der 1. Beprobungskampagne ermittelt.

Die Boden- und Pflanzenproben wurden mit dem IR-MS-Gerät „Isoprime“ des Herstellers GV Instruments analysiert, dem der Elementanalysator Euro 3000 – dieser ist wiederum mit einem HAT-Pyrolyse-Ofen des Herstellers HEKAtech gekoppelt – vorgeschaltet ist. Die Probenmenge des Bodenmaterials richtete sich dabei nach dem org. Kohlenstoffgehalt (C_{org}) der jeweiligen Probe, der für eine zuverlässige Messung mindestens 50 μg betragen sollte. C_{org} der Bodenproben wurde vor der Isotopenanalyse mithilfe eines Kohlenstoff-Schwefel-Analysators (CSA, Modell: CS-2000; Hersteller: ELTRA - ELEMENTAL ANALYZERS) ermittelt. Für die Pflanzenproben wurde vorab ein fester C_{org} -Anteil von 50 % angenommen. Für eine Qualitätsbetrachtung wurden die drei zertifizierten Standards UREA (Hersteller: HEKAtech), USGS 24 und NBS 18 mitgemessen. Zusätzlich dazu wurde der Standard GXR-5 (Boden) des USGS und der Standard Nist 1573a (Tomate) des National Institute of Standards and Technology (NIST) verwendet. Die acht Boden- und vier Pflanzenproben wurden mehrfach gemessen und aus den Messergebnissen ein Mittelwert gebildet. Für wichtige Informationen hinsichtlich der Probenvorbereitung und Messdurchführung wird beispielsweise auf NOTHSTEIN (2020) verwiesen. Das Messergebnis wird ebenfalls als Verhältnis ($\delta^{13}\text{C}$) [‰] relativ zu VPDB angegeben. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden für die acht Bodenproben oberhalb der ZooH und alle Vegetationsproben (4) ermittelt.

4.2.8 Statistische Methoden

Für die Beschreibung der Messergebnisse wurden die deskriptiven Kenngrößen Minimum (Min), Mittelwert (Mittel), Standardabweichung (SD) und Maximum (Max) berechnet. Um auf eine Normalverteilung der Daten schließen zu können, wurde neben dem Mittelwert zusätzlich auch der Median ermittelt. Der Median ist grundsätzlich unpräziser als der Mittelwert, weist aufgrund dieser geringeren Präzision gegenüber Ausreißern jedoch eine größere Robustheit auf. Sind Mittelwert und Median gleich oder ähnlich, deutet dies auf (annähernd) normalverteilte Daten hin. Weichen Mittelwert und Median deutlich voneinander ab, muss von Ausreißern ausgegangen werden. (HANDL & KUHLENKASPER, 2018) Um Zusammenhänge zweier Datensätze deutlicher herauszustellen, wurde im Folgenden (und wurde bereits in Abschnitt 3.1.2.4) außerdem der Korrelationskoeffizient nach Pearson (r_p) verwendet. Da r_p nur für normalverteilte Daten gilt und nicht robust gegenüber Ausreißern ist, wird zusätzlich der Korrelationskoeffizient nach Spearman (r_{sp}) angegeben. Da r_{sp} weniger empfindlich auf

Ausreißer reagiert, kann mit einem Vergleich mit dem r_{sp} eine schnelle Aussage hinsichtlich der Anwendbarkeit des r_p getroffen werden. (HANDL & KUHENKASPER, 2018) Die Grenze, ab wann von einer hohen Korrelation gesprochen wird, ist dabei variabel und abhängig von der Datenmenge (n). Zusätzlich zu r_p , r_{sp} und n wurde außerdem die Irrtumswahrscheinlichkeit (der p-Wert) der Korrelation mit den drei Signifikanzniveaus $p < 0,05$ (signifikant), $p < 0,01$ (sehr signifikant) und $p < 0,001$ (höchst signifikant) angegeben (UNIVIE.AC.AT, 2010). Alle Berechnung wurden mit Origin Pro durchgeführt.

4.3 Ergebnisse

4.3.1 Saisonale Variationen der Parameter der Höhlenatmosphäre

4.3.1.1 Höhlentemperatur

In Abbildung 4.1 sind die Temperaturverläufe in der ZooH und KTH sowie auf Höhe der KTH dargestellt. Die sieben gelb markierten Bereiche (Gelb 1-7) werden nachfolgend im Text näher erläutert.

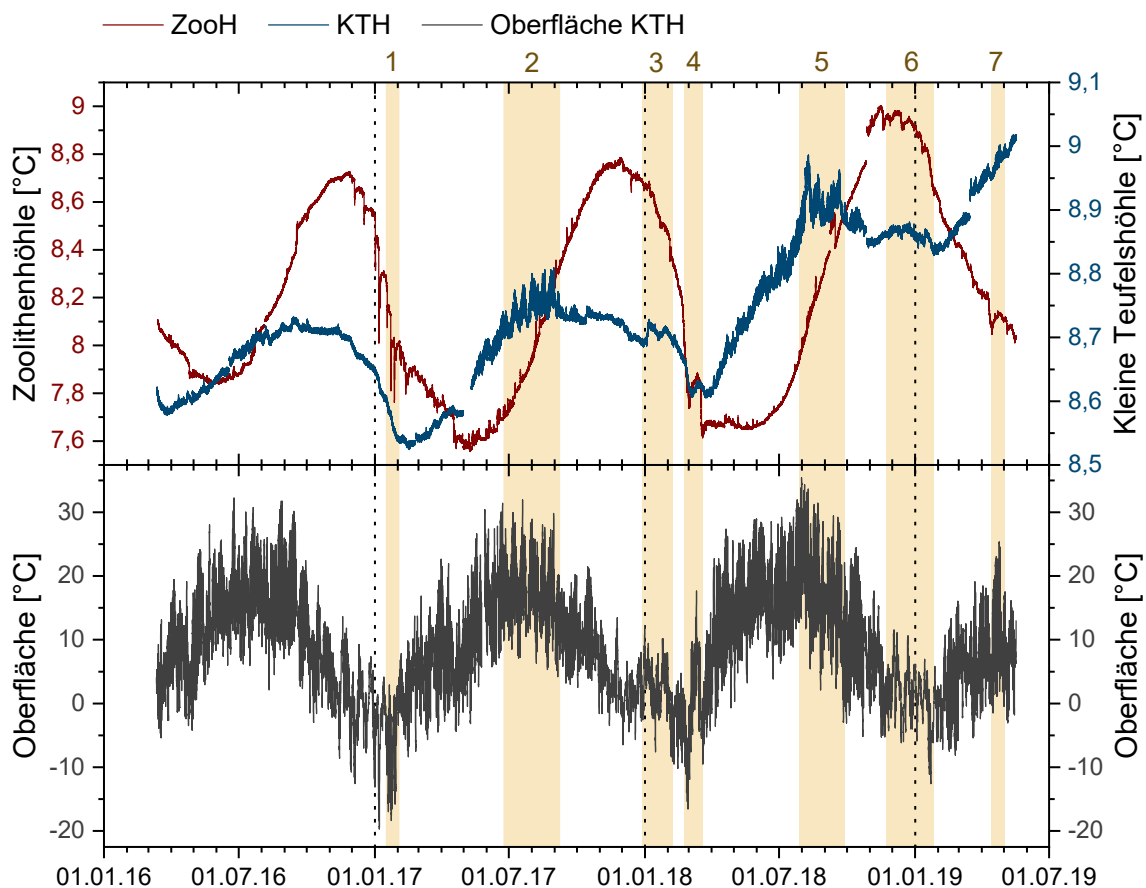


Abbildung 4.1: Temperaturverlauf in der ZooH und KTH sowie der berechnete Temperaturverlauf auf Höhe der KTH. Die gelb markierten Bereiche werden im Text näher beschrieben. Der Temperaturunterschied auf Höhe der ZooH beträgt zum Temperaturverlauf auf Höhe der KTH lediglich ca. 0,3 °C, weshalb auf eine Darstellung der T-Kurve auf Höhe der ZooH verzichtet wurde. Des Weiteren wurden die Höhlentemperaturen nach den jeweiligen Höhlenbegehungen sehr viel stärker beeinflusst als zu Beginn angenommen, weshalb alle Messwerte in einem Zeitraum von 24 h nach den jeweiligen Begehungen und weitere fehlerhafte Messwerte eliminiert wurden. Die (bereinigten) Daten der Höhlentemperatur sowie die berechneten Temperatur-Daten auf Höhe der ZooH und KTH sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.3 sind die Kenndaten der Höhlentemperaturen und der Außentemperaturen geordnet nach Jahren und zusätzlich für das gesamte Monitoring aufgelistet. Hier werden auch die Kenndaten des (berechneten) Temperaturverlaufs auf Eingangshöhe der ZooH berücksichtigt, auf dessen Darstellung in Abbildung 4.1 noch verzichtet wurde.

Tabelle 4.3: Übersicht über die Kenndaten [°C] der in Abbildung 4.1 gezeigten Temperaturverläufe in der ZooH, in der KTH und auf Eingangshöhe bzw. an der Oberfläche der KTH und ZooH (Werte berechnet mit Origin Pro).

Jahr	Temperaturkurve	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
2016 (ab März)	ZooH	7,8	8,2	0,3	8,1	8,7	41.455
	KTH	8,6	8,7	0,0	8,7	8,7	41.641
	Oberfläche ZooH	-12,9	9,8	8,0	9,8	31,9	7.085
	Oberfläche KTH	-12,6	10,1	8,0	10,1	32,2	7.085
2017	ZooH	7,6	8,1	0,4	8,0	8,8	51.702
	KTH	8,5	8,7	0,1	8,7	8,8	50.250
	Oberfläche ZooH	-20,0	8,0	8,4	7,7	31,6	8.621
	Oberfläche KTH	-19,7	8,3	8,4	8,0	31,9	8.621
2018	ZooH	7,6	8,2	0,5	8,2	9,0	51.682
	KTH	8,6	8,8	0,1	8,8	9,0	51.590
	Oberfläche ZooH	-16,9	9,4	9,2	8,6	35,1	8.714
	Oberfläche KTH	-16,6	9,7	9,2	8,9	35,4	8.714
2019 (bis Mai)	ZooH	8,0	8,4	0,3	8,4	8,9	19.526
	KTH	8,8	8,9	0,1	8,9	9,0	19.469
	Oberfläche ZooH	-12,9	4,2	6,2	3,8	25,0	3.275
	Oberfläche KTH	-12,6	4,5	6,2	4,1	25,3	3.275
Gesamtes Monitoring	ZooH	-	8,2	0,4	8,2	-	164.365
	KTH	-	8,7	0,1	8,7	-	162.950
	Oberfläche ZooH	-	8,5	8,5	7,8	-	27.695
	Oberfläche KTH	-	8,8	8,5	8,1	-	27.695

Der Temperaturverlauf auf Höhe der KTH weist geringere Temperaturen im Winter und höhere Temperaturen im Sommer in Form einer Sinuskurve auf. Das jährliche Temperaturmaximum wird 2016 im Monat Juni (32,2 °C) und 2017 (31,9 °C) und 2018 (35,4 °C) jeweils im Monat Juli erreicht. In den Wintern 2016/2017 und 2018/2019 wird das Temperaturminimum mit -19,7 °C und -12,6 °C jeweils im Januar und im Winter 2017/2018 mit -16,6 °C im Februar/März erreicht. Für die Jahre 2017 und 2018 liegt die maximale Temperaturamplitude bzw. -differenz bei 51,6 °C (2017) und 52 °C (2018). Die Periodenlänge der Sinuskurve liegt bei etwa 5-7 Monaten. Die Mittelwerte der Jahre 2017 und 2018 liegen bei $8,3 \pm 8,4$ °C (Median = 8,0 °C) und $9,7 \pm 9,2$ °C (Median = 8,9 °C). Für den Monitoring-Zeitraum liegt das Mittel bei $8,8 \pm 8,5$ °C (Median = 8,1 °C).

Damit liegt die Temperatur auf Höhe der KTH im Jahr 2018 1,4 °C über dem Mittel des Jahres 2017 und 0,9 °C über dem Mittel des Monitoring-Zeitraums. Eine Zunahme der Außentemperatur über den

Monitoring-Zeitraum ist auch an der Entwicklung des jeweiligen jährlichen Temperaturminimums und -maximums zu erkennen: Während das Temperaturminimum um 3,1 (2017 → 2018) und 4,0 °C (2018 → 2019) zunimmt, liegt das Temperaturmaximum 2018 ca. 3,4 °C über dem Durchschnitt (ca. 32 °C) der Maximalwerte der Jahre 2016 und 2017. Und während die Temperatur in den Sommermonaten (April-September) der Jahre 2016 und 2017 von 14,3 °C auf 13,7 °C sogar abnimmt, liegt das Sommer-Temperaturmittel im Jahr 2018 mit 16,4 °C mehr als 2 °C über dem Sommer-Mittel der beiden vorherigen Jahre. Die Durchschnittstemperatur im Winter (Oktober-März) nimmt jedes Jahr um ca. 0,8 °C von 2,1 °C (2017), über 3,0 °C (2018) auf 3,7 °C (2019) zu.

Die Temperatur auf Höhe der ZooH besitzt einen identischen Verlauf, wobei die jeweiligen Temperaturwerte um ca. 0,3 °C im Vergleich zur Eingangshöhe der KTH geringer sind. So liegt das Temperaturmaximum im Jahr 2016 bei 31,9 °C, die Temperaturmaxima und -minima der nachfolgenden Jahre bei 31,6 °C und -20,0 °C (2017) sowie 35,1 °C und -16,9 °C (2018) und das Temperaturminimum 2019 bei -12,6 °C. Die Durchschnittswerte der Jahre 2017 und 2018 belaufen sich auf $8,0 \pm 8,4$ °C (Median = 7,7 °C) und $9,4 \pm 9,2$ °C (Median = 8,6 °C). Das Temperaturmittel des Monitoring-Zeitraums liegt bei $8,5 \pm 8,5$ °C (Median = 7,8 °C).

Die Temperaturverläufe in der ZooH und KTH weisen ebenfalls einen Trend mit Zeiträumen höherer und geringerer Temperatur in Form von mehr oder weniger gut ausgebildeten Sinuskurven auf, jedoch mit einer unterschiedlich starken Phasenverschiebung zum Temperatursignal an der Oberfläche und einer sehr viel geringeren Temperaturvariation. Aufgrund der Phasenverschiebung werden im Jahr 2016 die Temperaturminima in beiden Höhlen innerhalb des Monitoring-Zeitraums erreicht. Das Temperaturminimum in der ZooH im Jahr 2019 liegt hingegen außerhalb.

Das Temperaturmaximum in der ZooH wird mit 8,7 °C (2016), 8,8 °C (2017) und 9,0 °C (2018) gleichmäßig jeweils im November bzw. im November/Dezember erreicht. Das Temperaturminimum wird 2016 mit 7,8 °C im Mai/Juni, 2017 mit 7,6 °C im Mai und 2018 mit 7,6 °C im März gemessen. Die maximale Temperaturamplitude liegt 2016 bei 0,9 °C, 2017 bei 1,2 °C und 2018 bei 1,4 °C. Die Periodenlänge liegt 2016/2017 und 2017 bei jeweils etwa 6 Monaten, von November 2017 bis März 2018 bei ca. 4 und von März 2018 bis November 2018 bei rund 8 Monaten. Die Mittelwerte für 2017 und 2018 liegen bei $8,1 \pm 0,4$ °C (Median = 8,0 °C) und $8,2 \pm 0,5$ °C (Median = 8,2 °C). Für den Monitoring-Zeitraum beläuft sich das Temperaturmittel auf $8,2 \pm 0,4$ °C (Median = 8,2 °C).

Die maximalen Temperaturen in der KTH werden 2016 mit 8,7 °C im September, 2017 mit 8,8 °C im August/September und 2018 mit 9,0 °C im Juli/August gemessen. Als Temperaturminima werden im März 2016 8,6 °C, im Februar 2017 8,5 °C, im März 2018 8,6 °C und im Januar/Februar 2019 8,8 °C bestimmt. Die maximale Temperaturamplitude liegt bei 0,2 °C (2016), 0,3 °C (2017) und 0,4 °C (2018) bei einer Periodenlänge von 5-7 Monate. Die Temperaturmittelwerte liegen 2017 bei $8,7 \pm 0,1$ °C

(Median = 8,7 °C) und 2018 bei 8,8±0,1 °C (Median = 8,8 °C). Der Mittelwert für den Monitoring-Zeitraum liegt bei 8,7±0,1 °C (Median = 8,7 °C).

In beiden Höhlen kann eine deutliche Temperaturzunahme über den Monitoring-Zeitraum festgestellt werden. Bezieht man beide Minimalwerte im Jahr 2016 nicht mit ein, steigt das Temperaturminimum in beiden Höhlen von 2017 zu 2018 und in der KTH zusätzlich auch im Jahr 2019 weiter an. Die Temperaturmaxima zeigen in beiden Höhlen den gleichen Trend und nehmen von 2016 bis zum Jahr 2018 zu. Dabei fällt die Zunahme bei den maximalen Temperaturwerten im Vergleich zu den Minimalwerten stärker aus, was folglich zu einer ebenfalls stetigen Vergrößerung der maximalen Temperaturamplitude zwischen 2016 und 2018 führt. Während diese in der ZooH dabei nur um rund 50 % (0,9 → 1,4 °C) zunimmt, wird sie in der KTH verdoppelt (0,2 → 0,4 °C). Weiterhin ist eine Temperaturzunahme anhand der Mittelwerte für 2017 und 2018 erkennbar, welche in beiden Höhlen um 0,1 °C zunehmen.

Die Phasenverschiebung zwischen den Temperaturmaxima/-minima auf Höhe der KTH und dem Erreichen der maximalen/minimalen Temperaturen in der ZooH liegt 2016 bei ca. 5 Monaten, im Jahr 2017 bei etwa 3 und 5 Monaten und im Jahr 2018 bei rund 1 und 4 Monaten. Die Phasenverschiebung zwischen den Maximal- und Minimalwerten auf Höhe der KTH und innerhalb der KTH liegt 2016 bei etwa 3 Monaten, im Jahr 2017 bei jeweils ca. 1 Monat, im Jahr 2018 bei rund 1 Monat und 2019 bei etwa 0,5 Monaten. Die Maximalwerte im Jahr 2018 werden außerhalb und innerhalb der KTH zeitgleich erreicht. Die maximale Temperaturspanne liegt in der ZooH bei 1,2 °C und in der KTH bei 0,3 °C. Die maximale Temperaturdifferenz im Monitoring-Zeitraum beträgt 1,4 °C (ZooH) und 0,5 °C (KTH).

Die Temperatur in der ZooH ist in den Jahren 2017 und 2018 durchschnittlich 0,6 °C geringer als in der KTH. Die Differenz zwischen den Mittelwerten im Monitoring-Zeitraum liegt bei 0,5 °C. Die Abweichung der Temperaturmittelwerte außerhalb und innerhalb der ZooH liegt für das Jahr 2017 bei 0,1 °C, mit höheren Temperaturen innerhalb der ZooH. Im Jahr 2018 fällt die Abweichung höher aus und liegt bei 1,2 °C. In diesem Fall ist die Höhlentemperatur geringer. Für die Temperaturmittelwerte innerhalb und außerhalb der KTH liegt die Temperaturdifferenz im Jahr 2017 bei 0,3 °C, mit höheren Temperaturen in der KTH. Im Jahr 2018 liegt die Temperaturabweichung bei 0,9 °C. Auch hier ist die Temperatur innerhalb der KTH im Mittel geringer. Für den Monitoring-Zeitraum weichen die Temperaturmittelwerte innerhalb und außerhalb der beiden Höhlen um 0,3 °C (ZooH) und 0,1 °C (KTH) voneinander ab mit insgesamt geringeren Temperaturen in beiden Höhlen.

Zusätzlich zu der bereits beschriebenen, relativ gleichmäßigen periodischen Temperaturschwingung sind in den Temperaturverläufen der ZooH und KTH sehr starke kurzfristige sprunghafte Temperaturanstiege zu beobachten, wobei zeitgleich dazu ebenfalls starke Variationen der

Außentemperatur auftreten. Die besonders auffälligen Temperaturbereiche wurden in Abbildung 4.1 mit gelb markiert.

4.3.1.2 Relative Feuchtigkeit

Logger Plus 2 zeichnete über den Monitoring-Zeitraum in beiden Höhlen eine rel. Feuchtigkeit von 100 % auf. Zusätzlich dazu registrierten auch die anderen Logger eine rel. Luftfeuchte von konstant 100 %. Nach den Auslesevorgängen und der kurzzeitigen Positionierung der Logger im Außenbereich oder im Aufenthaltsraum wurden über einen kurzen Zeitraum nach Messstart (< 1-2 h) Messwerte von < 90-100 % registriert. Gegen Ende des Höhlenmonitorings zeichneten beide Plus 2-Logger vereinzelt Messwerte von 0 % auf. Die Messdaten der rel. Feuchtigkeit sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden. Aufgrund der genannten Gründe wurde auf eine Darstellung der Daten verzichtet.

Um die Zuverlässigkeit der Feuchte-Daten bzw. des konstanten Feuchte-Wertes von 100 % zu überprüfen, werden nachfolgend die von MEYER (2014) gewonnenen Feuchtedaten berücksichtigt, welche in der Eingangshalle der ZooH und im Bereich von TS 5 (und damit im Bereich der Datenlogger) gemessen wurden. Die Messwerte der rel. Feuchtigkeit sind zusammen mit den Temperaturdaten (außerhalb und innerhalb der Höhlen) von Oktober 2010 bis Oktober 2013 in Abbildung 4.2 dargestellt. Zusätzlich wurden in diesem Fall auch die rel. Feuchtigkeiten außerhalb der Höhlen ermittelt und die Messwerte als Mittelwerte berücksichtigt. Ebenso wurde aus den beiden äußeren Temperaturwerten ein Mittelwert gebildet. Die farblich markierten Bereiche (Gelb 1-3) werden im Text erläutert.

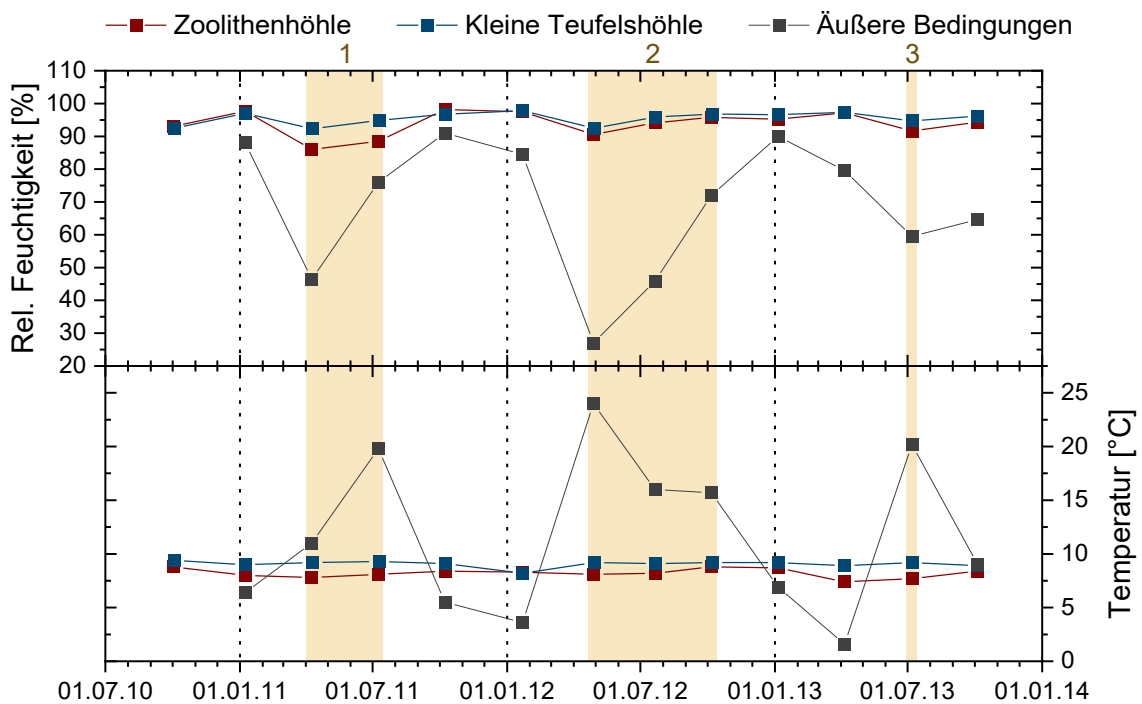


Abbildung 4.2: Variationen der rel. Feuchtigkeit und der Höhlentemperatur in der ZooH und KTH sowie vor der ZooH und KTH im Monitoring-Zeitraum 2010-2013. Für die äußeren Bedingungen (Temperatur und rel. Feuchtigkeit) wurde ein Mittelwert aus beiden Standorten gebildet. Die Daten wurden von MEYER (2014) veröffentlicht. Die Originaldaten sind in Anhang 1.1 in Anhang 1 zu finden (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).

Es ist deutlich zu erkennen, dass die rel. Feuchtigkeit in beiden Höhlen zwar meist konstant hohe Werte $> 90\%$ aufweist, die Feuchtwerte aber dennoch Schwankungen unterliegen und im Zeitraum 2010-2013 der Maximalwert von 100% nicht erreicht wird. Die rel. Feuchtigkeit in der ZooH liegt im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 zwischen 86 und 98% mit einem Durchschnittswert von $94 \pm 4\%$ ($n = 13$; Median = 94%). In der KTH liegen die rel. Feuchte-Werte zwischen 92 und 98% mit einem Durchschnitt von $96 \pm 0\%$ ($n = 13$; Median = 96%). Außerhalb der Höhlen variieren die Feuchtwerte zwischen 27 und 91% bei durchschnittlich $69 \pm 21\%$ ($n = 12$; Median = 74%). (MEYER, 2014) Während die rel. Feuchtigkeit außerhalb der Höhlen somit Variationen von 64% aufweist, liegen die Schwankungen innerhalb der Höhlen bei nur 12% (ZooH) und 6% (KTH) und damit in der ZooH doppelt so hoch wie in der KTH.

Außerhalb der Höhlen resultierte eine geringe rel. Feuchtigkeit in der Regel aus einer höheren Temperatur, was ein r_p von $-0,71$ ($p < 0,01$, $n = 12$, $r_{sp} = -0,75$) andeutet. Besonders in den in Abbildung 4.2 markierten Bereichen (Gelb 1-3) übersteigt die Außentemperatur in den Sommermonaten deutlich die Temperatur in beiden Höhlen. Gleichzeitig herrscht zu dieser Zeit eine stark verringerte rel. Feuchtigkeit der Außenluft vor. In diesen Zeiträumen wird die rel. Feuchtigkeit in beiden Höhlen am stärksten abgesenkt. Dabei ist das Verhalten der rel. Feuchte in beiden Höhlen ähnlich, was eine Korrelation von $r_p = 0,90$ ($p < 0,001$, $n = 12$, $r_{sp} = 0,90$) anzeigt. Die rel. Feuchte in der ZooH ist jedoch grundsätzlich stärker davon betroffen, was die größeren Schwankungen der Feuchte-Daten bestätigen. In den Zeiträumen, in denen die Außentemperatur den Höhlentemperaturen entspricht oder darunter liegt, nähert sich die rel. Luftfeuchtigkeit der Außenluft den Feuchte-Werten innerhalb der Höhlen an. Hier werden nur geringfügige Unterschiede zwischen der rel. Feuchtigkeit in der ZooH und den Feuchtwerten in der KTH beobachtet.

Der Einfluss der rel. Feuchtigkeit der Außenluft auf die rel. Luftfeuchte in den beiden Höhlen und die deutlich stärkere Reaktion der Höhlenatmosphäre der ZooH wird noch deutlicher, wenn man die jeweiligen Mittel der Sommer- und Wintermonate betrachtet. Diese liegen für die Sommermonate für die Außenluft bei 56% , für die ZooH bei 91% und für die KTH bei 95% . Der Mittelwert für die Wintermonate liegt für die Außenluft bei 82% und für die ZooH und KTH bei jeweils 96% .

Um auch ohne verlässliche Messdaten einen möglichen Einfluss der Oberflächentemperatur auf die rel. Luftfeuchtigkeit außerhalb der Höhlen im Monitoring-Zeitraum 2016-2019 untersuchen und damit möglicherweise auf Zeiträume schließen zu können, in denen eine stark verringerte rel. Luftfeuchtigkeit außerhalb der Höhlen auch theoretisch einen Einfluss auf die rel. Luftfeuchtigkeit innerhalb der Höhlen gehabt haben könnte, ist in Abbildung 4.3 die rel. Luftfeuchtigkeit an der DWD-Station Bamberg zusammen mit der (berechneten) Oberflächentemperatur auf Höhe der KTH dargestellt. Dabei wird angenommen, dass die rel. Luftfeuchtigkeit vor allem von den jeweils

vorherrschenden Temperaturen abhängig ist und somit der Verlauf auf Höhe der ZooH und KTH und an der DWD-Klimastation Bamberg ähnlich sein müsste, jedoch mit insgesamt etwas geringeren rel. Feuchtwerten auf Höhe der Höhlen infolge der geringeren Temperaturen. Die gelb markierten Bereiche (Gelb 1-10) werden nachfolgend im Text erläutert.

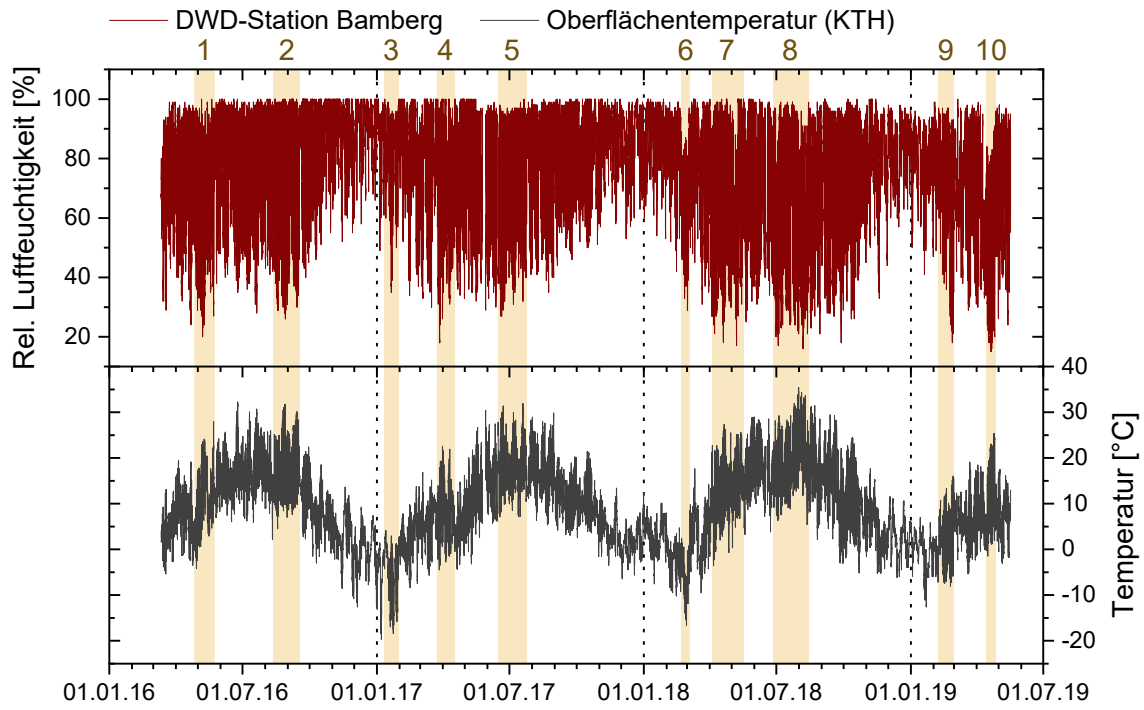


Abbildung 4.3: Registrierte Werte (Auflösung: 1 h) der rel. Luftfeuchtigkeit an der DWD-Station Bamberg zusammen mit den berechneten Oberflächentemperaturen auf Höhe der KTH. Die rel. Feuchte-Daten der DWD-Station Bamberg sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Abbildung 4.3 zeigt, dass geringe rel. Luftfeuchtigkeiten vor allem im Sommer und höhere rel. Luftfeuchtigkeiten vor allem in den Wintermonaten auftreten. Der (negative) Zusammenhang mit geringeren rel. Feuchtwerten bei höheren Lufttemperaturen ist an einem $r_p = -0,56$ ($p < 0,001$, $n = 27.695$, $r_{sp} = -0,48$) zwischen beiden Datensätzen erkennbar. Gelb 1, 2, 4, 5, 7 und 8 markieren Bereiche, in denen über eine längere Zeitdauer (> 2 Wochen) auffällig erhöhte Temperaturen gemessen bzw. berechnet werden und gleichzeitig dazu auffällig niedrige rel. Luftfeuchtigkeiten auftreten. Dabei können die längsten Zeiträume (> 1 Monat) in 2016 (Gelb 2), 2017 (Gelb 5) und 2018 (Gelb 8) jeweils in den Monaten Juni-September beobachtet werden. Zusätzlich dazu trat im Jahr 2018 ein zweiter längerer Zeitraum (Gelb 7) im März und Mai auf. Vereinzelt kann eine verringerte rel. Luftfeuchtigkeit aber auch mit Zeiträumen auffällig niedriger Temperaturen zusammenfallen, wie es im Januar 2017 (Gelb 3) und Februar/März 2018 (Gelb 6) der Fall ist.

In Tabelle 4.4 sind die wichtigsten Kenndaten des Verlaufs der rel. Luftfeuchtigkeit zusammengefasst. Wie bereits erwähnt spiegeln diese Daten die Situation an der DWD-Klimastation Bamberg wider und können nur näherungsweise auf das Untersuchungsgebiet übertragen werden.

Tabelle 4.4: Übersicht über die Kenngrößen [%] der rel. Feuchte-Daten der DWD-Station Bamberg aus Abbildung 4.3 geordnet nach Jahren und im gesamten Monitoring-Zeitraum (Werte berechnet mit Origin Pro).

Jahr	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
2016	20	80	19	87	100	7.085
2017	18	80	18	86	100	8.618
2018	16	73	21	79	100	8.714
2019	15	72	19	76	100	3.275
Monitoring-Zeitraum	15	77	20	82	100	27.692

Das Feuchte-Minimum wird mit 15 % im April 2019 erreicht. Der Maximalwert von 100 % tritt in allen Jahren mehrfach auf. Der Mittelwert über den gesamten Monitoring-Zeitraum liegt bei 77 ± 20 % (Median = 82 %). Damit liegen die repräsentativen Mittelwerte der Jahre 2017 und 2018 mit 80 ± 18 % (Median = 86 %) und 73 ± 19 % (Median = 79 %) 3 Feuchte-% (Median = 4 %) darüber und 4 Feuchte-% (Median = 3 %) darunter. Damit zeigt das Jahr 2018 eine um 7 Feuchte-% geringere mittlere rel. Luftfeuchtigkeit als das Jahr 2017. Berechnet man die jeweiligen Sommer- und Wintermittel wird der Unterschied zwischen höheren/geringeren rel. Feuchte-Werten im Winter/Sommer noch deutlicher: Während in den Wintermonaten die rel. Feuchtigkeit im Schnitt bei 82 % liegt, kann für die Sommermonate ein Schnitt von 72 % berechnet werden. Damit ist die rel. Luftfeuchtigkeit über den Monitoring-Zeitraum im Winter um 10 Feuchte-% höher als im Sommer. Der Sommer-Mittelwert war dabei für die Jahre 2016 und 2017 mit 75 und 76 % recht ähnlich. Im Gegensatz dazu lag das Sommer-Mittel für das Jahr 2018 (66 %) um fast 10 Feuchte-% unter dem Sommer-Durchschnitt der beiden vorherigen Jahre. Das Winter-Mittel nahm von 85 % (2016/2017) über 83 % auf 78 % (2018/2019) ab.

4.3.1.3 CO₂-Konzentration

Die Logger-CO₂-Messung war in beiden Höhlen über die gesamte Monitoring-Dauer mit enormen Problemen verbunden, da beide Logger zu Beginn des Höhlenmonitorings (auch nach der Luftdruck-Korrektur) unverhältnismäßig niedrige (< 400 ppm) oder hohe (> 2.000 ppm) CO₂-Konzentrationen registrierten und ab Juni/Juli 2016 als Messwerte entweder der maximale Messwert des Loggers (10.000 ppm) oder 0 ppm aufgezeichnet wurden. Die Messdaten der CO₂-Konzentration in der ZooH und KTH sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden. Aufgrund der genannten Gründe wurde auf eine Darstellung der Daten verzichtet.

Im Gegensatz dazu konnten mithilfe des CO₂-Handmessgerätes sehr viel realistischere und stabilere Messwerte generiert werden. Die Ergebnisse der punktuellen CO₂-Messungen (Juni 2016 bis März 2019), welche als Logger-Kontrollmessungen durchgeführt wurden, sind zusammen mit dem Verlauf der Oberflächentemperatur auf Höhe der KTH und den beiden Temperaturen innerhalb der ZooH und KTH in Abbildung 4.4 dargestellt. Die gelb (Gelb 1-3) und rot (Rot 1-3) markierten Bereiche werden im Text näher erläutert.

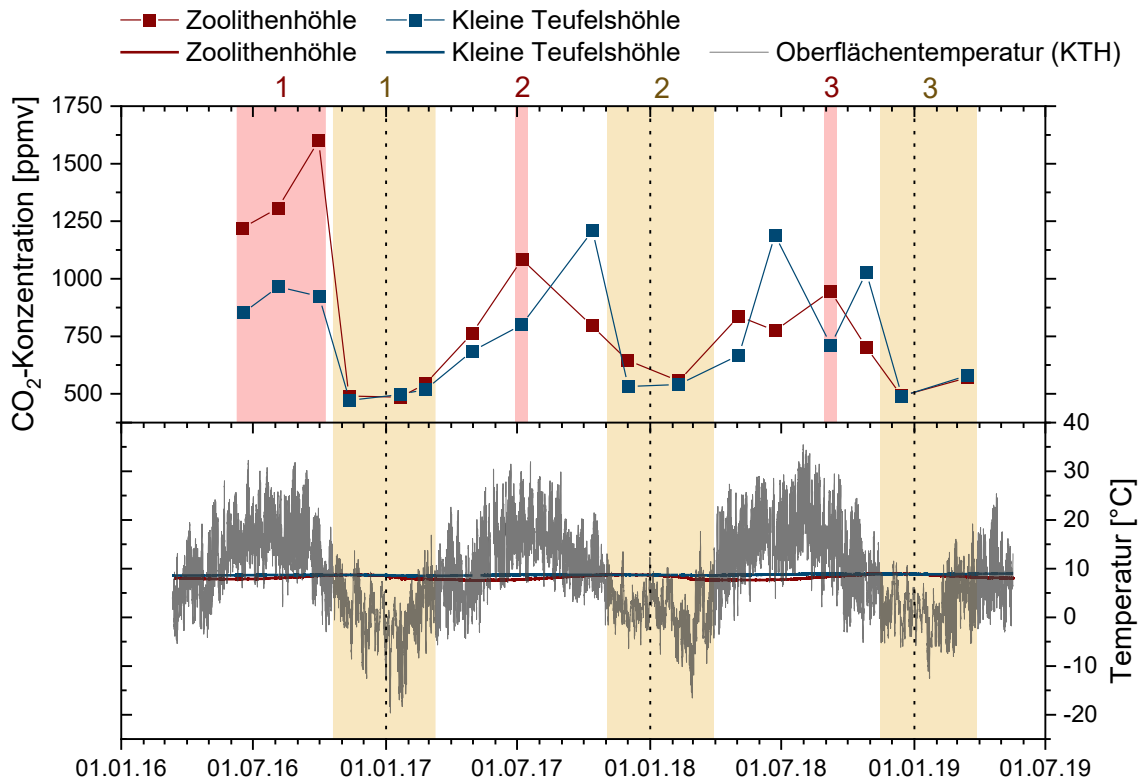


Abbildung 4.4: Verlauf der punktuell ermittelten CO₂-Konzentrationen in der ZooH und KTH (von Juni 2016 bis März 2019) in Kombination mit dem Verlauf der Oberflächentemperatur auf Höhe der KTH sowie den beiden Höhlentemperaturen über den gesamten Monitoring-Zeitraum (März 2016-Mai 2019). Die Daten der (punktuellen) CO₂-Messung können in Anhang 1.2 (ZooH) und Anhang 1.3 (KTH) (Anhang 1) eingesehen werden (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.5 sind die wichtigsten Kenndaten der (punktuellen) CO₂-Messungen zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Übersicht über die Kenndaten [ppmv] der in Abbildung 4.4 gezeigten Verläufe der CO₂-Konzentration in der ZooH und KTH (Werte berechnet mit Origin Pro).

Höhle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
ZooH	486	813	324	762	1.600	17
KTH	471	745	246	686	1.209	17

Der CO₂-Gehalt in der ZooH liegt zwischen 486 ppmv und 1.600 ppmv mit einem Mittelwert bei 813±324 ppmv (Median = 763 ppmv). Die maximale Wertespanne beläuft sich auf 1.114 ppmv. Die CO₂-Konzentration in der KTH variiert zwischen 471 ppmv und 1.209 ppmv mit einem Mittel bei 745±246 ppmv (Median = 686 ppmv). Die maximale Wertespanne liegt bei 738 ppmv. Im Sommer 2016 liegen die CO₂-Gehalte in der ZooH deutlich über den Werten der KTH (Rot 1). An diesen drei Höhlenbegehungen wurden vor den Höhlenbegehungen Arbeiten in der ZooH durch die FHKF durchgeführt. Die gleiche Situation tritt im Juli 2017 (Rot 2) und September 2018 (Rot 3) auf.

In der ZooH und KTH werden höhere CO₂-Gehalte von April bis Oktober erreicht. In den Wintermonaten November bis März (Gelb 1-3) wurden jeweils geringere CO₂-Konzentrationen gemessen. Dabei fallen die Variationen zwischen beiden Höhlen in den Sommermonaten deutlich

größer aus als in den Wintermonaten. In den Wintermonaten liegt die Variation zwischen den jeweiligen Wertepaaren meistens bei < 50 ppmv. In den Sommermonaten liegt die Variation (ohne die fünf erwähnten verfälschten Messpunkte in der ZooH (Rot 1-3)) zwischen den Wertepaaren bei ca. 100-450 ppmv. Während die CO₂-Gehalte in der ZooH gegenüber der KTH zweimal (Mai 2017 und Mai 2018) leicht (ca. 100-150 ppmv) erhöht sind, sind im Oktober 2017, im Juni 2018 und Oktober 2018 deutlich (250-500 ppmv) höhere CO₂-Konzentrationen in der KTH zu beobachten.

Bezieht man den Temperaturverlauf in Abbildung 4.4 mit ein, so fällt auf, dass die geringen CO₂-Gehalte im Zeitraum Oktober bis März genau in die Zeiträume fallen, in denen die Außentemperatur die Höhlentemperaturen unterschreitet. Der Unterschied zwischen den erniedrigten CO₂-Konzentrationen und den höheren CO₂-Gehalten wird noch deutlicher, wenn man die Mittelwerte aus den jeweiligen Zeiträumen betrachtet: Während die CO₂-Gehalte von November bis März bei 540 ppmv (ZooH) und 519 ppmv (KTH) liegen, wurden in dem Zeitraum April bis Oktober Werte von 1.003 ppmv (ZooH) und 903 ppmv (KTH) gemessen.

Abbildung 4.5 beinhaltet zusätzlich die CO₂-Konzentrationen, welche an den beiden Messpositionen „Höhlenabgang“ und „Alter Eingang“ in der ZooH ermittelt wurden. Die Messposition bei dem CO₂-Logger wird hier als „Logger-Position“ bezeichnet. Hier ist nochmals wichtig zu erwähnen, dass die CO₂-Messung an der Logger-Position bei (möglichst) ungestörter Höhlenatmosphäre und die CO₂-Messung an den beiden weiteren Messpositionen erst im Anschluss daran durchgeführt wurden (Reihenfolge: „Logger-Position“ → „Höhlenabgang“ → „Alter Eingang“).

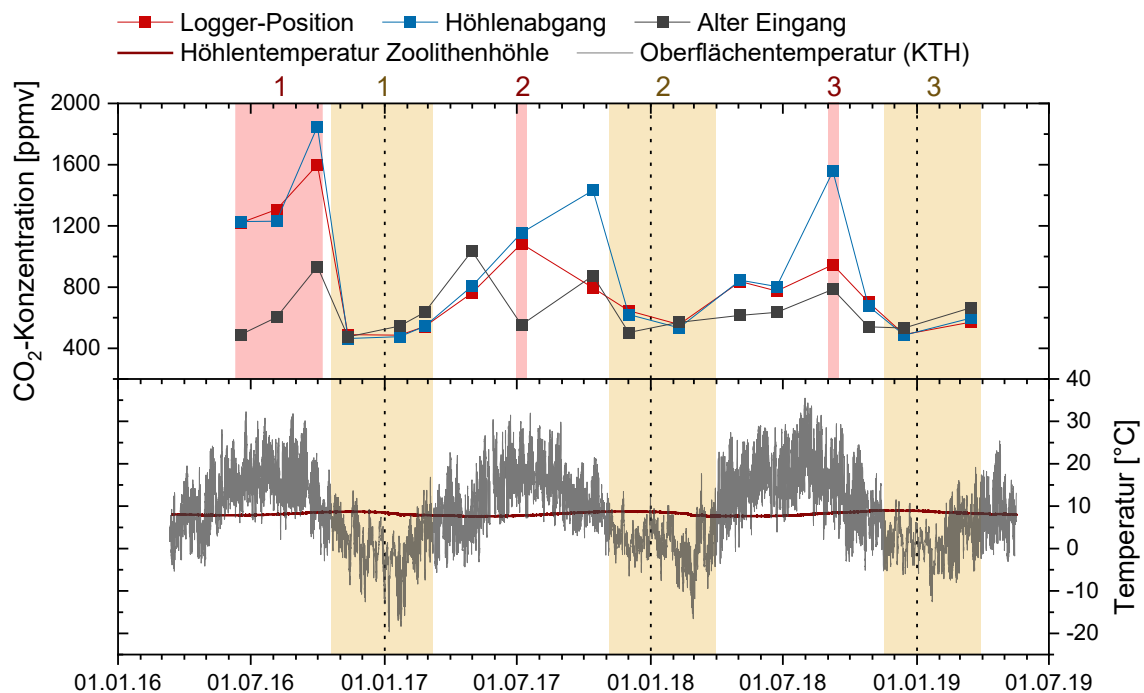


Abbildung 4.5: Übersicht über die in der ZooH zusätzlich zu der „Logger-Position“ gemessenen CO₂-Gehalte am „Höhlenabgang“ und „Alter Eingang“ in Kombination mit der Oberflächentemperatur auf Höhe der KTH und der Temperatur in der ZooH. Die Daten können ebenfalls in Anhang 1.2 (Anhang 1) eingesehen werden (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.6 sind die Kenndaten der CO₂-Messungen an den drei Messpositionen in der ZooH zusammengefasst. Die Daten der Messposition „Logger-Position“ sind aus Tabelle 4.5 übernommen.

Tabelle 4.6: Übersicht über die Kenndaten [ppmv] der in Abbildung 4.5 gezeigten Verläufe der CO₂-Konzentration an den drei Messpositionen in der ZooH (Werte berechnet mit Origin Pro).

Messposition	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Logger-Position	486	813	324	762	1.600	17
Höhlenabgang	464	900	429	804	1.849	17
Alter Eingang	475	647	164	603	1.036	17

Die CO₂-Gehalte am „Höhlenabgang“ verlaufen ähnlich wie die CO₂-Konzentrationen an der „Logger-Position“. Dabei werden diese in den rot markierten Bereichen (v.a. Rot 3) in der Regel noch stärker beeinflusst, was in einem höheren Maximalwert von 1.849 ppmv resultiert. Die CO₂-Gehalte an der Messposition „Alter Eingang“ liegen hingegen in diesen roten Bereichen darunter, weshalb der geringere Maximalwert von 1.036 ppmv auch nicht in einem der roten Bereiche erreicht wird. In den gelb markierten Bereichen liegen die CO₂-Konzentrationen an allen drei Messpositionen eng beisammen, in den Zeiträumen dazwischen variieren die CO₂-Gehalte stärker, wobei gerade in den Sommermonaten 2018 der CO₂-Gehalt an der Messposition „Alter Eingang“ immer konstant unter den Konzentrationen der anderen beiden Messpositionen liegt. Während die Maximalwerte untereinander stark (> 800 ppmv) variieren, sind die Minimalwerte mit Unterschieden von nur ca. 30 ppmv an allen drei Positionen ähnlich. Die höheren CO₂-Gehalte an den beiden Messpositionen „Höhlenabgang“ und „Logger-Position“ im Vergleich zu der Messposition „Alter Eingang“ sind auch an den jeweiligen Mittelwerten erkennbar: Während das Mittel an der Position „Alter Eingang“ bei 647±164 ppmv (Median = 603 ppmv) liegt, liegen die anderen beiden Mittelwerte mit 813±324 ppmv (Median = 762 ppmv) und 900±429 ppmv (Median = 804 ppmv) deutlich darüber.

Die Ähnlichkeit der CO₂-Konzentrationen an allen drei Messpositionen in den gelben Zeiträumen und das unterschiedliche Verhalten der CO₂-Gehalte an der Position „Alter Eingang“ im Vergleich zu den Positionen „Höhlenabgang“/„Logger-Position“ wird noch deutlicher, wenn man die jeweiligen Mittelwerte für diese Zeiträume berechnet. Während die Mittelwerte in den gelben Bereichen bei 532 ppmv („Höhlenabgang“), 540 ppmv („Logger-Position“) und 561 ppmv („Alter Eingang“) liegen, liegt das Mittel in den Zeiträumen dazwischen bei 1.158 ppmv („Höhlenabgang“), 1.003 ppmv („Logger-Position“) und 707 ppmv („Alter Eingang“). Damit liegen die Konzentrationen in den gelben Bereichen eng (< 30 ppmv) beieinander. In den Zeiträumen dazwischen liegen die CO₂-Gehalte an der Position „Alter Eingang“ hingegen deutlich (300-400 ppmv) unter den Konzentrationen der beiden anderen Messpositionen. Das ähnliche Verhalten der CO₂-Gehalte an den Positionen „Höhlenabgang“ und „Logger-Position“ ist auch an einer Korrelation von $r_p = 0,88$ ($p < 0,001$, $n = 17$, $r_{sp} = 0,95$) erkennbar.

In Abbildung 4.6 sind zusätzlich zur „Logger-Position“ die ermittelten CO₂-Konzentrationen an den vier weiteren Messpositionen in der KTH („Gitter“, „Eisentüre“, „Schienengang“ und „Rad“) abgebildet. Die Reihenfolge der Messungen lautet: „Logger-Position“ → „Gitter“ → „Eisentüre“ → „Schienengang“ → „Rad“.

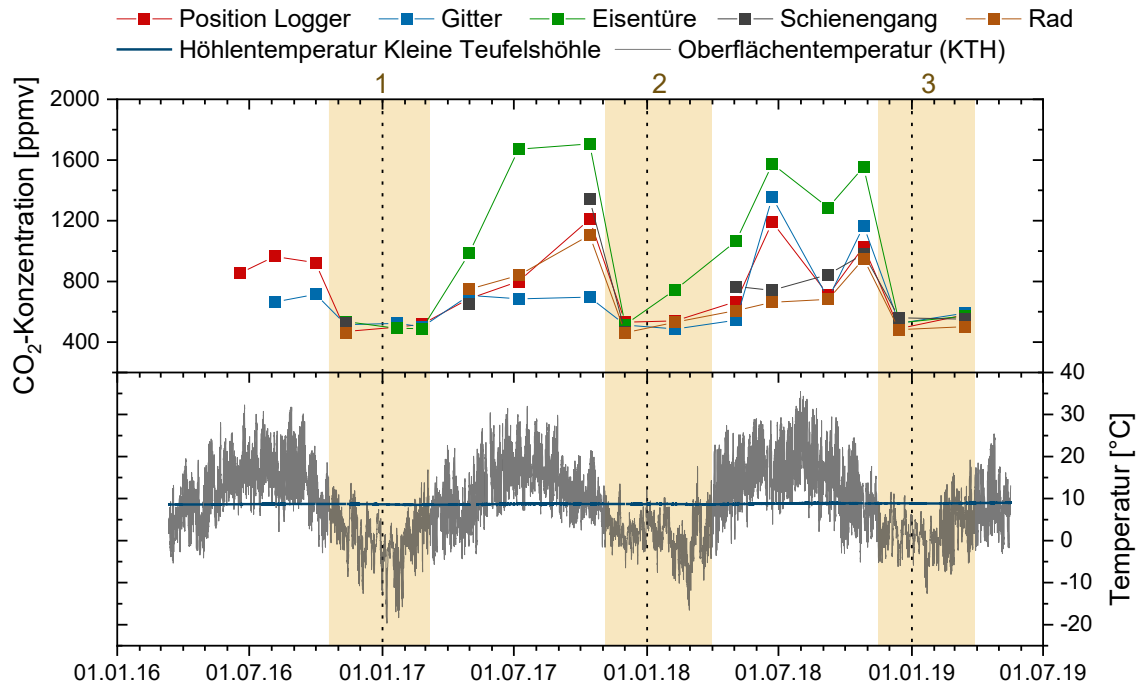


Abbildung 4.6: Übersicht über die in der KTH zusätzlich zur „Logger-Position“ gemessenen CO₂-Gehalte an den Messpositionen „Gitter“, „Eisentüre“, „Schienengang“ und „Rad“ zusammen mit der Oberflächentemperatur (KTH) und der Temperatur in der KTH. Die Daten sind ebenfalls in Anhang 1.3 (Anhang 1) enthalten (Zeichnung erstellt mit Origin Pro).

Ein vollständiger Datensatz liegt hier erst ab November 2016 (bis März 2019) vor, wobei an den Messpositionen „Schienengang“ und „Rad“ auch danach nicht kontinuierlich gemessen wurde. In Tabelle 4.7 sind die Kenndaten der CO₂-Messungen an den insgesamt fünf Messpositionen innerhalb der KTH zusammengefasst. Die Daten der „Logger-Position“ wurden aus Tabelle 4.5 übernommen.

Tabelle 4.7: Übersicht über die Kenndaten [ppmv] der in Abbildung 4.6 gezeigten Verläufe der CO₂-Konzentration an den fünf Messpositionen in der KTH (Werte berechnet mit Origin Pro).

Messposition	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Logger-Position	471	745	246	686	1.209	17
Gitter	486	680	244	628	1.355	16
Eisentüre	489	980	489	865	1.706	14
Schienengang	466	744	264	698	1.342	10
Rad	461	670	208	636	1.104	12

Insgesamt kann an allen fünf Messpositionen ein ähnlicher Verlauf der CO₂-Gehalte beobachtet werden, wobei die CO₂-Konzentrationen am Messpunkt „Eisentüre“ etwas herausstechen. In den gelben Bereichen sind die CO₂-Konzentrationen an allen fünf Messpositionen sehr ähnlich mit überwiegend geringen Werten. Die Minimalwerte liegen an allen fünf Messpositionen mit 461-489

ppmv sehr eng (< 30 ppmv) beieinander. In den Zeiträumen dazwischen zeigen die CO₂-Gehalte eine deutlich größere Variation. Hier weist die Messposition „Eisentüre“ immer die höchsten Werte auf, wobei der Verlauf der Messwerte gerade im Jahr 2018 immer noch den Verläufen der anderen vier Kurven ähnelt. Die erhöhten Werte sind auch an den Maximal- und Mittelwerten bemerkbar: Während die Maximalwerte der anderen vier Messpositionen mit 1.104-1.355 ppmv recht eng beieinanderliegen, liegt der Maximalwert bei Messposition „Eisentüre“ mit 1.706 ppmv etwa 350 ppmv darüber. Der Mittelwert an Messposition „Eisentüre“ übersteigt mit 980 ± 489 ppmv auch deutlich (> 200 -300 ppmv) die (ähnlichen) Mittelwerte an den anderen vier Positionen (670 ± 208 ppmv bis 745 ± 246 ppmv). Der Medianwert der Messposition „Eisentüre“ liegt mit 865 ppmv auch deutlich (≈ 200 ppmv) über den (ähnlichen) Medianwerten der anderen vier Positionen (628-698 ppmv).

Die CO₂-Gehalte an den anderen vier Messpositionen zeigen in den Bereichen zwischen den gelb markierten Zeiträumen etwas unterschiedliche Verläufe: In 2017 ist der Verlauf der CO₂-Gehalte an den Messpositionen „Position Logger“, „Schienengang“ und „Rad“ recht ähnlich. Die CO₂-Konzentrationen an der Messposition „Gitter“ weichen in diesem Bereich deutlich von den drei anderen ab und bleiben durchgängig auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau. Genau der gleiche Fall tritt ganz zu Beginn des Monitoring-Zeitraums auf, an dem die CO₂-Gehalte an Messposition „Gitter“ ebenfalls deutlich unter den Werten der Position „Position Logger“ liegen. Im Gegensatz dazu sind die CO₂-Konzentrationen an den Messpositionen „Position Logger“ und „Gitter“ in 2018 vereinzelt stärker erhöht. In diesen Bereichen weisen die CO₂-Gehalte an den Positionen „Schienengang“ und „Rad“ hingegen meist geringere Werte und daher über den gesamten Zeitraum kleinere Werte auf.

Das etwa gleiche Verhalten der fünf Datenreihen im Bereich der gelb markierten Zeiträume mit insgesamt geringeren CO₂-Gehalten und die deutlich erhöhten Werte bei Position „Eisentüre“ im Vergleich zu den anderen vier Messreihen in den Zeiträumen dazwischen kann noch eindeutiger durch die Mittelwerte der jeweiligen Bereiche ausgedrückt werden: In den gelb markierten Bereichen liegen die Mittelwerte zwischen 488 ppmv und 554 ppmv (Differenz < 70 ppmv), wobei auch hier der höchste Mittelwert an der Position „Eisentüre“ auftritt. In den Sommermonaten (+ Oktober und November) liegt der Mittelwert der Position „Eisentüre“ (1.406 ppmv) deutlich (ca. 600-700 ppmv) über den Mittelwerten der vier weiteren Positionen (799 bis 903 ppmv).

Die geringsten Korrelationen zeigen die CO₂-Gehalte der Position „Gitter“, welche noch am stärksten mit den Werten der Position „Position Logger“ ($r_p = 0,77$, $p < 0,001$, $n = 16$, $r_{sp} = 0,83$) korrelieren. Die CO₂-Gehalte der Positionen „Schienengang“ und „Rad“ zeigen untereinander die höchste Korrelation mit einem r_p von 0,94 ($p < 0,001$, $n = 10$, $r_{sp} = 0,90$). Ein Zusammenhang besteht ebenfalls zwischen den beiden Positionen „Position Logger“ und „Eisentüre“ auf ($r_p = 0,90$, $p < 0,001$, $n = 14$, $r_{sp} = 0,90$). Die CO₂-Gehalte der Position „Eisentüre“ sind wiederum mit r_p 's von 0,87 ($p < 0,01$, $n = 10$, $r_{sp} = 0,89$) und

0,88 ($p < 0,001$, $n = 12$, $r_{sp} = 0,91$) mit den Konzentrationen der Positionen „Schienengang“ und „Rad“ korreliert.

4.3.1.4 Absoluter Luftdruck

Abbildung 4.7 zeigt den Verlauf des absoluten Luftdrucks in beiden Höhlen zusammen mit den berechneten absoluten Luftdruckdaten auf Eingangshöhe der ZooH und KTH. Die berechneten Werte auf Höhe der ZooH und KTH waren 26 und 20 hPa geringer als an der DWD-Station Bamberg. Aufgrund dieser geringen Differenz von nur 6 hPa wurde zwecks einer besseren Übersichtlichkeit der Mittelwert aus beiden absoluten Luftdrücken gebildet und nur dieser als „Außenluft (ZooH + KTH)“ dargestellt.

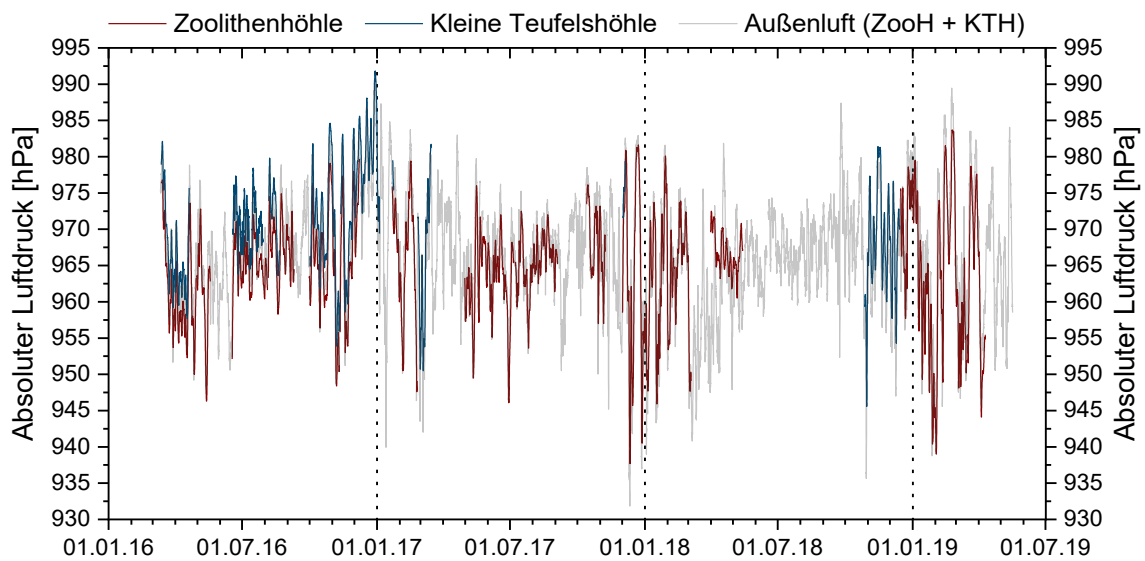


Abbildung 4.7: Kombinierte Grafik aus gemessenen und berechneten Luftdruck-Daten. Die gemessenen Logger-Daten sind in beiden Höhlen aufgrund von Logger-Problemen nicht vollständig vorhanden. Der absolute Luftdruck der Außenluft (Mittelwert aus den Werten auf Höhe der ZooH und auf Höhe der KTH) wurde aus den Luftdruck-Daten der DWD-Station Bamberg mithilfe der Höhenformel berechnet. Die gemessenen Logger-Daten und berechneten Luftdruck-Daten sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Es ist deutlich zu erkennen, dass in den Bereichen, in denen die Logger-Daten vorhanden sind, die gemessenen Luftdrücke in beiden Höhlen mit dem berechneten Luftdruck der Außenluft sehr gut übereinstimmen. Dabei fallen die Maximal- und Minimalwerte der Luftdruck-Änderungen innerhalb beider Höhlen bereichsweise geringer aus bzw. die berechneten Luftdruckwerte weisen größere Ausschläge auf. Ein zeitlicher Verzug wird hingegen nicht festgestellt.

4.3.2 Variationen der Infiltration und der Tropfraten

4.3.2.1 Überprüfung der registrierten Niederschlagsmengen

In Abbildung 4.8 ist die am Niederschlagssammler registrierte und in [mm] umgerechnete Niederschlagsmenge über die jeweiligen Beprobungszeiträume dargestellt. Für eine vereinfachte Darstellung ist für jeden Sammelzeitraum der Mittelwert berechnet und über X-Fehlerbalken die Länge

der Beprobung (in Stunden) ausgedrückt. Zusätzlich sind die an der DWD-Station Bamberg stündlich registrierten und für die jeweiligen Sammelzeiträume aufsummierten Niederschläge abgebildet.

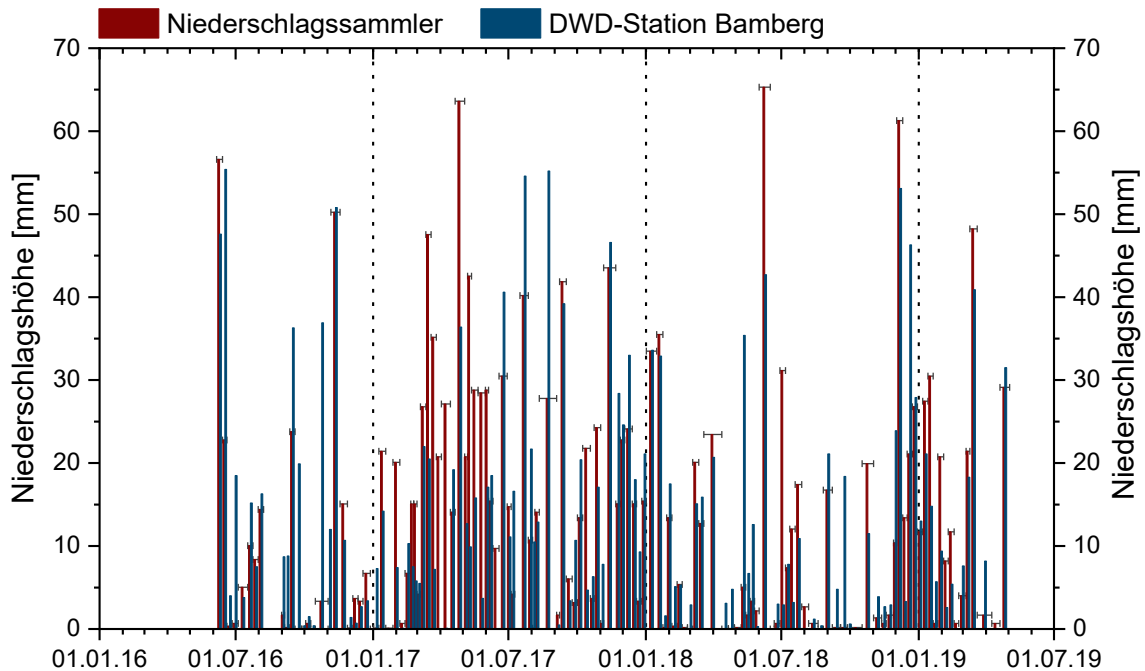


Abbildung 4.8: Gegenüberstellung der beiden Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler und an der DWD-Station Bamberg. Als Säulen sind die jeweiligen Mittelwerte der Sammelzeiträume mit der Sammeldauer als X-Fehlerbalken dargestellt. Die registrierten Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler und die Summenwerte der Klimastation können in Anhang 1.4 (Anhang 1) eingesehen werden. Die stündlichen DWD-Niederschlagswerte sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.8 sind die Kenndaten der beiden Niederschlags-Datensätze zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Übersicht über die Kenndaten [mm] der beiden Niederschlags-Datensätze, welche in Abbildung 4.8 graphisch dargestellt sind (Werte berechnet mit Origin Pro).

Messstation	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Niederschlagssammler	0	14,2	15,5	10,4	65,3	127
DWD-Station Bamberg	0	14,2	14,5	9,4	55,4	127

In beiden Datensätzen liegt das Niederschlagsminimum bei 0 mm. Das registrierte Maximum am Niederschlagssammler liegt mit 65,3 mm etwa 10 mm über dem der DWD-Station Bamberg (55,4 mm). Während das Minimum im Monitoring-Zeitraum mehrmals zeitgleich am Niederschlagssammler und der DWD-Station erreicht wird, stimmen die Zeitpunkte der Maximalwerte nicht überein. Generell ist in Abbildung 4.8 zu erkennen, dass die Niederschlagsmengen vereinzelt stärker voneinander abweichen, ohne dabei jedoch einen eindeutigen Trend anzuzeigen. Der einzige längere Zeitraum, in dem die Niederschlagsmengen stärker voneinander abweichen, ist das erste Halbjahr 2017. Hier werden mit durchschnittlich 20,9 mm durchgängig höhere Niederschläge am Niederschlagssammler und mehr als doppelt so viele wie an der DWD-Station (9,8 mm) aufgezeichnet. Trotzdem kann das Niederschlagsverhalten insgesamt als ähnlich beschrieben werden, was die identischen Mittelwerte

($14,2 \pm 15,5$ und $14,2 \pm 14,5$ mm) verdeutlichen. Die Gesamtsummen der registrierten Niederschlagsmengen über den Monitoring-Zeitraum (nicht in Tabelle 4.8 aufgelistet) sind mit 1.803 mm sogar identisch. Das ähnliche Niederschlagsverhalten wird durch eine Korrelation von $r_p = 0,71$ ($p < 0,001$, $n = 129$, $r_{sp} = 0,66$) bestätigt.

4.3.2.2 Variationen der Niederschlagsmenge, pot. Evapotranspiration und Infiltration

In Abbildung 4.9 ist die am Niederschlagssammler aufgezeichnete Niederschlagshöhe und die berechnete pot. Evapotranspiration dargestellt. Zusätzlich ist die daraus berechnete Infiltration in den Karstkörper ersichtlich. Auch hier werden die Sammelzeiträume durch X-Fehlerbalken ausgedrückt. Im Falle von Niederschlag und pot. Evaporation werden diese für beide Datensätze zusammen (angeheftet an die Niederschlagshöhe) dargestellt. In den gelb markierten Zeiträumen (Gelb 1 und 2) ist der Niederschlag an der DWD-Station mindestens einmal pro Sammelzeitraum in Form von Schnee registriert worden. Aufgrund der geringeren Temperaturen dürfte der Niederschlag in diesen Zeiträumen auf Höhe der ZooH und KTH daher mindestens genauso häufig in Form von Schnee gefallen sein. Die Niederschlagsform wurde von den Mitgliedern der FHKF nicht extra notiert.

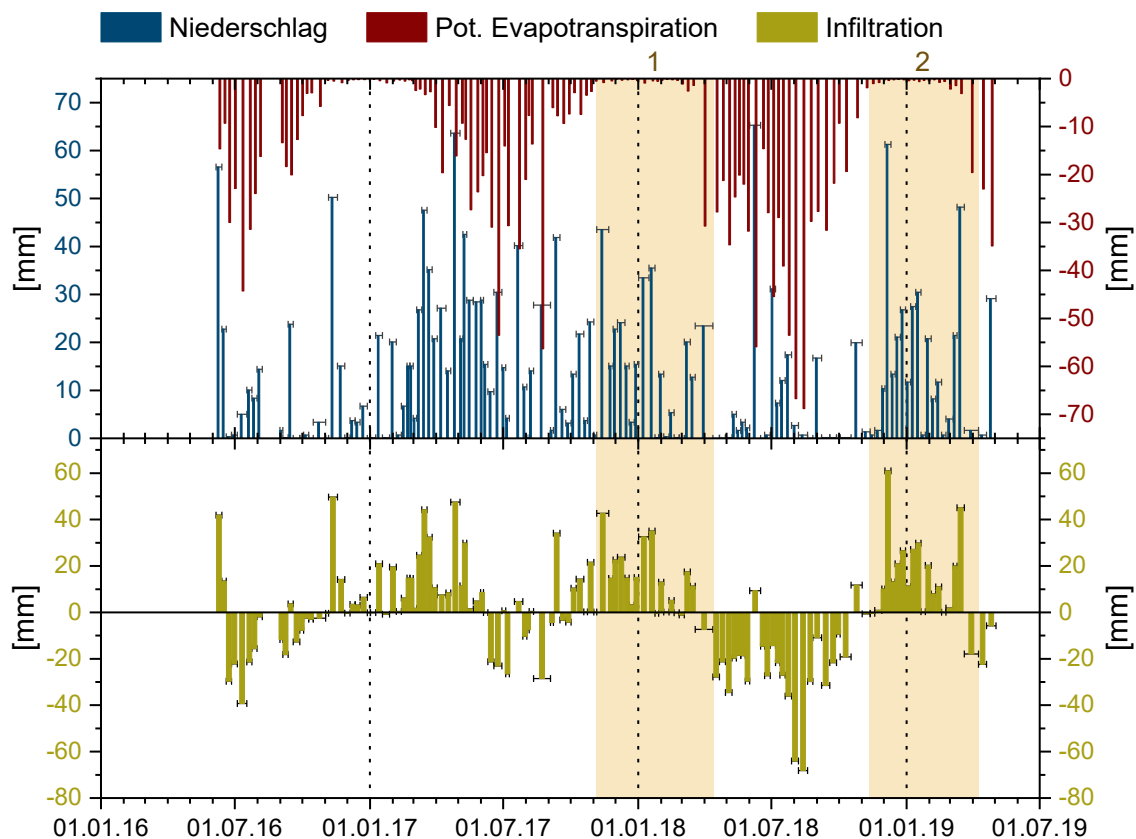


Abbildung 4.9: Gegenüberstellung der gemessenen Niederschläge am Niederschlagssammler mit der berechneten pot. Evapotranspiration. Für die Bestimmung von N_{eff} wurde ET_{pot} von der Niederschlagsmenge subtrahiert. Infiltrationsmengen < 0 mm sollen die Stärke des Wasserdefizit verdeutlichen. Die Werte für die pot. Evapotranspiration und Infiltration sind ebenfalls in Anhang 1.4 (Anhang 1) enthalten. Die für die Berechnung der (täglichen) pot. Evapotranspiration benötigten rel. Feuchte-Daten (14 Uhr) der DWD-Klimastation Bamberg sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.9 sind die Kenngrößen der drei Datensätze aufgelistet. Die Sammelzeiträume, die in einem alten Jahr begonnen und in einem neuen Jahr beendet wurden, werden vereinfacht zu dem Jahr gezählt, das den größeren Anteil an dem jeweiligen Zeitraum besitzt. Aufgrund der Tatsache, dass ET_{pot} grundsätzlich negative Werte annimmt, sind in diesem Fall unter „Min“ nicht die realen Minimalwerte, sondern die Werte mit der minimalsten pot. Evapotranspiration (und damit die größten bzw. die am wenigsten negativen Werte) zu verstehen.

Tabelle 4.9: Übersicht über die Kenndaten [mm] der Niederschlagsmenge, pot. Evapotranspiration und Infiltration für die in Abbildung 4.9 dargestellten Datenreihen (berechnet mit Origin Pro).

Jahr	Messgröße	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
2016 (ab Juni)	Niederschlag	0	9,5	15,3	3,4	56,6	24
	Pot. Evapotransp.	-0,1	-11,7	12,2	-8,5	-44,3	24
	Infiltration	-39,3	-2,2	19,7	-2,1	49,7	24
2017	Niederschlag	0,1	19,0	14,6	15,4	63,6	47
	Pot. Evapotransp.	-0,2	-10,4	13,5	-5,6	-56,3	47
	Infiltration	-28,5	8,6	17,0	7,5	47,5	47
2018	Niederschlag	0	11,1	15,7	3,0	65,3	42
	Pot. Evapotransp.	-0,2	-18,5	19,7	-17,0	-68,8	42
	Infiltration	-68,2	-7,3	25,1	-8,3	60,9	42
2019 (bis Mai)	Niederschlag	0,7	15,5	14,5	11,7	48,2	14
	Pot. Evapotransp.	-0,3	-6,3	11,1	-0,7	-34,9	14
	Infiltration	-22,4	9,2	18,5	9,4	45,1	14
Gesamtes Monitoring	Niederschlag	0	14,2	15,5	10,4	65,3	127
	Pot. Evapotransp.	-0,1	-12,9	15,8	-5,8	-68,8	127
	Infiltration	-68,2	1,3	21,7	0,4	60,9	127

Minimale Niederschlagsmengen von 0 mm treten in den Jahren 2016 und 2018 auf. In den Jahren 2017 und 2019 hat es mindestens einmal pro Sammelzeitraum (0,1-0,7 mm) geregnet. Der geringste Wert für ET_{pot} wird im Jahr 2016 mit -0,1 mm berechnet. In den Jahren 2017 (-0,2 mm) und 2018 (-0,2) wird ein ähnliches ET_{pot} -Minimum erreicht. Die minimalste Infiltration und damit das größte Wasserdefizit pro Sammelzeitraum wird im Jahr 2018 mit -68,2 mm berechnet. Die maximale Niederschlagsmenge liegt bei 65,3 mm (2018), gefolgt von 63,6 mm im Jahr 2017. In den Jahren 2016 und 2019 fallen maximal 56,6 und 48,2 mm Niederschlag. Die Mittelwerte der drei Messgrößen weichen für die Jahre 2017 und 2018 deutlich voneinander ab: Während es im Jahr 2017 mit $19,0 \pm 14,6$ mm (Median = 15,4 mm) mehr regnet als 2018 ($11,1 \pm 15,7$ mm; Median = 3,0 mm), liegt die pot. Evapotranspiration 2018 mit $-18,5 \pm 19,7$ mm (Median = -17,0 mm) deutlich über der von 2017 ($-10,4 \pm 13,5$ mm; Median = -5,6 mm). Damit ist die Infiltration im Jahr 2017 mit $8,6 \pm 17,0$ mm (Median = 7,5 mm) insgesamt positiv und im Jahr 2018 mit $-7,3 \pm 25,1$ mm (Median = -8,3 mm) insgesamt negativ. Den Monitoring-Zeitraum betrachtet tritt mit $14,2 \pm 15,5$ mm (Median = 10,4 mm) etwas mehr Niederschlag im Vergleich zur ET_{pot}

($-12,9 \pm 15,8$ mm; Median = $-5,82$ mm) und damit ein leichter Wasserüberschuss ($1,3 \pm 21,7$ mm; Median = $0,4$ mm) auf.

Es ist ebenfalls zu erkennen, dass in den Sommermonaten eine erhöhte pot. Evapotranspiration auftritt. In den Wintermonaten ist ET_{pot} stark reduziert. Ein eindeutiger Trend in den Niederschlagsmengen ist hingegen auf den ersten Blick nicht eindeutig zu erkennen. Auffällig ist jedoch, dass im Sommerhalbjahr 2017 verhältnismäßig viel Niederschlag im Vergleich zum Sommerhalbjahr 2018 und in den Winterhalbjahren 2017/2018 und 2018/2019 mehr Niederschlag als im Winterhalbjahr 2016/2017 auftritt. Bezüglich der Infiltration ist ein eindeutiger Trend mit höherer Infiltration in den Wintermonaten und geringeren N_{eff} in den Sommermonaten zu erkennen, wobei das Wasserdefizit im Sommerhalbjahr 2018 besonders stark ausgeprägt ist. In Tabelle 4.10 sind die Mittelwerte (+ Median) von Niederschlag, ET_{pot} und N_{eff} für die jeweiligen Sommer- und Winterhalbjahre der (vollständigen) Einzeljahre und für den Monitoring-Zeitraum zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Übersicht über die Mittelwerte (+ Median) [mm] von Niederschlag, ET_{pot} und N_{eff} für die jeweiligen Sommer- und Winterhalbjahre der einzelnen vollständigen Jahre sowie für den Monitoring-Zeitraum (berechnet mit Origin Pro).

Jahr	Kenngroße	Niederschlag	Pot. Evapotranspiration	Infiltration	n
Winter 2016/2017	Mittel±SD	12,4±15,0	-1,7±2,3	10,7±14,8	24
	Median	5,4	-0,5	4,8	24
Sommer 2017	Mittel±SD	21,6±16,1	-20,2±14,2	1,4±18,7	22
	Median	18,1	-15,8	0,6	22
Winter 2017/2018	Mittel±SD	14,7±12,6	-1,3±1,7	13,5±12,5	22
	Median	14,2	-0,5	13,7	22
Sommer 2018	Mittel±SD	8,7±15,4	-33,4±15,7	-24,7±16,9	22
	Median	1,9	-29,4	-21,6	22
Winter 2018/2019	Mittel±SD	15,6±16,2	-2,9±5,7	12,8±18,5	22
	Median	11,7	-0,6	11,1	22
Sommer gesamt	Mittel±SD	15,1±16,9	-26,8±16,2	-11,7±22,0	44
	Median	10,2	-24,2	-12,6	44
Winter gesamt	Mittel±SD	14,2±14,5	-1,9±3,6	12,3±15,2	68
	Median	12,2	-0,5	10,8	68

Die mittleren Niederschlagsmengen in den Wintermonaten 2017/2018 und 2018/2019 liegen mit $14,7 \pm 12,6$ mm (Median = $14,2$ mm) und $15,6 \pm 16,2$ mm (Median = $11,7$ mm) eng beieinander. In den Wintermonaten 2016/2017 wird mit nur $12,4 \pm 15,0$ mm (Median = $5,4$ mm) rund 2-3 mm weniger Niederschlag registriert. Der Sommer-Gesamtschnitt des Niederschlags liegt mit $15,1 \pm 16,9$ mm (Median = $10,2$ mm) etwa 1 mm über dem Winter-Mittel ($14,2 \pm 14,5$ mm; Median = $12,2$ mm). Die Niederschlagsmengen in den Sommermonaten 2017 und 2018 unterscheiden sich dabei drastisch: Während über den Sommer 2018 nur $8,7 \pm 15,4$ mm (Median = $1,9$ mm) registriert werden, liegt die

Niederschlagsmenge im Sommer 2017 bei $21,6 \pm 16,1$ mm (Median = 18,1 mm), was einem Unterschied von rund 13 mm gleichkommt.

ET_{pot} fällt im Winter 2016/2017 und 2017/2018 mit $-1,7 \pm 2,3$ mm (Median = -0,5 mm) und $-1,3 \pm 1,7$ mm (Median = -0,5 mm) verhältnismäßig ähnlich und im Winter 2018/2019 mit $-2,9 \pm 5,7$ mm (Median = -0,6 mm) vergleichsweise höher aus. Im Sommer-Gesamtschnitt liegt die pot. Evaporation bei $-26,8 \pm 16,2$ mm (Median = -24,2 mm) und damit ca. 25 mm höher als in den Winterhalbjahren ($-1,9 \pm 3,6$ mm; Median = -0,5 mm). Mit $-33,4 \pm 15,7$ mm (Median = -29,4 mm) werden besonders hohe ET_{pot} -Werte im Sommerhalbjahr 2018 berechnet. Damit ist die pot. Evaporation im Sommerhalbjahr 2018 rund 13 mm höher als im Sommerhalbjahr 2017 ($-20,2 \pm 14,2$ mm; Median = -15,8 mm).

Die Infiltration liegt in aufsteigender Reihenfolge in den Wintermonaten 2016/2017 bei $10,7 \pm 14,8$ mm (Median = 4,8 mm), in 2018/2019 bei $12,8 \pm 18,5$ mm (Median = 11,1 mm) und in 2017/2018 bei $13,5 \pm 12,5$ mm (Median = 13,7 mm). Die Infiltration der Winterhalbjahre 2018/2019 und 2017/2018 liegt damit über und die Infiltration des Winterhalbjahres 2016/2017 unter dem Winter-Gesamtmittel von $12,3 \pm 15,2$ mm (Median = 10,8 mm). Im Gegensatz dazu weichen die Infiltrations-Werte für die beiden Sommerhalbjahre stark voneinander ab: Während 2017 mit $1,4 \pm 18,7$ mm (Median = 0,6 mm) noch eine leicht positive Wasserbilanz beobachtet werden kann, liegt im Sommerhalbjahr 2018 mit einer Infiltration von $-24,7 \pm 16,9$ mm (Median = -21,6 mm) ein starkes Wasserdefizit vor. Damit liegen beide Infiltrations-Werte ca. 26 mm auseinander. Das Infiltrationsmittel der Sommerhalbjahre liegt bei $-11,7 \pm 22,0$ mm (Median = -12,6 mm), was ein deutliches Wasserdefizit und (rein rechnerisch) eine um ca. 24 mm höhere Infiltration in den Wintermonaten anzeigt.

4.3.2.3 Das Auftreten starker Infiltrationsevents und die aufgezeichneten Tropfratenvariationen

Um alle Logger einheitlich zu behandeln, wurden auch für die Tropfrate sämtliche Werte im Zeitraum von 24 h nach den Höhlenbegehungen eliminiert. Die Datenreihe an TS 1 startet damit am 13.03.2016 und die Messreihen an TS 4 und 5 am 12.03.2016. Die Messreihe an TS 2 startet am 21.01.2017. TS 3 war wie bereits erwähnt lange Zeit inaktiv, wobei zur Überwachung bereits kurz nach der Entnahme von Stal-KTH-2 ein loser Tropfratenlogger auf dem Tropfstein-Stumpf positioniert wurde. Zwischen der 12. und 13. Höhlenbegehung konnte eine Tropfrate registriert werden, weshalb die Tropfratenmessung ab der 13. Höhlenbegehung (09.02.2018) offiziell gestartet wurde.

Die Messreihen an TS 1, 3, 4 und 5 reichen bis zum 17.05.2019. Der Tropfratenlogger an TS 1 zeichnete zwischen der 17. (Oktober 2018) und 18. Höhlenbegehung (Dezember 2018) keine Daten auf, weshalb hier eine längere Datenpause existiert. Da im Rahmen der 18. Höhlenbegehung die Funktionsfähigkeit des Loggers an TS 1 in Frage gestellt wurde, wurde der Tropfratenlogger von TS 2 an TS 1 positioniert. Daher sind die Tropfratendaten an TS 2 nur bis Dezember 2018 vorhanden. An allen Datenlücken an TS 1 und 2 waren die Tropfratenlogger außerdem plötzlich inaktiv und konnten erst nach einem

Neustart wieder Daten aufzeichnen. An TS 4 sind ebenfalls vermehrt Datenlücken zu beobachten, obwohl die Tropfstelle zu dieser Zeit hydrologisch aktiv und der Tropfratenlogger funktionsfähig war. Daraus resultieren vor allem die Datenlücken in den Wintermonaten 2016/2017 und 2018/2019. Zusätzlich dazu war der Logger zu Beginn der Monitoring-Phase längere Zeit inaktiv.

In Abbildung 4.10 sind die Tropfratendaten dargestellt. Die Infiltrationshöhe soll dazu dienen, den Zeitpunkt einer hydrologischen Reaktion der Tropfstellen mit dem Auftreten von Infiltrationsereignissen abzugleichen. Die rot markierten Bereiche (Rot 1-13) zeigen auffällig hohe Infiltrationsereignisse bzw. Gruppierungen mehrerer Infiltrationsereignisse, die einen Einfluss auf die jeweiligen Tropfraten hatten. Ein Gesamtüberblick zeigt, dass, während bei der Infiltrationsstärke zwischen Winter- und Sommerhalbjahr unterschieden werden kann, man hinsichtlich des Verhaltens der Tropfrate vor allem zwischen dem ersten (Januar-Juni) und zweiten Halbjahr (Juli-Dezember) differenzieren muss. An allen Tropfstellen sind mit Ausnahme von TS 5 die Tropfraten in den jeweils ersten Halbjahren höher und zeigen eine stärkere Variabilität. Im Verlauf des zweiten Halbjahres nehmen die Tropfraten in der Regel ab bzw. es werden weniger und kleinere Tropfraten-Peaks registriert. Im Falle von TS 5 können die höchsten Peaks zwar ebenfalls im ersten Halbjahr beobachtet werden, jedoch wurden hier weitere Peaks auch in den zweiten Halbjahren registriert.

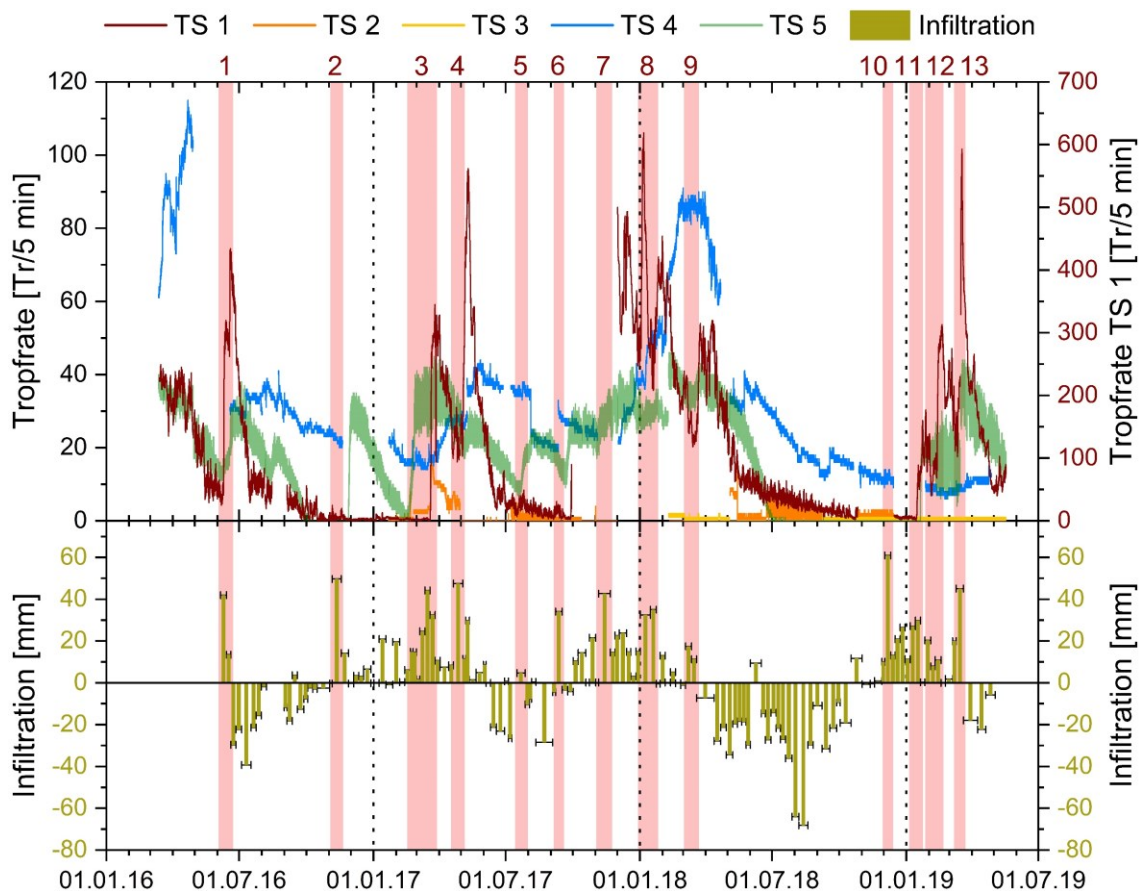


Abbildung 4.10: Tropfratenvariationen an TS 1-5. Die Datenkurve von TS 5 wurde 50 % transparent dargestellt. Die Tropfraten sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.11 sind die Kenngrößen der Tropfraten zusammengefasst. Sowohl in Abbildung 4.10 als auch in Tabelle 4.11 sind die Tropfraten in der ursprünglichen Mess-Einheit [Tropfen/5 min] (Abkürzung: [Tr/5]) angegeben. Der Grund dafür ist einerseits der vereinfachte Umgang mit absoluten Zahlen. Andererseits wären bei einem kürzeren Messintervall häufig 0 Tropfen registriert worden, wodurch das Erkennen kleinerer Schwankungen nicht möglich gewesen wäre.

Tabelle 4.11: Übersicht über die Kenngrößen [Tr/5] der Tropfraten an TS 1-5 in der ZooH und KTH, welche in Abbildung 4.10 graphisch dargestellt sind (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	0,0	113	124	55	619	291.084
TS 2	0,0	1,3	2,5	0,0	16,0	166.624
TS 3	0,0	0,6	0,5	1,0	2,0	131.214
TS 4	6,0	32,4	22,4	27,0	115	261.017
TS 5	0,0	18,0	12,7	19,0	47,0	328.802

Tropfstelle 1 weist mit großem Abstand die höchsten Tropfraten auf und zeigt die größten Variationen. Das Tropfraten-Minimum liegt bei 0,0 Tr/5 und das Maximum bei 619 Tr/5. Der Maximalwert und alle weiteren deutlich erhöhten Tropfraten werden über den Monitoring-Zeitraum überwiegend in Form von fünf schmalen Peaks erreicht. In Verbindung mit den gekennzeichneten Infiltrationsevents weist die Tropfrate an TS 1 vor allem im ersten Halbjahr häufig eine schnelle und gerade an den fünf Peaks eine extrem starke Reaktion auf, gerade wenn zuvor stark verringerte Tropfraten auftreten. Zwischen den fünf besonders auffälligen Peaks zeigt TS 1 deutlich geringere Tropfraten, weshalb die mittlere Tropfrate mit 113 ± 124 Tr/5 (Median = 55,0 Tr/5) vergleichsweise gering ausfällt. Zwar wird in diesen Zeiträumen, welche vor allem in der zweiten Jahreshälfte auftreten, der Minimalwert von 0,0 Tr/5 über eine längere Zeitdauer (> 2-3 h) meist nur selten registriert, jedoch ist die Wassermenge im Februar 2017 beispielsweise zu gering, um eine Bestimmung der physikochemischen Parameter durchzuführen. Auffällig in diesen Zeiträumen einer geringeren Tropfrate in den zweiten Jahreshälften ist außerdem, dass stärkere Infiltrationsereignisse, wie beispielsweise das zweitstärkste Infiltrationsereignis im November 2016 (Rot 2), keine oder nur geringfügige Reaktionen der Tropfrate verursachen.

Tropfstelle 2 zeigt die zweitkleinste Tropfrate mit maximal 16,0 Tr/5 und minimal 0,0 Tr/5. Höhere Tropfraten (> 5,0-10,0 Tr/5) werden an dieser Tropfstelle in Form von zwei kürzeren Peaks registriert, welche beide innerhalb der ersten Jahreshälfte auftreten. Im Rahmen des Auftretens des ersten Peaks ist eine Reaktion der Tropfrate an TS 2 zeitgleich zu der Tropfrate an TS 1 zu beobachten. Im übrigen Monitoring-Zeitraum und gerade in der zweiten Jahreshälfte weist TS 2 meist Tropfraten < 5,0 Tr/5 und keine eindeutigen Reaktionen hinsichtlich aufgetretener Infiltrationsereignisse auf, weshalb auch die mittlere Tropfrate mit $1,3 \pm 2,5$ Tr/5 (Median = 0,0 Tr/5) sehr gering ausfällt. Im Oktober 2017,

Februar 2018, Mai 2018, Dezember 2018 und März 2019 war die Tropfrate hier hoch genug, um ausreichend Wasser für die physikochemischen Parametermessungen zu sammeln.

Tropfstelle 3 zeigt die kleinste Tropfrate mit maximal 2,0 Tr/5 und einem Minimum von 0,0 Tr/5. Das Maximum von 2,0 Tr/5 wird konstant nur über eine vergleichsweise kurze Zeitspanne ganz zu Beginn der Datenreihe erreicht. Im übrigen Monitoring-Zeitraum zeigt TS 3 Tropfraten von 0,0 oder 1,0 Tr/5, weshalb der Mittelwert bei $0,6 \text{ Tr/5} \pm 0,5$ (Median = 1,0 Tr/5) liegt. Eine Reaktion infolge einer erhöhten Infiltration kann über den gesamten Monitoring-Zeitraum nicht eindeutig festgestellt werden.

Tropfstelle 4 weist die zweithöchste Tropfrate nach TS 1 auf. Das Maximum beläuft sich auf 115 Tr/5. Der Maximalwert und weitere überdurchschnittlich hohe Tropfraten werden hier in Form von zwei Peaks in der ersten Jahreshälfte von 2016 und 2018 erreicht. Dabei kann an TS 4 häufig eine Reaktion der Tropfrate auf eine verstärkte Infiltration beobachtet werden. Diese Reaktion fällt mit Ausnahme der beiden Peaks meist jedoch gering und die Zunahme der Tropfrate eher kontinuierlich und gleichmäßig aus, weshalb die Tropfrate zwischen den beiden Peaks recht gleichmäßig verläuft. Im zweiten Halbjahr ist in der Regel jeweils ein Rückgang der Tropfrate zu beobachten, wobei dieser Rückgang im Jahr 2018 auffällig stark ausfällt. Der Mittelwert liegt bei $32,4 \pm 22,4 \text{ Tr/5}$ (Median = 27,0 Tr/5). Das Minimum liegt bei 6,0 Tr/5. TS 4 ist damit die einzige Tropfstelle, an der über die gesamte Monitoring-Dauer nicht das absolute Minimum von 0,0 Tr/5 erreicht wurde.

Tropfstelle 5 zeigt eine maximale Tropfrate von 47,0 Tr/5. Erhöhte Tropfraten werden überwiegend im Rahmen von etwa sechs Peaks erreicht, welche jeweils in der ersten Jahreshälfte auftreten. Dabei kann auch an TS 5 häufig eine Reaktion auf auftretende Infiltrationsereignisse beobachtet werden, jedoch meist mit einem größeren zeitlichen Verzug. Die Reaktion der Tropfrate kann dabei sowohl abrupt und scharf als auch gemäßigt und gleichmäßig beschrieben werden, wobei gerade bei zuvor geringer Tropfrate die Reaktion stärker ausfällt. Mit einem Tropfraten-Minimum von 0 Tr/5, welches vor allem jeweils in der zweiten Jahreshälfte registriert wird, wurde auch an dieser Tropfstelle das absolute Minimum erreicht. Dabei fiel die Tropfstelle gerade in der zweiten Jahreshälfte von 2018 über lange Zeit trocken. Die mittlere Tropfrate über die gesamte Monitoring-Dauer liegt bei $18 \pm 12,7 \text{ Tr/5}$ (Median = 19 Tr/5).

4.3.2.4 Kategorisierung der Tropfstellen

In Abbildung 4.11 ist das von SMART & FRIEDERICH (1987) erstellte und von BAKER ET AL. (1997) modifizierte Raster für die Kategorisierung der Tropfstellen dargestellt. Als Grundlage der Kategorisierung dienten die in Abbildung 4.10 dargestellten bereinigten Tropfraten. Für alle Tropfstellen wurden die Kenngrößen maximaler Durchfluss (max. DF) und relative Standardabweichung (RSD) insgesamt (eckiger Datenpunkt) und für die Tropfstellen 1, 4 und 5 zusätzlich auch für die Jahre 2017 (dreieckiger Datenpunkt) und 2018 (runder Datenpunkt) berechnet.

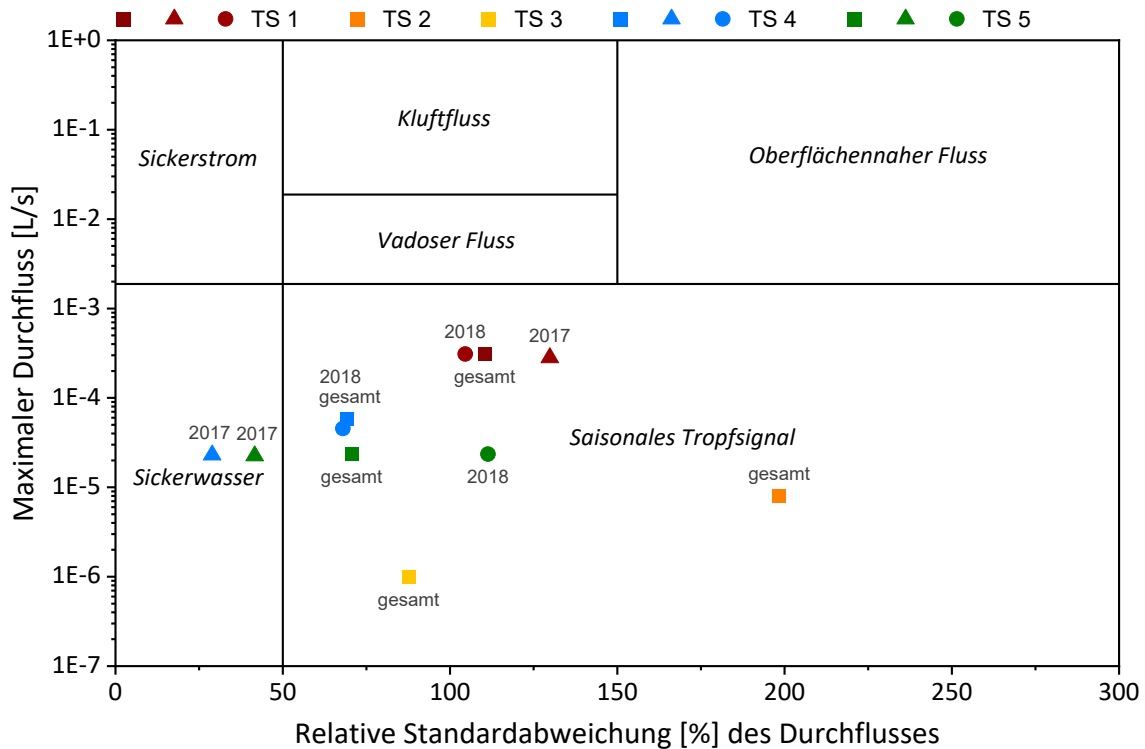


Abbildung 4.11: Charakterisierung der Tropfstellen nach dem Raster von SMART & FRIEDERICH (1987) und BAKER ET AL. (1997) (entnommen aus RIECHELMANN ET AL., 2017; leicht abgeändert). Die Durchflussdaten sind ebenfalls auf dem Server des AGW/KIT zu finden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

TS 1 zeigt mit $31,0 \cdot 10^{-5}$ L/s den größten max. DF. Anschließend folgen TS 4 und TS 5 mit $5,8 \cdot 10^{-5}$ und $2,4 \cdot 10^{-5}$ L/s. TS 2 und TS 3 zeigen mit $0,8 \cdot 10^{-5}$ und $0,1 \cdot 10^{-5}$ L/s nochmals deutlich geringere max. DF-Werte. Der Durchfluss an TS 2 zeigt mit 198 % die höchste RSD. Anschließend folgen TS 1 mit 110 % und TS 3 mit 87,6 %. TS 4 und 5 zeigen mit 69,3 und 70,6 % die geringsten RSD. Der Gesamt-Datenpunkt von TS 1 ist in Abbildung 4.11 somit im oberen, die Gesamt-Datenpunkte von TS 2, 4 und 5 im mittleren und der Datenpunkt von TS 3 im unteren Bereich des Feldes der „saisonalen Tropfrate“ eingeordnet.

Alle drei Werte des max. DF für TS 1 liegen etwa auf einer Linie, da der max. gesamt DF im Jahr 2018 erreicht wird und der Wert in 2017 mit $28,1 \cdot 10^{-5}$ L/s nur leicht darunter liegt; bei RSD von 130 (2017) und 105 % (2018). Für TS 4 stimmen die Kennwerte für das Jahr 2018 sehr gut mit den Gesamtwerten überein: Der max. DF-Wert liegt hier mit $4,6 \cdot 10^{-5}$ L/s nur knapp darunter und die RSD ist mit 68 % nahezu identisch. Die Kennwerte in 2017 weichen hingegen deutlich ab, da der max. DF mit $2,3 \cdot 10^{-5}$ L/s sehr viel geringer ausfällt und die RSD bei nur 28,9 % liegt. TS 4 wird daher für das Jahr 2017 in die Kategorie „Sickerwasser“ eingestuft. Die drei Datenpunkte von TS 5 zeigen für die max. DF-Werte ähnliche Werte an, da im Jahr 2018 der max. DF erreicht wird und der Wert für 2017 mit $2,3 \cdot 10^{-5}$ L/s nur leicht darunter liegt. Die Werte der RSD weichen mit 41,6 (2017) und 111 % (2018) hingegen deutlich von dem Gesamtwert ab. Die geringe RSD ist daher auch hier der Grund, warum das Jahr 2017 auch an TS 5 in die Kategorie „Sickerwasser“ einsortiert wird.

4.3.3 Variationen der physikochemischen Parameter und der Alkalinität

4.3.3.1 Gesamtübersicht

In Abbildung 4.12 sind die Messwerte der physikochemischen Parameter und die HCO_3^- -Konzentration an TS 1, 2, 4 und 5 dargestellt. Außerdem wurden die Tropfraten zum Messzeitpunkt berücksichtigt. Alle Messgrößen werden nochmals separat beschrieben; diese Abbildung dient als Gesamtübersicht.

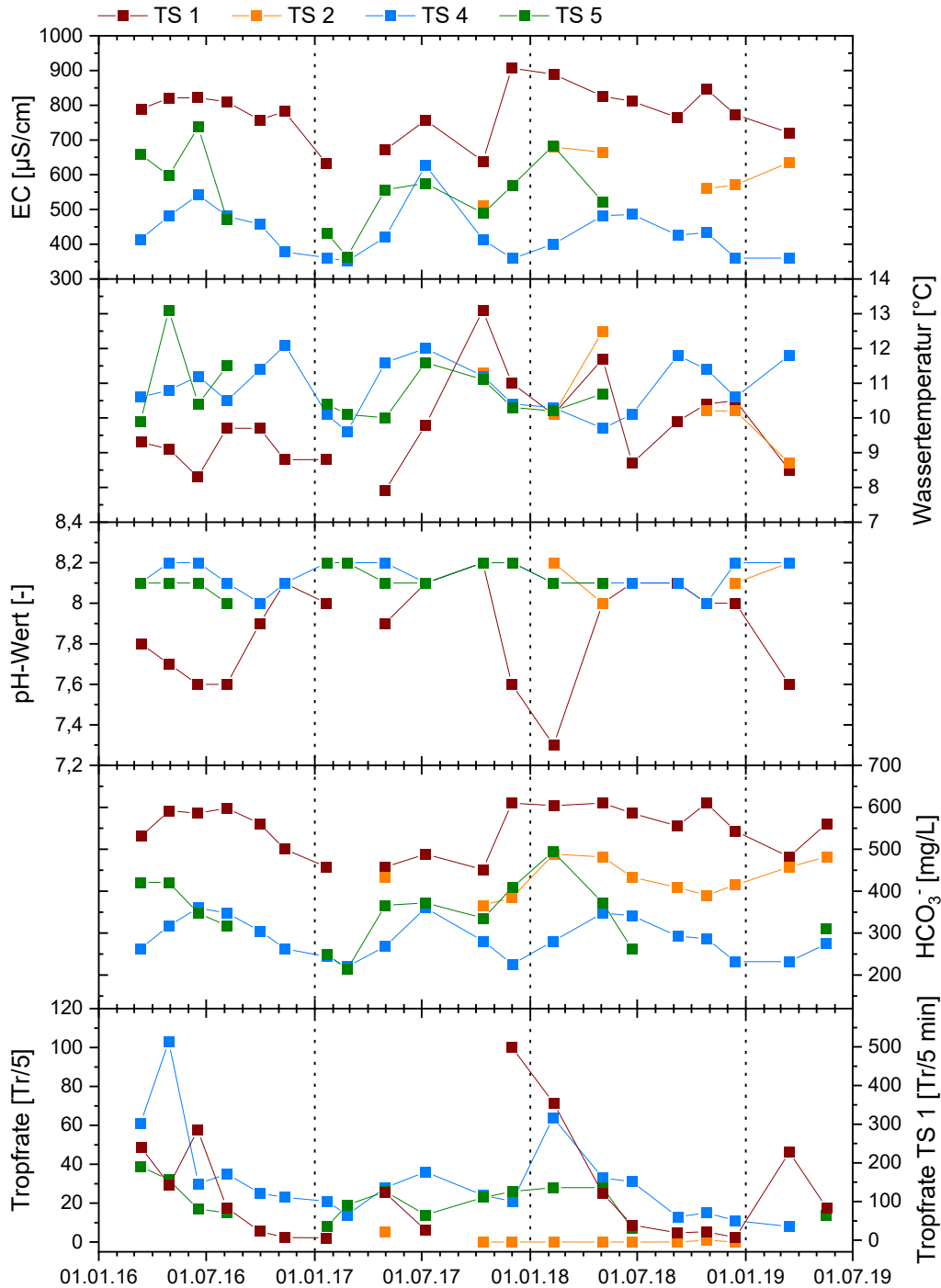


Abbildung 4.12: Messergebnisse der physikochemischen Parameter im Monitoring-Zeitraum (März 2016 bis Mai 2019). Die elektrische Leitfähigkeit wird mit „EC“ abgekürzt. Die Messergebnisse können in Anhang 1.5 (TS 1), Anhang 1.6 (TS 2), Anhang 1.7 (TS 4) und Anhang 1.8 (TS 5) (Anhang 1) eingesehen werden (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (+ Wassertemperatur) wird im Vergleich zur pH-Wert-Messung etwas weniger und für die Bestimmung der Alkalinität nochmals weniger Wasservolumen benötigt, weshalb die Anzahl der Messwerte je nach Tropfstelle variiert.

4.3.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

In Abbildung 4.13 sind die Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit dargestellt.

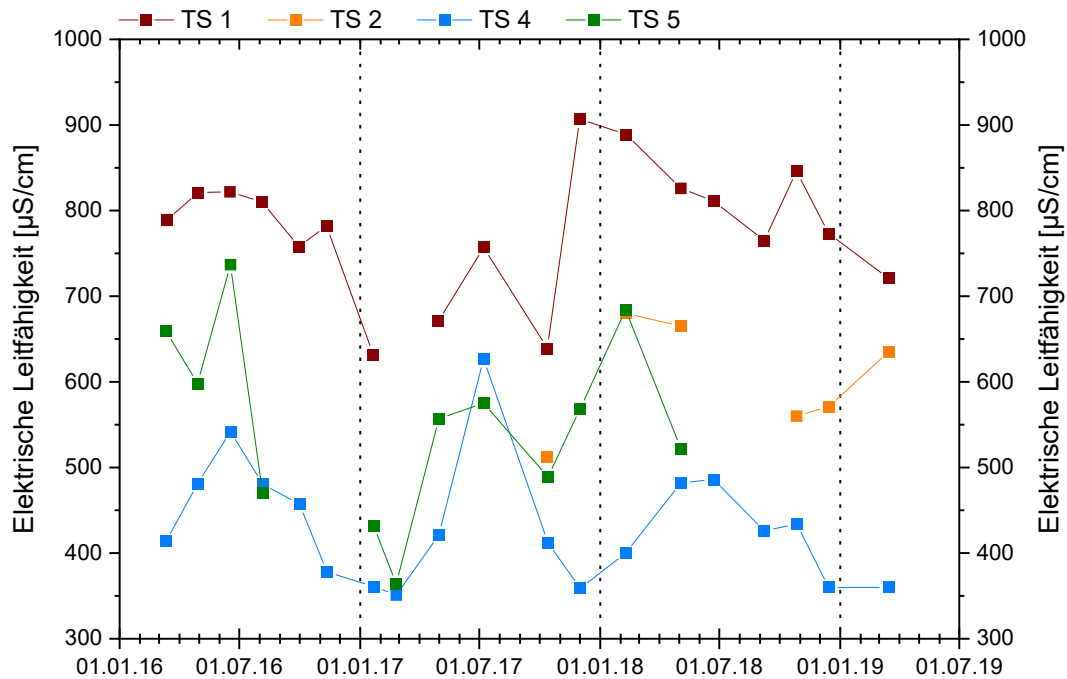


Abbildung 4.13: Daten der punktuell gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.12 sind die Kenngrößen der Leitfähigkeitsmessungen zusammengefasst.

Tabelle 4.12: Übersicht über die Kenngrößen [µS/cm] der in Abbildung 4.13 dargestellten elektrischen Leitfähigkeitswerte (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	632	779	76,0	786	907	18
TS 2	512	604	66,3	603	680	6
TS 4	351	433	72,0	421	627	19
TS 5	364	555	108	563	737	12

Die **elektrische Leitfähigkeit an TS 1** weist mit einem Minimum von 632 (Januar 2017) und einem Maximum von 907 µS/cm (November 2017) die höchsten Extremwerte auf. Der Durchschnitt liegt bei 779 ± 76 µS/cm (Median = 786 µS/cm). Eine Tendenz ist nicht festzustellen, da Sommer- (782 µS/cm) und Winterhalbjahr (775 µS/cm) ähnliche Messwerte aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt eine Korrelation mit der HCO_3^- -Konzentration von $r_p = 0,90$ ($p < 0,001$, $n = 18$, $r_{sp} = 0,93$).

Die **elektrische Leitfähigkeit an TS 2** zeigt mit $604 \pm 66,3$ µS/cm (Median = 603 µS/cm) den zweithöchsten Mittelwert an. Das Minimum (512 µS/cm) wird im Oktober 2017 und das Maximum

(680 $\mu\text{S}/\text{cm}$) im Februar 2018 erreicht, ein eindeutiges Verhaltensmuster ist nicht zu erkennen. Zwar weist das Sommerhalbjahr (665 $\mu\text{S}/\text{cm}$) gegenüber dem Winterhalbjahr (591 $\mu\text{S}/\text{cm}$) erhöhte Werte auf, diese bestehen jedoch nur aus einem Messwert. Ein r_p von 0,99 ($p < 0,001$, $n = 6$, $r_{sp} = 1$) deutet eine Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der HCO_3^- -Konzentration an.

Die **elektrische Leitfähigkeit an TS 4** besitzt mit einem Minimalwert von 351 (Februar 2017) und einem Maximalwert von 627 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Juli 2017) die kleinsten Extremwerte. Die geringe elektrische Leitfähigkeit spiegelt sich auch in dem kleinsten Mittelwert (433 ± 72 $\mu\text{S}/\text{cm}$; Median = 421 $\mu\text{S}/\text{cm}$) wider. Die Werte zeigen dabei eine eindeutige Tendenz mit höheren Werten in den Sommer- (489 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und geringeren Werten in den Wintermonaten (383 $\mu\text{S}/\text{cm}$) an. Die elektrische Leitfähigkeit und die HCO_3^- -Konzentration korrelieren mit einem r_p von 0,92 ($p < 0,001$, $n = 19$, $r_{sp} = 0,97$).

Die **elektrische Leitfähigkeit an TS 5** weist einen Minimalwert von 364 (Februar 2017) und einen Maximalwert von 737 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Juni 2016) auf; mit dem dritthöchsten Mittelwert von 555 ± 108 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Median = 563 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Ein Trend ist nicht eindeutig zu erkennen, obwohl die Sommermonate (577 $\mu\text{S}/\text{cm}$) erhöhte Werte gegenüber den Wintermonaten (532 $\mu\text{S}/\text{cm}$) anzeigen. Die elektrische Leitfähigkeit und die HCO_3^- -Konzentration korrelieren mit einem $r_p = 0,79$ ($p < 0,01$, $n = 12$, $r_{sp} = 0,78$).

4.3.3.3 Wassertemperatur

In Abbildung 4.14 sind die Messwerte der Wassertemperatur dargestellt. Zusätzlich wurden die beiden Höhlentemperaturen sowie die Oberflächentemperatur (KTH) berücksichtigt.

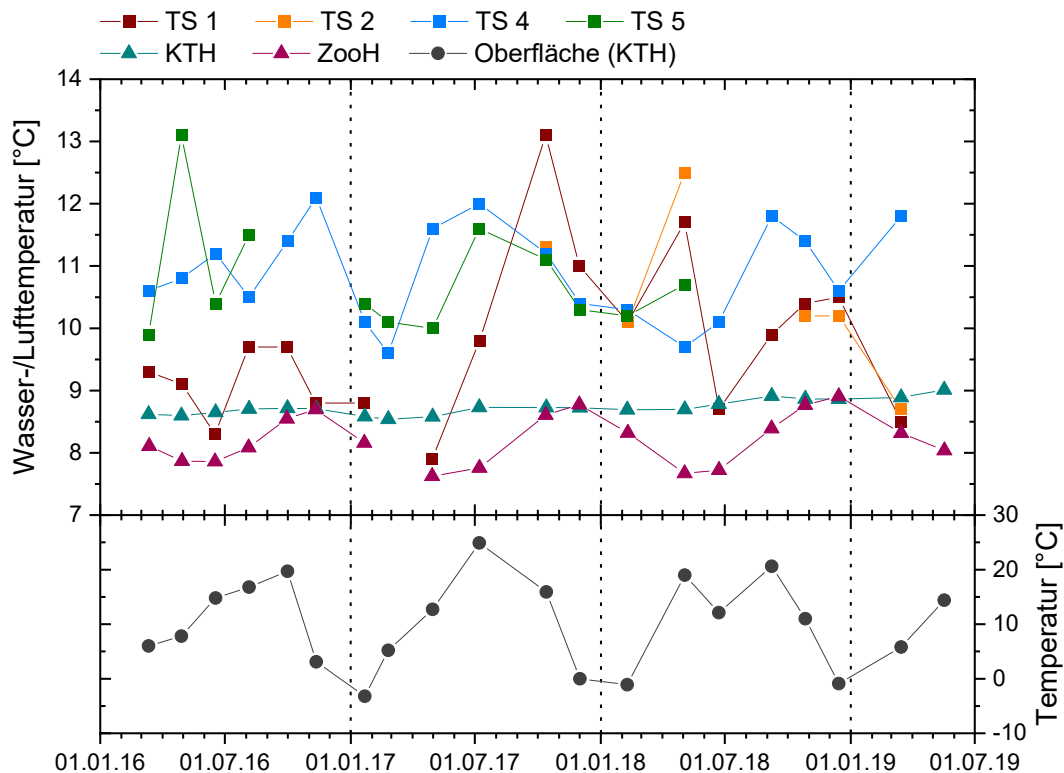


Abbildung 4.14: Daten der punktuell gemessenen Wassertemperatur (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.13 sind die Kenngrößen der Daten der Wassertemperatur, der Höhlen- und der Oberflächentemperaturen zusammengefasst. Die Mittelwerte der Außentemperaturen weichen hier aufgrund der unterschiedlichen Tageszeiten der Höhlenbegehungen stärker ($> 0,3 \text{ °C}$) voneinander ab.

Tabelle 4.13: Übersicht über die Kenndaten [$^{\circ}\text{C}$] der in Abbildung 4.14 dargestellten Wassertemperaturwerte (berechnet mit Origin Pro).

Messposition	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	7,9	9,74	1,3	9,7	13,1	18
TS 2	8,7	10,5	1,3	10,2	12,5	6
TS 4	9,6	10,9	0,8	10,8	12,1	19
TS 5	9,9	10,8	0,9	10,4	13,1	12
ZooH	-	8,2	0,4	-	-	20
KTH	-	8,7	0,1	-	-	20
Oberfläche ZooH	-	10,2	8,2	-	-	20
Oberfläche KTH	-	10,8	8,6	-	-	20

Die **Wassertemperatur an TS 1** weist einen Minimalwert von 7,9 (April 2017) und einen Maximalwert von 13,1 $^{\circ}\text{C}$ (Oktober 2017) auf. Der Mittelwert beläuft sich auf $9,7 \pm 1,3 \text{ °C}$ (Median = 9,7 $^{\circ}\text{C}$) und liegt somit 1,5 $^{\circ}\text{C}$ über der Höhlentemperatur ($8,2 \pm 0,4 \text{ °C}$) und 0,5 $^{\circ}\text{C}$ unter der Oberflächentemperatur ($10,2 \pm 8,18 \text{ °C}$). Die Tropfwassertemperatur liegt in den Sommermonaten fast immer unter und in den Wintermonaten fast immer über den äußeren Temperaturbedingungen. Die Wassertemperatur korreliert mit einem $r_p = 0,83$ ($p < 0,05$, $n = 6$, $r_{sp} = 0,93$) mit der Wassertemperatur an TS 2.

Die **Wassertemperatur an TS 2** besitzt ein Minimum von 8,7 (März 2019) und ein Maximum von 12,1 $^{\circ}\text{C}$ (Mai 2018). Der Mittelwert von $10,5 \pm 1,3 \text{ °C}$ (Median = 10,2 $^{\circ}\text{C}$) entspricht dem zweitgeringsten Durchschnitt aller vier Tropfstellen. Der Mittelwert der Wassertemperatur liegt damit 2,3 $^{\circ}\text{C}$ über der Höhlentemperatur und 0,3 $^{\circ}\text{C}$ über der Oberflächentemperatur. Im Vergleich mit der Oberflächentemperatur liegt die Wassertemperatur dreimal darunter und dreimal darüber.

Die **Wassertemperatur an TS 4** zeigt ein Minimum von 9,6 (Februar 2017) und ein Maximum von 12,1 $^{\circ}\text{C}$ (November 2016). Der Mittelwert liegt bei $10,9 \pm 0,8 \text{ °C}$ (Median = 10,8 $^{\circ}\text{C}$). Der Unterschied zwischen Wassertemperatur und Höhlentemperatur ($8,7 \pm 0,1 \text{ °C}$) beträgt 2,2 und zwischen Wassertemperatur und Oberflächentemperatur ($10,8 \pm 8,6 \text{ °C}$) 0,1 $^{\circ}\text{C}$. Ein Vergleich mit der Außentemperatur zeigt, dass die Wassertemperatur in den Sommermonaten fast immer darunter und in den Wintermonaten fast immer darüber liegt. Es existiert ein Zusammenhang zwischen den elektrischen Leitfähigkeitswerten und der Oberflächentemperatur von $r_p = 0,76$ ($p < 0,001$, $n = 19$, $r_{sp} = 0,75$).

Die **Wassertemperatur an TS 5** besitzt einen Minimalwert von 9,9 (März 2016) und einen Maximalwert von 13,1 $^{\circ}\text{C}$ (April 2016); bei einem Mittelwert von $10,8 \pm 0,9 \text{ °C}$ (Median = 10,4 $^{\circ}\text{C}$). Der Temperaturunterschied zwischen Tropfwasser und Höhlentemperatur liegt bei 2,1 $^{\circ}\text{C}$. Tropfwasser-

und Oberflächentemperatur sind identisch. Die Wassertemperatur liegt über den gesamten Monitoring-Zeitraum über der Höhlentemperatur und in den Sommermonaten fast immer unter und in den Wintermonaten fast immer über der Oberflächentemperatur.

Über den gesamten Monitoring-Zeitraum liegt die Wassertemperatur an allen vier Tropfstellen über der Temperatur der Höhlenluft.

4.3.3.4 pH-Wert

In Abbildung 4.15 sind die gemessenen pH-Werte dargestellt.

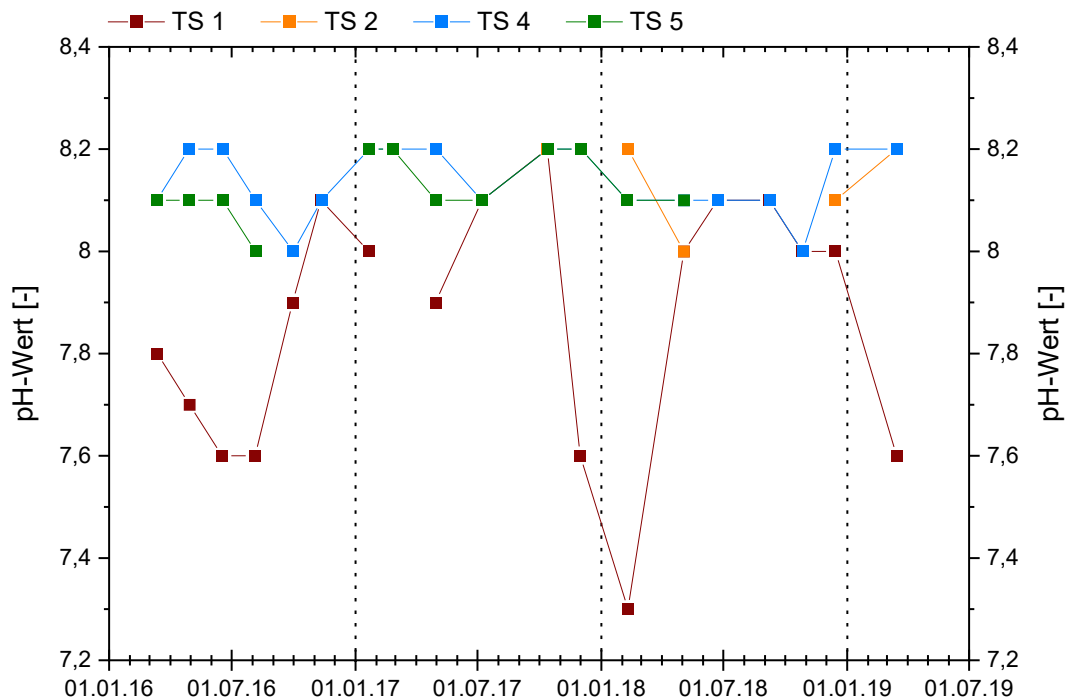


Abbildung 4.15: Daten des punktuell gemessenen pH-Wertes (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.14 sind die Kenngrößen der pH-Messungen zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Übersicht über die Kenndaten [-] der in Abbildung 4.15 dargestellten pH-Werte (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	7,3	7,9	0,3	8,0	8,2	18
TS 2	8,0	8,1	0,1	8,2	8,2	5
TS 4	8,0	8,1	0,1	8,1	8,2	19
TS 5	8,0	8,1	0,1	8,1	8,2	12

Der **pH-Wert an TS 1** zeigt mit einem Minimalwert von 7,3 (Februar 2018) und einem Maximalwert von 8,2 (Oktober 2017) die stärkste Variation, bei einem Mittelwert von $7,9 \pm 0,3$ (Median = 8,0). Ein eindeutiges Verhaltensmuster ist nicht zu erkennen. Das Sommer- (7,9) zeigt gegenüber dem Winterhalbjahr (7,8) leicht erhöhte Werte an. Zwischen dem pH-Wert und der Tropfrate wird eine negative Korrelation von $r_p = -0,80$ ($p < 0,001$, $n = 18$, $r_{sp} = -0,78$) berechnet.

Der **pH-Wert an TS 2** weist ein Minimum von 8 (Mai 2018) und ein Maximum von 8,2 (Oktober 2017, Februar 2018, März 2019) auf. Der Mittelwert liegt bei $8,1 \pm 0,1$ (Median = 8,2). Das Mittel für das Winterhalbjahr beläuft sich auf 8,2 und das Mittel (1 Messwert) für das Sommerhalbjahr auf 8.

Der **pH-Wert an TS 4** zeigt einen Minimalwert von 8 (September 2016, Oktober 2018) und einen Maximalwert von 8,2 an, wobei das Maximum neunmal gemessen wurde. Der Mittelwert liegt bei $8,1 \pm 0,1$ (Median = 8,1). Der pH-Wert über die Wintermonate ist mit 8,2 gegenüber dem Wert des Winterhalbjahres (8,1) nur leicht erhöht.

Der **pH-Wert an TS 5** weist eine Wertespanne zwischen 8 (August 2016) und 8,2 (Januar, Februar 2017; Oktober, Dezember 2017) auf. Der Mittelwert beläuft sich auf $8,1 \pm 0,1$ (Median = 8,1). Der pH-Wert der Wintermonate (8,2) liegt leicht über dem pH-Wert der Sommermonate (8,1).

4.3.3.5 Alkalinität bzw. HCO_3^- -Konzentration

In Abbildung 4.16 sind die HCO_3^- -Konzentrationen dargestellt.

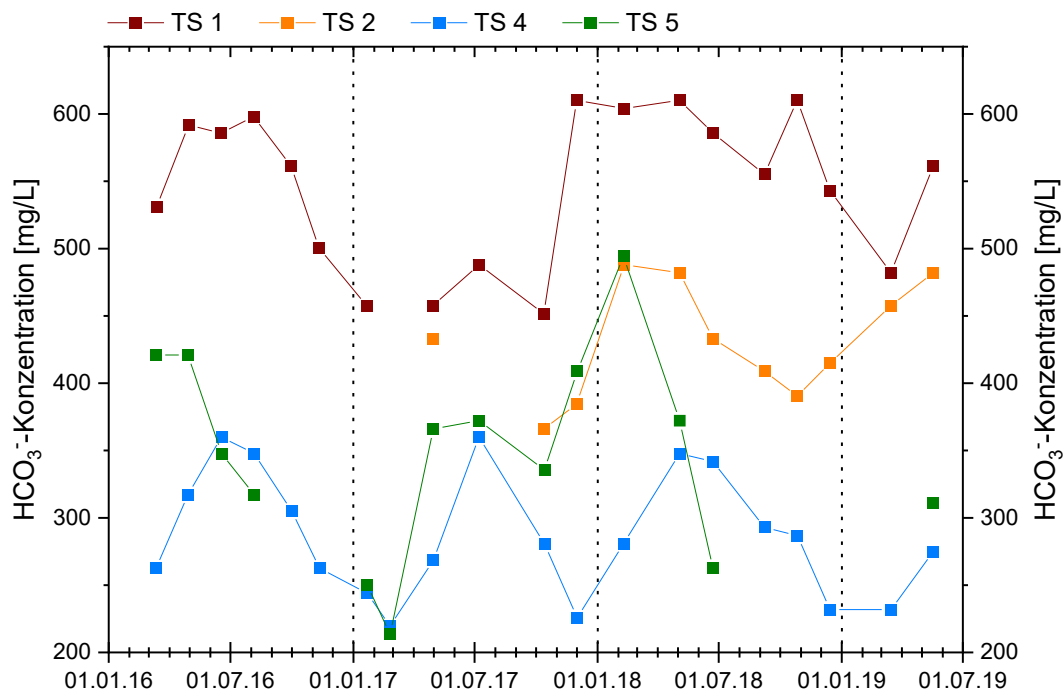


Abbildung 4.16: Daten der punktuell berechneten HCO_3^- -Konzentration (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.15 sind die Kenngrößen der berechneten HCO_3^- -Konzentrationen zusammengefasst.

Tabelle 4.15: Übersicht über die Kenndaten [mg/L] der in Abbildung 4.15 dargestellten HCO_3^- -Konzentrationen (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	452	547	57,0	561	610	19
TS 2	366	431	42,4	433	488	11
TS 4	220	287	46,1	281	360	20
TS 5	214	350	75,8	357	494	14

Die **HCO₃⁻-Konzentration an TS 1** zeigt bei einem Mittelwert von 547±57,0 (Median = 561 mg/L) und einem Wertebereich zwischen minimal 452 (Oktober 2017) und maximal 610 mg/L (November 2017, Mai und Oktober 2018) über den gesamten Monitoring-Zeitraum die höchsten Werte an. Ein eindeutiges Verhaltensmuster der Messwerte wird nicht festgestellt. In den Wintermonaten liegt die HCO₃⁻-Konzentration bei 532 und in den Sommermonaten bei 560 mg/L.

Die **HCO₃⁻-Konzentration an TS 2** weist ein Minimum von 366 (Oktober 2017) und ein Maximum von 488 mg/L (Februar 2018) auf. Der Mittelwert beläuft sich auf 431±42,4 mg/L (Median = 433 mg/L). Im Winterhalbjahr liegen die HCO₃⁻-Konzentrationen durchschnittlich bei 417 und im Sommerhalbjahr im Mittel bei 448 mg/L.

Die **HCO₃⁻-Konzentration an TS 4** zeigt einen Minimalwert von 220 (Februar 2017) und einen Maximalwert von 360 mg/L (Juni 2016, Juli 2017). Der Mittelwert liegt bei 287±46,1 mg/L (Median = 281 mg/L). Die HCO₃⁻-Konzentration weist eine deutliche Tendenz mit höheren Werten im Sommer (322 mg/L) und geringeren Werten im Winter (253 mg/L) auf, bei einer Korrelation zwischen der HCO₃⁻-Konzentration und der Oberflächentemperatur von $r_p = 0,73$ ($p < 0,001$, $n = 20$, $r_{sp} = 0,75$).

Die **HCO₃⁻-Konzentration an TS 5** besitzt einen Wertebereich zwischen 494 (Februar 2017) und 214 mg/L (Februar 2018), bei einem Mittelwert von 350±75,8 mg/L (Median = 357 mg/L). Die HCO₃⁻-Konzentrationen des Winter- (354 mg/L) und Sommerhalbjahres (346 mg/L) sind nahezu identisch. Die HCO₃⁻-Konzentration korreliert mit der Tropfrate mit einem r_p von 0,73 ($p < 0,01$, $n = 14$, $r_{sp} = 78$).

4.3.4 Variation der Haupt- und Spurenelemente in den Tropf- und Niederschlagswässern sowie die Mg/Ca-, Sr/Ca- und Ba/Ca- Verhältnisse der Tropfwässer

4.3.4.1 Gesamtübersicht und wichtige Vorabinformationen

Nachfolgend werden die Variationen der Haupt- und Spurenelemente in den Tropfwasserproben und die Verläufe der SE der Gruppe 1 (Mg, Sr und Ba) und Gruppe 2 (Na, K, Al, Fe, Zn und P) getrennt voneinander und für jede Tropfstelle separat beschrieben. Im Rahmen der Darstellung der Verläufe der SE der Gruppe 1 werden zusätzlich die Ca-Gehalte berücksichtigt. Weiterhin wird der Verlauf der Tropfrate der einzelnen Tropfstellen bei der Darstellung miteinbezogen. Hierfür wurden die Tropfratendaten an die zeitliche Auflösung der Tropfwasserproben angeglichen. Bereiche mit erhöhten Tropfraten sind in allen Abbildungen mit gelben Balken gekennzeichnet.

Die SE Mn, Ni, Cu und Y wiesen nur sehr geringe Werte und nur wenig Variation auf, weshalb diese nicht miteinbezogen werden. Des Weiteren wurden Tropfwasserproben mit einer zu schlechten Ionenbilanz (siehe Abschnitt 4.3.4.10) aus den Datensätzen entfernt. Im Falle des SE P lagen die Konzentrationen außerdem häufig unterhalb der Nachweisgrenze von 1,2 bis 3,0 µg/L. Die

Messergebnisse der Haupt- und Spurenelementanalyse sind in Anhang 1.9 (TS 1) bis Anhang 1.13 (TS 5) (Anhang 1) zu finden.

Ähnliche Verhaltensmuster der SE werden nachfolgend mithilfe von erhöhten Korrelationen ausgedrückt. Neben der Ca-Konzentration und den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 wird hier zusätzlich auch die Tropfrate in die Analyse miteinbezogen. Dabei wurde die Grenze je nach Probenanzahl für TS 1 auf $r_p = \pm 0,5$ ($n = 134$), für TS 2 auf $r_p = \pm 0,6$ ($n = 102$) und für TS 3-5 auf $r_p = \pm 0,7$ ($n = 26-65$) festgelegt. Im Anschluss an die Analyse der absoluten Elementkonzentrationen wird näher auf die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse eingegangen und das Auftreten von PCP bzw. PCP/ICD untersucht. Danach werden zwei Qualitätsbetrachtung durchgeführt und auf das SE-Input-Signal des Niederschlags eingegangen

4.3.4.2 Elementkonzentrationen von Ca und den SE der Gruppe 1 und 2 im Tropfwasser an TS 1

In Abbildung 4.17 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 1 dargestellt.

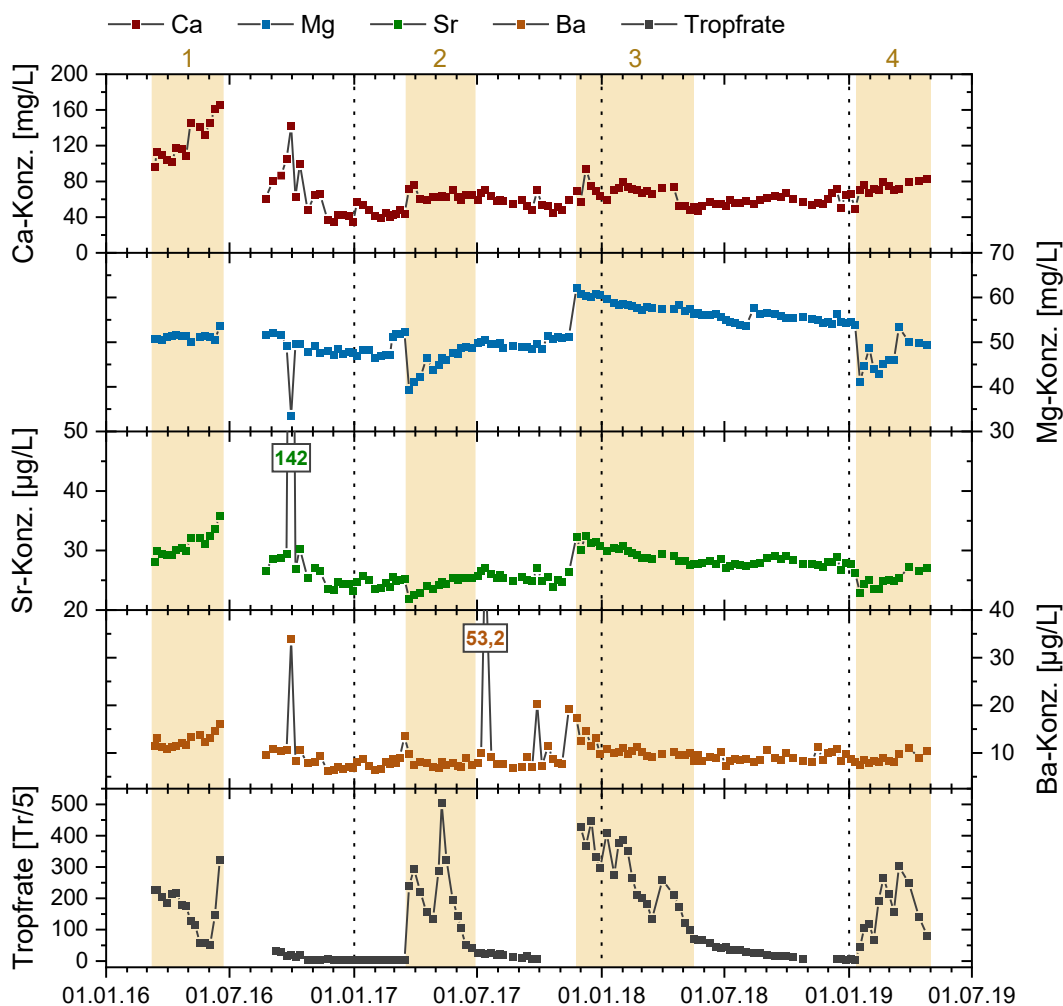


Abbildung 4.17: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.16 sind die Kenndaten der Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Konzentration an TS 1 aufgelistet.

Tabelle 4.16: Kenndaten der in Abbildung 4.17 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 1. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	34,6	68,5	24,9	62,7	165	134
Mg	33,5	51,6	4,96	51,1	62,2	134
Sr	21,9	28,0	10,2	27,1	142	134
Ba	6,31	10,0	4,92	8,98	53,2	134

Die mittlere **Ca-Konzentration** beträgt $68,5 \pm 24,9$ mg/L (Median = 62,7 mg/L). Das Minimum wird mit 34,6 mg/L im Dezember 2016 und das Maximum von 165 mg/L gleich zu Beginn im Juni 2016 erreicht. Im ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) treten erhöhten Ca-Gehalte auf. Zeitgleich und während der Tropfratenanstiege (Gelb 2-4) können vereinzelt Anstiege der Ca-Konzentrationen und/oder erhöhte Ca-Gehalte beobachtet werden. Zwischen den Zeiträumen treten bei langsameren Tropfraten in der Regel geringere Ca-Konzentrationen auf.

Der **Mg-Gehalt an TS 1** liegt im Mittel bei $51,6 \pm 4,96$ mg/L (Median = 51,1 mg/L). Der Minimalwert liegt bei 33,5 (September 2016) und der Maximalwert bei 62,2 mg/L (November 2017). Zeitgleich zum zweiten Tropfratenanstieg (Gelb 2) kann ein starker Abfall und zeitgleich zum dritten Tropfratenanstieg (Gelb 3) eine starke Zunahme mit einem anschließenden Wiederanstieg und Wiederabfall der Mg-Konzentration verzeichnet werden. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 4 werden überwiegend stärker verringerte Mg-Gehalte beobachtet.

Die mittlere **Sr-Konzentration an TS 1** liegt bei $28,0 \pm 10,2$ µg/L (Median = 27,1 µg/L); mit einer Wertespanne zwischen minimal 21,9 (März 2017) und maximal 142 µg/L (September 2016). Zeitgleich zum ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten werden erhöhte Sr-Gehalte beobachtet. Parallel zum zweiten Tropfratenanstieg (Gelb 2) wird ein starker Abfall und parallel zum dritten Tropfratenanstieg ein starker Anstieg der Sr-Konzentrationen mit einem anschließenden Wiederanstieg und Wiederabfall beobachtet. Über den letzten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 4) werden insgesamt geringere Sr-Konzentrationen registriert.

Der durchschnittliche **Ba-Gehalt an TS 1** beläuft sich auf $10,0 \pm 4,92$ µg/L (Median = 8,98 µg/L). Das Minimum beläuft sich auf 6,31 (November 2016) und das Maximum auf 53,2 µg/L (Juli 2017). Im Zeitraum erhöhter Tropfraten zu Beginn des Monitoring-Zeitraums (Gelb 1) treten insgesamt höhere Ba-Konzentrationen auf. Zeitgleich zum dritten Tropfratenanstieg (Gelb 3) kann ein vergleichsweise starker Anstieg der Ba-Gehalte beobachtet werden.

In Abbildung 4.18 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 an TS 1 graphisch dargestellt.

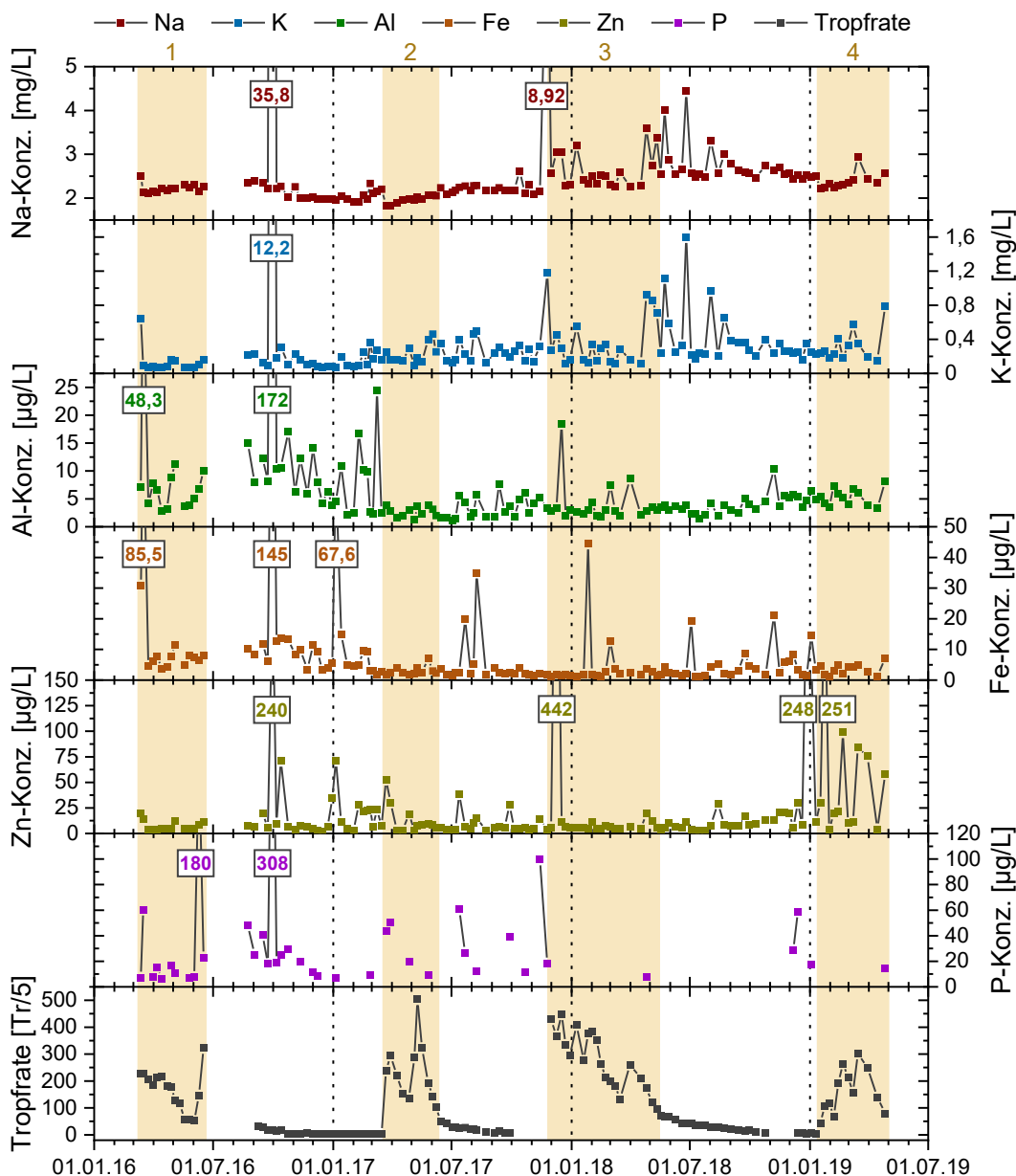


Abbildung 4.18: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.17 sind die Kenndaten der Na-, K-, Al-, Fe-, Zn- und P-Konzentrationen an TS 1 aufgelistet.

Tabelle 4.17: Kenndaten der in Abbildung 4.18 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 1. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Na	1,82	2,66	2,96	2,28	35,8	134
K	0,07	0,36	1,05	0,23	12,2	134
Al	1,13	6,70	15,3	3,92	172	134
Fe	1,12	7,57	16,1	3,49	145	134
Zn	2,29	22,9	54,6	7,23	442	134
P	6,60	35,8	54,3	18,8	308	40

Die **Na-Konzentration an TS 1** liegt im Mittel bei $2,66 \pm 2,96$ mg/L (Median = 2,28 mg/L) mit einer Wertespanne zwischen minimal 1,82 (März 2017) und maximal 35,8 mg/L (September 2016). Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen Gelb 2 und 4 kann ein leichter Abfall der Na-Gehalte beobachtet werden. Besonders nach dem Zeitraum Gelb 3 variieren die Na-Gehalte stärker.

Die mittlere **K-Konzentration an TS 1** liegt bei $0,36 \pm 1,05$ mg/L (Median = 0,23 mg/L). Der Minimalwert beläuft sich auf 0,07 (März 2016) und der Maximalwert auf 12,2 mg/L (September 2016). Die K-Gehalte variieren insgesamt etwas stärker und besonders stark nach dem dritten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 3).

Der Mittelwert der **Al-Konzentration an TS 1** liegt bei $6,70 \pm 15,3$ µg/L (Median = 3,92 µg/L). Das Minimum wird mit 1,13 (Juli 2017) und das Maximum mit 172 µg/L (September 2016) berechnet. Die Al-Gehalte variieren besonders stark im ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) sowie zwischen den Zeiträumen Gelb 1 und 2.

Die mittlere **Fe-Konzentration an TS 1** liegt bei $7,57 \pm 16,1$ µg/L (Median = 3,59 µg/L) bei einer Wertespanne zwischen minimal 1,12 (Juli 2018) und 145 µg/L (März 2017). Besonders zu Beginn der Monitoring-Periode treten stärker erhöhte Fe-Gehalte auf.

Der Mittelwert der **Zn-Gehalte an TS 1** liegt bei $22,9 \pm 54,6$ µg/L (Median = 7,23 µg/L). Der Minimalwert beläuft sich auf 2,29 (Dezember 2016) und der Maximalwert auf 442 µg/L (Dezember 2017). Stärker erhöhte bis stark erhöhte Zn-Konzentrationen treten vor allem im Zeitraum Gelb 4 auf.

Der mittlere **P-Gehalt an TS 1** liegt bei $35,8 \pm 54,3$ µg/L (Median = 18,8 µg/L) mit einem Wertebereich zwischen minimal 6,60 (April 2016) und maximal 308 µg/L (September 2016). Zu Beginn der Monitoring-Periode sind vermehrt erhöhte P-Gehalte (> Nachweisgrenze) zu beobachten. Gegen Ende des Monitoring-Zeitraums nehmen registrierbare P-Konzentrationen immer weiter ab, wobei zeitgleich zu den Zeiträumen Gelb 3 und 4 noch vereinzelt erhöhte P-Gehalte beobachtet werden.

In allen Verläufen der SE der Gruppe 2 können zeitgleich zu den Zeiträumen erhöhter Tropfraten stärker bis extrem stark erhöhte Konzentrationen beobachtet werden.

In Tabelle 4.18 sind die Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE sowie der Tropfrate (TR) an TS 1 aufgelistet und hohe Korrelationen (> $\pm 0,5$) gekennzeichnet. Dabei werden nur die Korrelationen berücksichtigt, die auch im Falle von r_{sp} erhöhte Werte > $\pm 0,5$ aufweisen.

Tabelle 4.18: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 1; hohe Korrelationen (> $\pm 0,5$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Ca		0,24	0,21	-0,07	0,30	0,35	0,29	0,17	0,41	0,39	0,30
Na	0,24		0,99	-0,20	0,91	0,79	0,71	0,35	0,96	0,44	-0,06
K	0,21	0,99		-0,25	0,91	0,80	0,71	0,35	0,95	0,43	-0,07

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Mg	-0,07	-0,20	-0,25		-0,33	-0,48	-0,29	-0,09	-0,13	0,02	0,25
Al	0,30	0,91	0,91	-0,33		0,80	0,83	0,33	0,91	0,42	-0,07
P	0,35	0,79	0,80	-0,48	0,80		0,63	0,59	0,82	0,51	-0,06
Fe	0,29	0,71	0,71	-0,29	0,83	0,63		0,27	0,73	0,31	-0,06
Zn	0,17	0,35	0,35	-0,09	0,33	0,59	0,27		0,35	0,22	0,06
Sr	0,41	0,96	0,95	-0,13	0,91	0,82	0,73	0,35		0,49	0,02
Ba	0,39	0,44	0,43	0,02	0,42	0,51	0,31	0,22	0,49		0,06
TR	0,30	-0,06	-0,07	0,25	-0,07	-0,06	-0,06	0,06	0,02	0,06	

Die Na-Konzentration korreliert zum einen mit einem r_p von 0,99 ($p < 0,001$, $n = 134$, $r_{sp} = 0,66$) mit der K-Konzentration und zum anderen mit einem r_p von 0,96 ($p < 0,001$, $n = 134$, $r_{sp} = 0,57$) mit der Sr-Konzentration. Weiterhin besteht ein Zusammenhang von $r_p = 0,83$ ($p < 0,001$, $n = 134$, $r_{sp} = 0,57$) zwischen den Fe- und Al-Gehalten.

4.3.4.3 Elementkonzentrationen von Ca und den SE der Gruppe 1 und 2 im Tropfwasser an TS 2

In Abbildung 4.19 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 2 graphisch dargestellt.

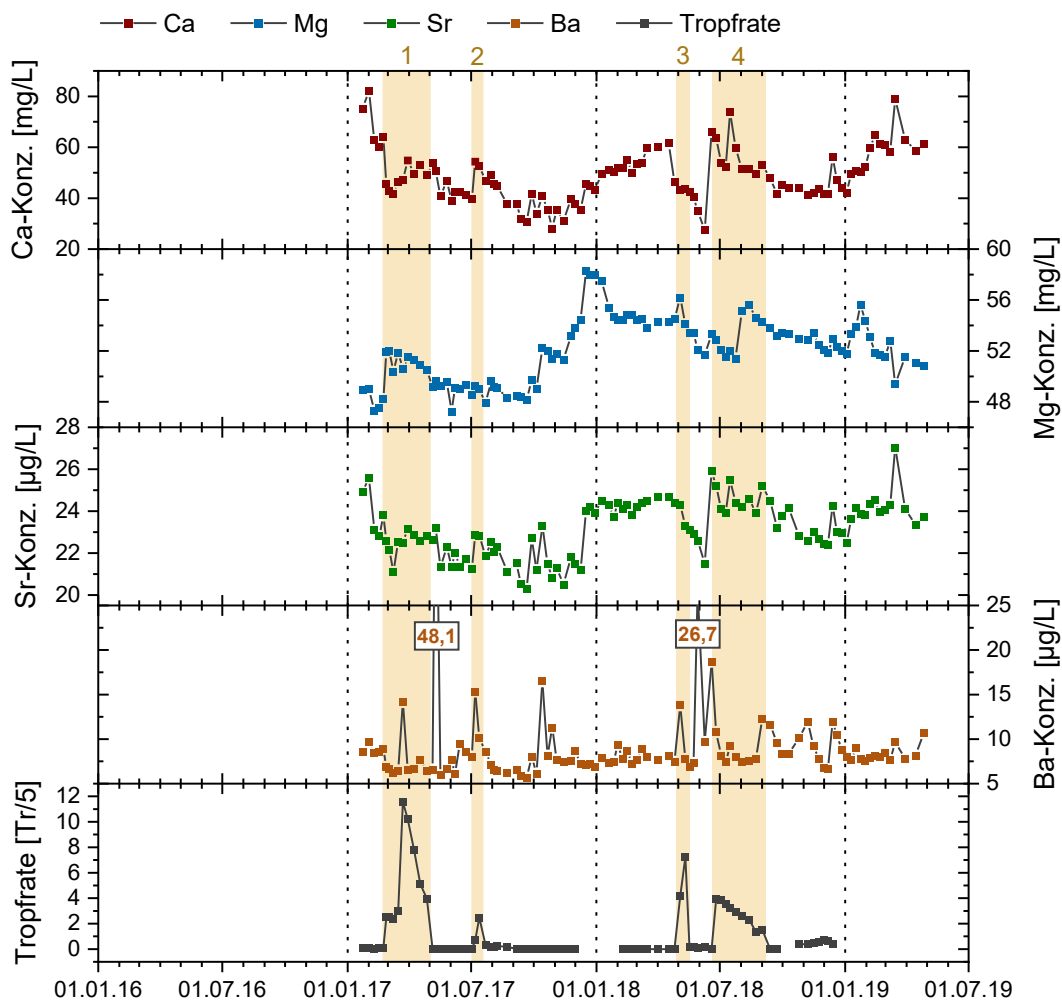


Abbildung 4.19: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.19 sind die Kenndaten der Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Konzentration an TS 2 aufgelistet.

Tabelle 4.19: Kenndaten der in Abbildung 4.19 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 2. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	27,5	48,9	10,5	47,5	82,1	102
Mg	47,2	52,0	2,51	52,0	58,3	102
Sr	20,3	23,2	1,32	23,2	27,0	102
Ba	5,68	9,00	4,83	7,89	48,1	102

Die mittlere **Ca-Konzentration an TS 2** liegt bei $48,9 \pm 10,5$ mg/L (Median = 47,5 mg/L). Das Minimum beläuft sich auf 27,5 (Juni 2018) und das Maximum auf 82,2 mg/L (Februar 2017). Parallel zu den Tropfratenanstiegen Gelb 1 und Gelb 3 ist ein Abfall der Ca-Gehalte zu beobachten. Zeitgleich zu dem ersten und vierten Tropfratenanstieg (Gelb 1 und 4) kann wiederum ein Anstieg der Ca-Konzentration registriert werden. Im Vergleich zu den Ca-Konzentrationen innerhalb treten zwischen den Zeiträumen Gelb 1-4 überwiegend geringere Ca-Gehalte auf.

Der Mittelwert der **Mg-Konzentration an TS 2** liegt bei $52,0 \pm 2,51$ mg/L (Median = 52,0 mg/L) mit einer Wertespanne zwischen einem Minimum von 47,2 (Juni 2017) und einem Maximum von 58,3 mg/L (Dezember 2017). Zeitgleich zu dem ersten und dritten Tropfratenanstieg wird eine starke Zunahme der Mg-Gehalte mit einem anschließenden Wiederabfall beobachtet. Etwas verspätet zum Tropfratenanstieg im Zeitraum Gelb 4 kann ebenfalls ein Anstieg der Mg-Konzentration registriert werden. Im Vergleich zu den Mg-Gehalten innerhalb der Zeiträume Gelb 1-4 treten zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten vereinzelt stärker erhöhte Mg-Konzentrationen auf.

Der **Sr-Gehalt an TS 2** liegt im Mittel bei $23,2 \pm 1,32$ µg/L (Median = 23,2 µg/L). Der Minimalwert beläuft sich auf 20,3 (September 2017) und der Maximalwert auf 27,0 µg/L (März 2019). Zeitgleich zum ersten und dritten Tropfratenanstieg (Gelb 1 und 3) kann ein stärkerer Abfall der Sr-Konzentration verzeichnet werden. Parallel zum vierten und letzten Tropfratenanstieg (Gelb 4) ist eine starke Zunahme der Sr-Gehalte zu beobachten. Zwischen den Zeiträumen Gelb 1-4 treten längere Phasen sowohl mit gleichmäßig geringeren als auch gleichmäßig höheren Sr-Konzentrationen auf.

Der Mittelwert der **Ba-Konzentration an TS 2** liegt bei $9,00 \pm 4,83$ µg/L (Median = 7,89 µg/L). Das Minimum liegt bei 6,14 (September 2017) und das Maximum bei 48,1 µg/L (Mai 2017). Die Ba-Gehalte liegen insgesamt auf einem niedrigen Niveau mit zusätzlichen einzelnen stärker bis stark erhöhten Einzelkonzentrationen, welche teilweise parallel zu den Zeiträumen erhöhter Tropfraten auftreten. Gerade in den Zeiträumen Gelb 1 und Gelb 3 stimmen erhöhte Ba-Gehalte gut mit dem Auftreten erhöhter Tropfraten überein.

In Abbildung 4.20 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 an TS 2 graphisch dargestellt.

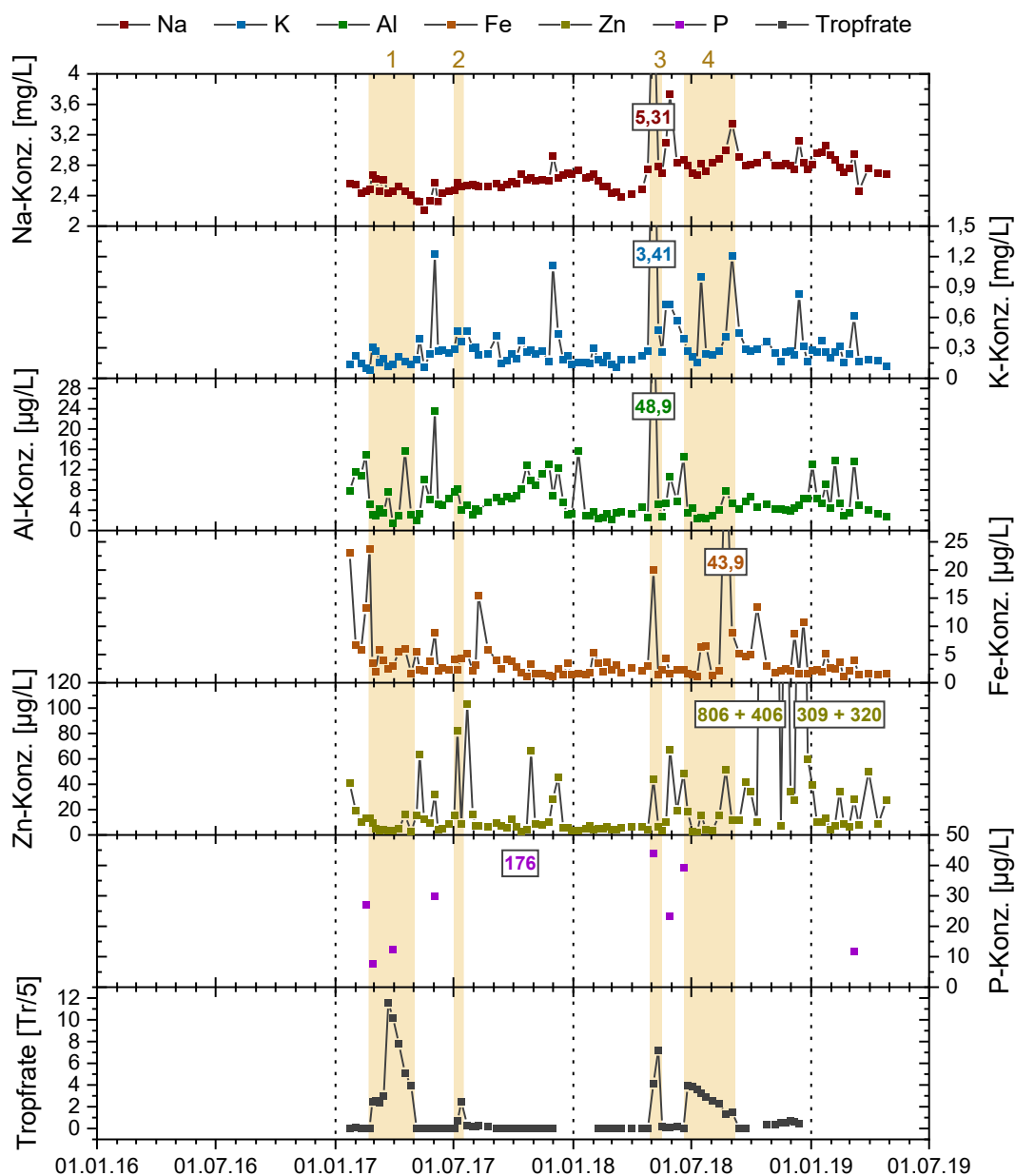


Abbildung 4.20: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.20 sind die Kenndaten der Na-, K-, Al-, Fe-, Zn- und P-Konzentrationen an TS 2 aufgelistet.

Tabelle 4.20: Kenndaten der in Abbildung 4.20 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 2. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Na	2,20	2,70	0,34	2,66	5,31	102
K	0,08	0,33	0,38	0,25	3,41	102
Al	1,39	6,53	5,73	5,02	48,9	102
Fe	1,03	4,46	5,73	2,52	43,9	102
Zn	2,10	37,2	101	9,34	806	102
P	7,57	41,3	52,1	27,1	176	9

Der mittlere **Na-Gehalt an TS 2** liegt bei $2,70 \pm 0,34$ mg/L (Median = 2,66 mg/L) mit einem Minimum von 2,20 (Mai 2017) und einem Maximum von 5,31 mg/L (Mai 2018). Dabei treten vor allem ab der Hälfte der Probenahme erhöhte und etwas stärker schwankende Na-Konzentrationen auf.

Die **K-Konzentration an TS 2** liegt im Durchschnitt bei $0,33 \pm 0,38$ mg/L (Median = 0,25 mg/L). Der Minimalwert beläuft sich auf 0,08 (Februar 2017) und der Maximalwert auf 3,41 mg/L. Es sind insgesamt stärker Schwankungen und vermehrt stärker erhöhte Einzelgehalte zu beobachten.

Der mittlere **Al-Gehalt an TS 2** liegt bei $6,53 \pm 5,73$ µg/L (Median = 5,02 µg/L) bei einer Wertespanne zwischen 1,39 (März 2017) und 48,9 µg/L (Mai 2018). Bereichsweise werden Gruppierungen mit stärker erhöhten Einzelkonzentrationen registriert.

Der durchschnittliche **Fe-Gehalt an TS 2** liegt bei $4,46 \pm 5,73$ µg/L (Median = 2,52 µg/L). Das Minimum beläuft sich auf 1,03 (Februar 2019) und das Maximum auf 43,9 µg/L. Vor allem am Anfang und zum Ende des Sammelzeitraums treten vermehrt erhöhte Fe-Konzentrationen auf.

Der Mittelwert der **Zn-Konzentration an TS 2** liegt bei $37,2 \pm 101$ µg/L (Median = 9,34 µg/L) mit einem Wertebereich zwischen dem Minimum von 2,10 (Juli 2018) und dem Maximum von 806 µg/L. Die Zn-Gehalte schwanken insgesamt stark, wobei sich häufig Zeiträume mit gleichmäßig geringeren und Zeiträume mit verstärkt auftretenden stärker bis extrem stark erhöhten Zn-Konzentrationen abwechseln. Gerade im letzten Abschnitt des Sammelzeitraums treten besonders häufig erhöhte Einzelgehalte auf.

Der Mittelwert der **P-Konzentration an TS 2** liegt bei $41,3 \pm 52,1$ µg/L (Median = 27,1 µg/L). Der Minimalwert wird mit 7,57 (Februar 2017) und der Maximalwert mit 43,9 µg/L (Mai 2018) registriert. Insgesamt treten nur wenige P-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze auf, wobei diese vor allem im Bereich der Zeiträume mit erhöhten Tropfraten konzentriert sind.

In allen Verläufen der SE der Gruppe 2 treten mit Ausnahme von P stärker bis extrem stark erhöhte Konzentrationen vermehrt zeitgleich zu Zeiträumen mit erhöhten Tropfraten auf. Besonders hervorzuheben ist hier Zeitraum Gelb 3, in dem in allen SE-Verläufen die Maxima oder stärker erhöhte Gehalte registriert werden.

In Tabelle 4.21 sind die Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE sowie der Tropfrate an TS 2 aufgelistet und hohe Korrelationen ($> \pm 0,6$) gekennzeichnet. Dabei werden nur die Korrelationen berücksichtigt, die auch im Falle von r_{sp} erhöhte Werte $> \pm 0,6$ aufweisen.

Tabelle 4.21: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 2; hohe Korrelationen ($> \pm 0,6$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Ca		-0,08	-0,11	-0,00	-0,13	-0,28	0,15	-0,07	0,81	0,06	0,15

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Na	-0,08		0,82	0,42	0,59	-0,02	0,24	0,17	0,24	0,18	0,10
K	-0,11	0,82		0,14	0,70	-0,01	0,25	0,08	0,06	0,21	0,07
Mg	-0,00	0,42	0,14		-0,00	0,13	-0,10	0,03	0,48	-0,04	0,12
Al	-0,13	0,59	0,70	-0,00		-0,00	0,27	-0,00	-0,09	0,11	0,01
P	-0,28	-0,02	-0,01	0,13	-0,00		-0,13	-0,28	0,07	0,31	-0,32
Fe	0,15	0,24	0,25	-0,10	0,27	-0,13		0,01	0,11	-0,03	-0,01
Zn	-0,07	0,17	0,08	0,03	-0,00	-0,28	0,01		-0,04	0,14	-0,11
Sr	0,81	0,24	0,06	0,48	-0,09	0,07	0,11	-0,04		0,13	0,14
Ba	0,06	0,18	0,21	-0,04	0,11	0,31	-0,03	0,14	0,13		-0,05
TR	0,15	0,10	0,07	0,12	0,01	-0,32	-0,01	-0,11	0,14	-0,05	

Die Sr-Konzentration korreliert mit einem r_p von 0,81 ($p < 0,001$, $n = 102$, $r_{sp} = 0,78$) mit der Ca-Konzentration.

4.3.4.4 Elementkonzentrationen von Ca und den SE der Gruppe 1 und 2 im Tropfwasser an TS 3

In Abbildung 4.21 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 3 graphisch dargestellt.

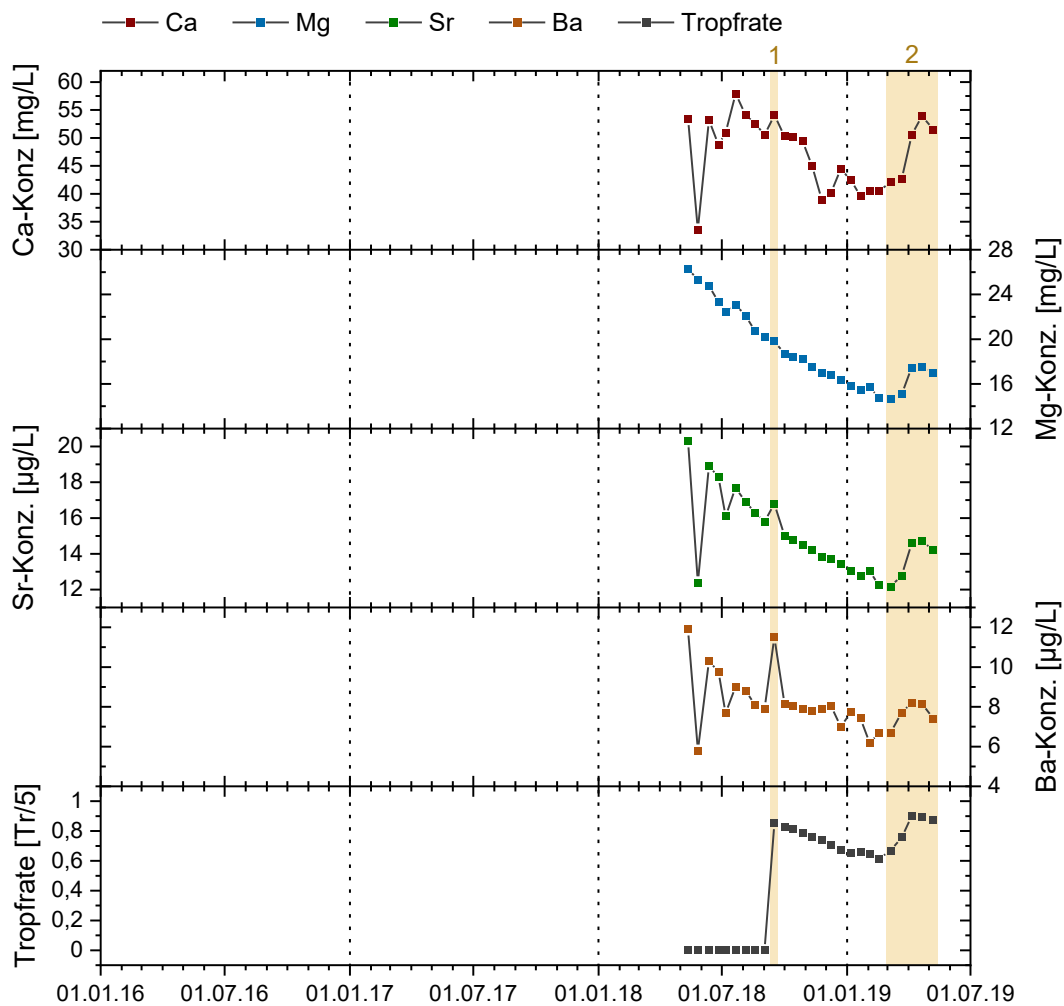


Abbildung 4.21: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.22 sind die Kenndaten der Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Konzentration an TS 3 aufgelistet.

Tabelle 4.22: Kenndaten der in Abbildung 4.21 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+Ca) an TS 3. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	33,6	47,4	6,23	49,8	57,9	26
Mg	14,6	19,0	3,47	17,9	26,3	26
Sr	12,2	14,9	2,18	14,5	20,3	26
Ba	5,79	8,14	1,43	7,91	10,3	26

Die mittlere **Ca-Konzentration an TS 3** liegt bei $47,4 \pm 6,23$ mg/L (Median = 49,8 mg/L) mit einem Wertebereich zwischen minimal 33,6 (Mai 2018) und maximal 57,9 mg/L. Zeitgleich zur Tropfratenerhöhung im Zeitraum Gelb 1 wird nur eine leichte Zunahme des Ca-Gehalts registriert. Im Zeitraum erhöhter Tropfraten Gelb 4 kann eine deutliche Zunahme der Ca-Konzentration beobachtet werden. Zwischen den beiden Zeiträumen Gelb 1 und Gelb 2 fallen die Ca-Gehalte vergleichsweise deutlich geringer aus.

Der Mittelwert der **Mg-Konzentration an TS 3** liegt bei $19,0 \pm 3,47$ mg/L (Median = 17,9 mg/L). Das Minimum beträgt 14,6 (März 2019) und das Maximum 26,3 mg/L (Mai 2018). Insgesamt ist eine kontinuierliche Abnahme der Mg-Gehalte über den Sammelzeitraum zu beobachten. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 2 kann ein deutlicher Wiederanstieg der Mg-Konzentration registriert werden.

Der mittlere **Sr-Gehalt an TS 3** beträgt $14,9 \pm 2,18$ µg/L (Median = 14,5 µg/L). Die Wertespanne liegt zwischen 12,2 (März 2019) und 20,3 µg/L (Mai 2018). Über den gesamten Sammelzeitraum hinweg ist ein Rückgang der Sr-Konzentrationen zu verzeichnen. Zeitgleich zu Zeitraum Gelb 1 kann ein eher leichter und kurzzeitiger und zeitgleich zu den Tropfraten in Zeitraum Gelb 2 ein deutlicherer Anstieg der Sr-Gehalte beobachtet werden.

Der Mittelwert der **Ba-Konzentration an TS 3** beläuft sich auf $8,14 \pm 1,43$ µg/L (Median = 7,91 µg/L). Die Wertespanne liegt zwischen dem Minimum von 5,78 und dem Maximum von 11,9 µg/L (beide Mai 2018). Die Ba-Gehalte schwanken insgesamt stärker als die Konzentrationen von Mg und Sr. Trotzdem ist insgesamt eine deutliche Abnahme der Ba-Konzentration über den Sammelzeitraum zu beobachten. Zeitgleich zu dem ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) wird ein Anstieg des Ba-Gehalts registriert. Parallel zu den erhöhten Tropfraten am Ende des Monitoring-Zeitraums (Gelb 2) kann ebenfalls eine Zunahme erkannt werden, die jedoch deutlich geringer ausfällt.

In Abbildung 4.22 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 an TS 3 graphisch dargestellt.

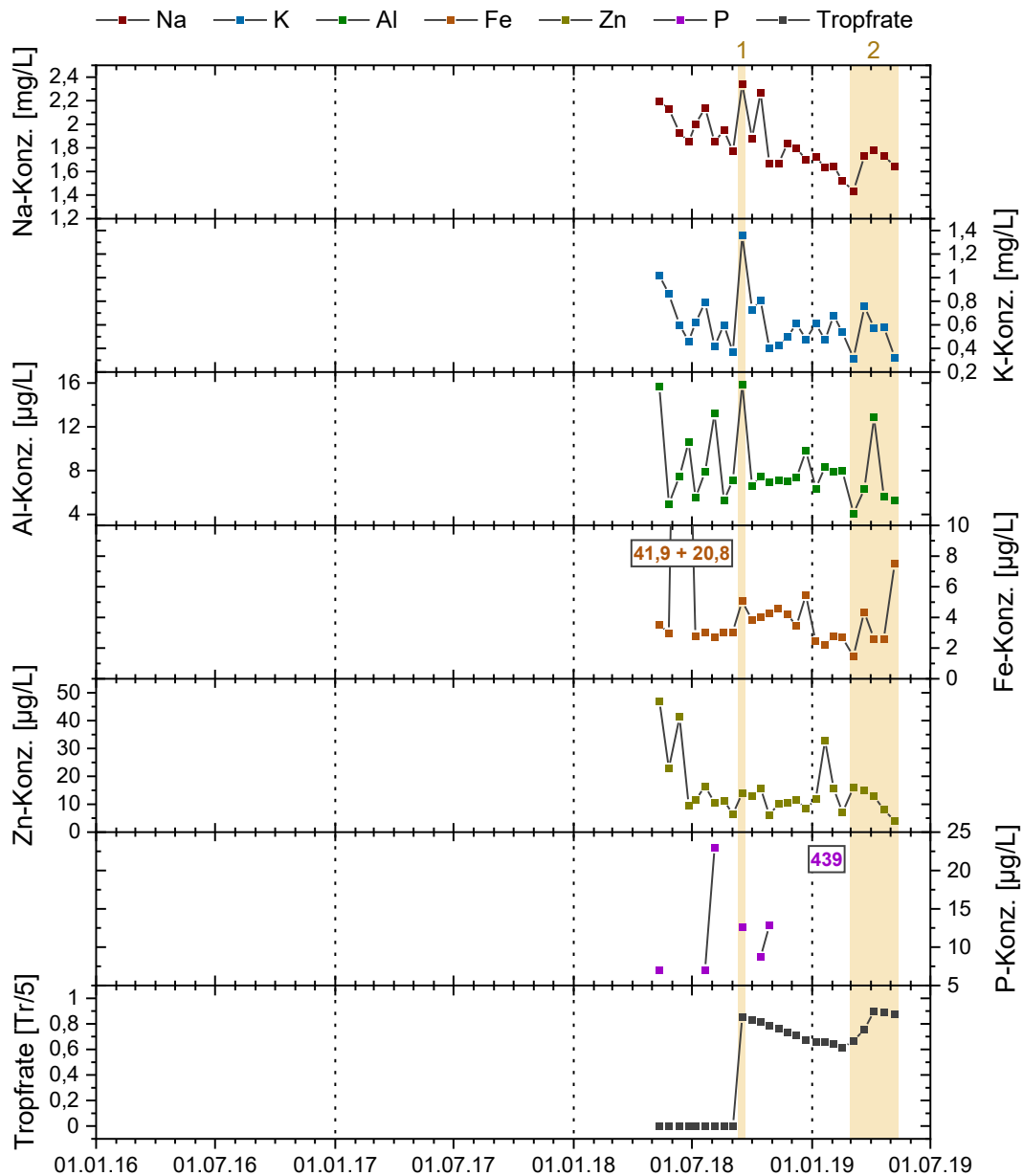


Abbildung 4.22: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.23 sind die Kenndaten der Na-, K-, Al-, Fe-, Zn- und P-Konzentrationen an TS 3 aufgelistet.

Tabelle 4.23: Kenndaten der in Abbildung 4.22 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 3. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Na	1,44	1,84	0,23	1,79	2,34	26
K	0,32	0,61	0,23	0,59	1,36	26
Al	4,08	8,11	3,13	7,25	15,9	26
Fe	1,47	5,66	8,22	3,24	41,9	26
Zn	4,03	15,0	10,4	11,7	47,1	26
P	6,95	72,8	161	12,6	439	7

Die durchschnittliche **Na-Konzentration an TS 3** beläuft sich auf $1,84 \pm 0,23$ mg/L (Median = 1,79 mg/L) bei einem Wertebereich zwischen 1,44 (März 2019) und 2,34 mg/L (September 2018). Insgesamt ist eine Abnahme der Na-Gehalte über den Sammelzeitraum zu beobachten.

Der Mittelwert der **K-Gehalte an TS 3** liegt bei $0,61 \pm 0,23$ mg/L (Median = 0,59 mg/L). Der Minimalwert liegt bei 0,32 (März 2019) und der Maximalwert bei 1,36 mg/L (September 2018). Die K-Konzentration schwankt recht stark, zeigt insgesamt jedoch eine Abnahme der Werte an.

Die durchschnittliche **Al-Konzentration an TS 3** wird mit $8,11 \pm 3,13$ µg/L (Median = 7,25 µg/L) berechnet. Der Wertebereich beläuft sich auf ein Minimum von 4,08 (Mai 2018) und ein Maximum von 15,9 µg/L (September 2018). Die Al-Gehalte schwanken im ersten Sammelabschnitt stärker.

Der Mittelwert der **Fe-Gehalte an TS 3** liegt bei $5,66 \pm 8,22$ µg/L (Median = 3,24 µg/L), bei einer Wertespanne zwischen 1,47 (März 2019) und 41,9 µg/L (Juni 2018). Gerade im ersten Sammelabschnitt werden extrem stark überhöhte Fe-Konzentrationen registriert.

Die durchschnittliche **Zn-Konzentration an TS 3** beträgt $15,0 \pm 10,4$ µg/L (Median = 11,7 µg/L). Das Minimum liegt bei 4,03 (Mai 2019) und das Maximum bei 47,1 µg/L (Mai 2018). Zu Beginn werden etwas höhere Zn-Gehalte registriert. Zum Ende hin ist ein Werterückgang zu verzeichnen.

Der mittlere **P-Gehalt an TS 3** beläuft sich auf $72,8 \pm 6,05$ µg/L (Median = 12,6 µg/L), bei minimal 6,95 (Mai 2018) und maximal 439 µg/L (Februar 2019). Es werden insgesamt nur wenige P-Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze registriert, welche fast alle im ersten Sammelabschnitt auftreten.

In allen Verläufen der SE der Gruppe 2 treten mit Ausnahme von P stärker erhöhte Gehalte vereinzelt zeitgleich zu erhöhten Tropfraten auf. Hier muss vor allem Zeitraum Gelb 1 erwähnt werden, in dem in nahezu allen SE-Verläufen die Maxima oder stärker erhöhte Gehalte zu beobachtet sind.

In Tabelle 4.24 sind die Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE sowie der Tropfrate an TS 3 aufgelistet und hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) gekennzeichnet. Dabei werden nur die Korrelationen berücksichtigt, die auch im Falle von r_{sp} erhöhte Werte $> \pm 0,7$ aufweisen.

Tabelle 4.24: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 3; hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Ca		0,42	0,18	0,45	0,36	-0,86	0,22	0,03	0,78	0,67	-0,25
Na	0,42		0,79	0,70	0,41	-0,58	0,10	0,35	0,60	0,59	-0,37
K	0,18	0,79		0,36	0,48	-0,15	-0,05	0,39	0,31	0,51	-0,04
Mg	0,45	0,70	0,36		0,31	-0,60	0,41	0,48	0,80	0,56	-0,81
Al	0,36	0,41	0,48	0,31		-0,30	0,05	0,31	0,53	0,71	-0,09
P	-0,86	-0,58	-0,15	-0,60	-0,30		-0,44	-0,10	-0,60	-0,63	0,21
Fe	0,22	0,10	-0,05	0,41	0,05	-0,44		0,40	0,48	0,40	-0,31
Zn	0,03	0,35	0,39	0,48	0,31	-0,10	0,40		0,42	0,45	-0,36

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Sr	0,78	0,60	0,31	0,80	0,53	-0,60	0,48	0,42		0,86	-0,61
Ba	0,67	0,59	0,51	0,56	0,71	-0,63	0,40	0,45	0,86		-0,26
TR	-0,25	-0,37	-0,04	-0,81	-0,09	0,21	-0,31	-0,36	-0,61	-0,26	

Die Ca-Gehalte korrelieren mit einem r_p von 0,78 ($p < 0,001$, $n = 26$, $r_{sp} = 0,83$) mit den Sr-Gehalten. Weiterhin besteht ein hoher Zusammenhang von $r_p = 0,80$ ($p < 0,001$, $n = 26$, $r_{sp} = 0,81$) zwischen der Sr-Konzentration und der Mg-Konzentration. Zuletzt korrelieren die Sr-Gehalte noch mit den Ba-Gehalten bei einem r_p von 0,86 ($p < 0,001$, $n = 26$, $r_{sp} = 0,87$). Zusätzlich dazu besteht ein Zusammenhang von $r_p = 0,70$ ($p < 0,001$, $n = 26$, $r_{sp} = 0,80$) zwischen den Na- und den Mg-Konzentrationen.

4.3.4.5 Elementkonzentrationen von Ca und den SE der Gruppe 1 und 2 im Tropfwasser an TS 4

In Abbildung 4.23 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 4 graphisch dargestellt.

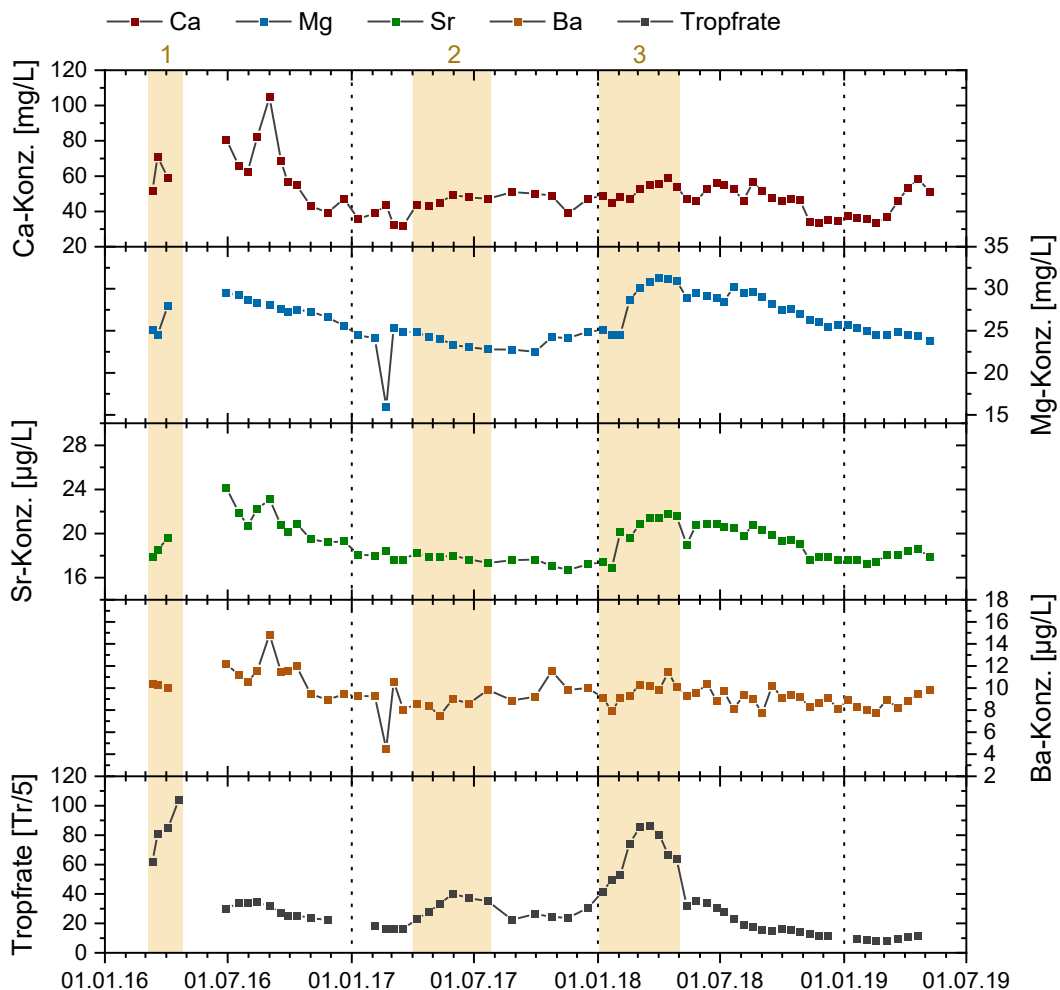


Abbildung 4.23: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.25 sind die Kenndaten der Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Konzentration an TS 4 aufgelistet.

Tabelle 4.25: Kenndaten der in Abbildung 4.23 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 4. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	32,0	49,6	12,6	47,9	105	65
Mg	16,0	26,4	2,72	25,7	31,3	65
Sr	16,7	19,2	1,70	18,6	24,1	65
Ba	4,48	9,48	1,43	9,29	14,9	65

Die durchschnittliche **Ca-Konzentration an TS 4** liegt bei $49,6 \pm 12,6$ mg/L bei einem Wertebereich von minimal 32,0 (März 2017) und maximal 105 mg/L (September 2019). Im ersten Sammelzeitraum und zeitgleich zum ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) treten etwas höhere Ca-Gehalte auf. Parallel zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 2 und Gelb 3 kann eine leichte Zunahme der Ca-Konzentration beobachtet werden. Über den gesamten Monitoring-Zeitraum ist eine leichte Abnahme der Ca-Gehalte registrierbar.

Der Mittelwert der **Mg-Konzentration an TS 4** beläuft sich auf $26,4 \pm 2,72$ mg/L (Median = 25,7 mg/L). Das Minimum liegt bei 16,0 (Februar 2017) und das Maximum bei 31,3 mg/L (April 2018). Die Mg-Gehalte nehmen in der ersten Hälfte des Sammelzeitraums insgesamt etwas ab, wobei ganz zu Beginn und parallel zu erhöhten Tropfraten (Gelb 1) vergleichsweise geringe Mg-Konzentrationen auftreten. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten (Gelb 3) ist wiederum ein deutlicher Anstieg der Mg-Gehalte zu beobachten. Anschließend kann eine Wiederabnahme der Werte verzeichnet werden.

Der mittlere **Sr-Gehalt an TS 4** beläuft sich auf $19,2 \pm 1,70$ µg/L (Median = 18,6 µg/L). Die Wertespanne liegt bei einem Minimum von 16,7 (November 2017) und einem Maximum von 24,1 µg/L (Juni 2017). In der ersten Monitoringhälfte ist insgesamt eine leichte Abnahme der Sr-Konzentration zu beobachten, wobei im ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) vergleichsweise geringe Sr-Gehalte auftreten. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 3 tritt ein deutlicher Anstieg der Sr-Gehalte auf, nach dem die Werte zum Ende der Monitoring-Periode wieder insgesamt abfallen.

Der Mittelwert der **Ba-Gehalte an TS 4** liegt bei $9,48 \pm 1,43$ µg/L (Median = 9,29 µg/L) bei einem Wertebereich zwischen 4,48 (Februar 2017) und 14,9 µg/L (September 2016). Zeitgleich zum ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten treten vergleichsweise geringere Ba-Konzentrationen auf. Parallel zum Tropfratenanstieg im Zeitraum Gelb 3 ist eine leichte Zunahme der Ba-Gehalte zu beobachten. Über den gesamten Sammelzeitraum kann eine leichte Abnahme der Ba-Konzentration registriert werden.

In Abbildung 4.24 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 an TS 4 graphisch dargestellt.

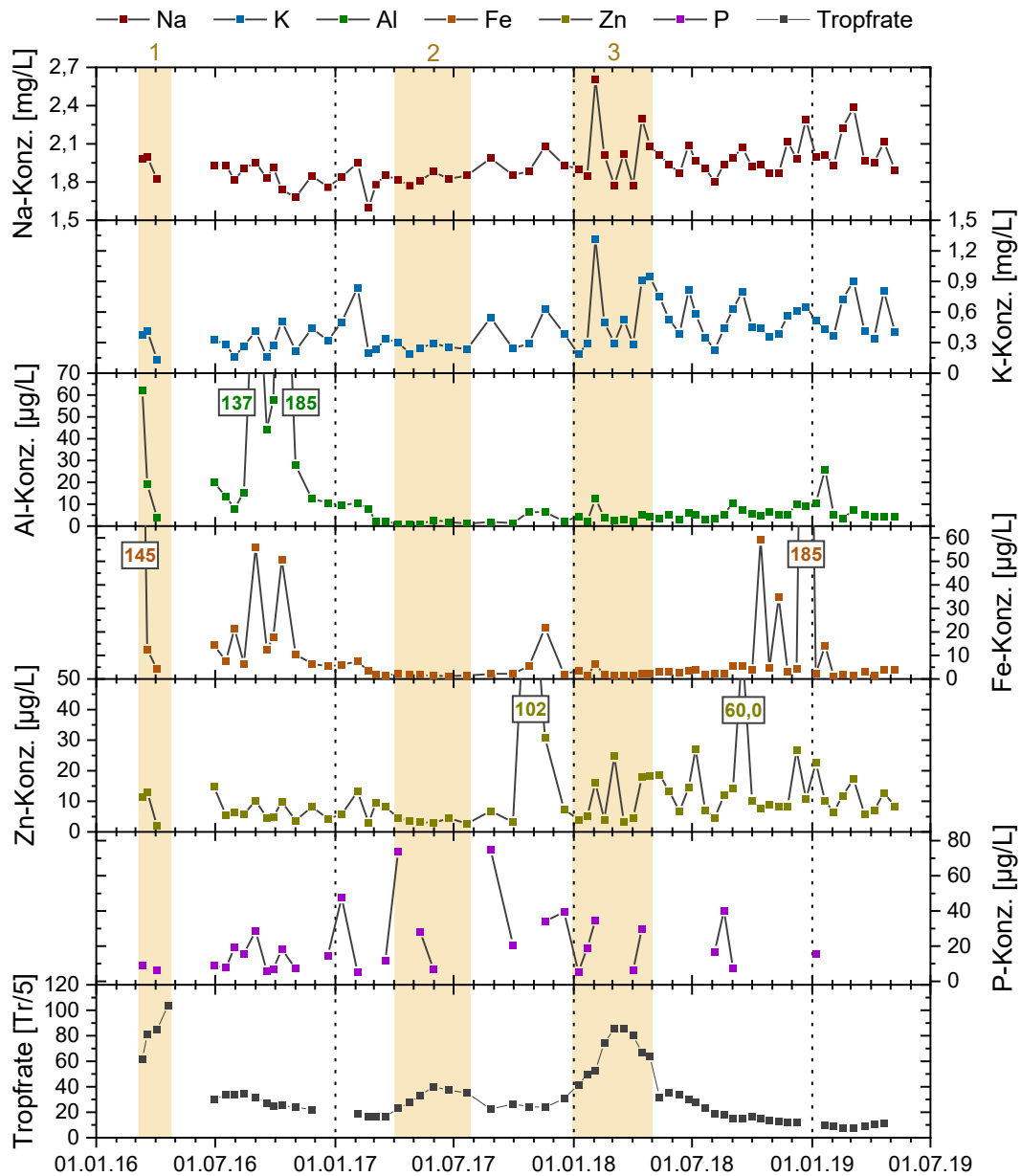


Abbildung 4.24: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.26 sind die Kenndaten der Na-, K-, Al-, Fe-, Zn- und P-Konzentrationen an TS 4 aufgelistet.

Tabelle 4.26: Kenndaten der in Abbildung 4.24 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 4. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Na	1,60	1,94	0,16	1,93	2,61	65
K	0,14	0,45	0,23	0,39	1,32	65
Al	0,87	13,6	29,3	5,31	185	65
Fe	1,17	14,4	41,7	3,37	301	65
Zn	2,04	11,9	14,4	8,23	102	65
P	5,21	21,5	18,5	15,8	74,9	31

Der Mittelwert der **Na-Konzentration an TS 4** liegt bei $1,94 \pm 0,16$ mg/L (Median = 1,93 mg/L), bei einer Wertespanne zwischen minimal 1,60 (Februar 2017) und maximal 2,61 mg/L (Februar 2018). In der zweiten Sammelhälfte treten etwas höhere Na-Gehalte bei etwas stärkeren Schwankungen auf.

Der mittlere **K-Gehalt an TS 4** beläuft sich auf $0,45 \pm 0,23$ mg/L (Median = 0,39 mg/L). Der Minimalwert liegt bei 0,14 (April 2016) und der Maximalwert bei 1,32 mg/L (Februar 2018). Etwa ab dem dritten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 3) können etwas höhere K-Konzentrationen und ein größerer Schwankungsbereich registriert werden.

Der Mittelwert der **Al-Konzentration an TS 4** liegt bei $13,6 \pm 29,3$ µg/L (Median = 5,31 µg/L), bei einem Minimum von 0,87 (Mai 2017) und einem Maximum von 185 µg/L. Zeitgleich zum ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) und bis zum Zeitraum Gelb 2 werden deutlich höhere Al-Gehalte registriert. Anschließend geht die Al-Konzentration stark zurück bei nur noch wenig Schwankungen.

Die **Fe-Gehalte an TS 4** liegen im Mittel bei $14,4 \pm 41,7$ µg/L (Median = 3,37 µg/L). Minimal werden 1,17 (Februar 2019) und maximal 185 µg/L (Dezember 2018) registriert. Zu Beginn des Sammelzeitraums und zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten (Gelb 1) sowie gegen Ende treten große Schwankungen und stark erhöhte Fe-Konzentrationen auf. Dazwischen werden geringe Fe-Gehalte beobachtet.

Der Mittelwert der **Zn-Konzentration an TS 4** liegt bei $11,9 \pm 14,4$ µg/L (Median = 8,23 µg/L), bei einer Wertespanne zwischen 2,04 (April 2016) und 102 mg/L (Oktober 2017). In der ersten Sammelhälfte sind die Zn-Gehalte insgesamt gering bei einem ebenso geringen Schwankungsbereich. In der zweiten Hälfte werden insgesamt höhere Zn-Konzentrationen und stärkere Schwankungen beobachtet.

Die **P-Konzentration an TS 4** liegt im Mittel bei $21,5 \pm 18,5$ µg/L (Median = 15,8 µg/L). Minimal werden 5,21 (Februar 2017) und maximal 74,9 µg/L (August 2017) beobachtet. Über den Großteil des Sammelzeitraums können P-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze beobachtet werden. Lediglich gegen Ende der Monitoring-Periode geht die Anzahl registrierbarer P-Konzentrationen deutlich zurück.

In zahlreichen Verläufen der SE der Gruppe 2 treten stärker erhöhte Gehalte vereinzelt zeitgleich zu erhöhten Tropfraten und dabei vor allem in dem Zeitraum Gelb 1 auf.

In Tabelle 4.27 sind die Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE sowie der Tropfraten an TS 4 aufgelistet und hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) gekennzeichnet. Dabei werden nur die Korrelationen berücksichtigt, die auch im Falle von r_{sp} erhöhte Werte $> \pm 0,7$ aufweisen.

Tabelle 4.27: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 4; hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Ca		-0,06	-0,14	0,38	0,42	-0,14	-0,02	-0,04	0,73	0,70	0,35
Na	-0,06		0,84	0,11	-0,11	0,21	0,22	0,21	0,02	0,03	0,02
K	-0,14	0,84		0,13	-0,03	0,27	0,07	0,28	0,09	-0,04	-0,03

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Mg	0,38	0,11	0,13		0,10	-0,33	-0,02	0,05	0,76	0,49	0,36
Al	0,42	-0,11	-0,03	0,10		-0,12	0,27	-0,03	0,31	0,54	-0,02
P	-0,14	0,21	0,27	-0,33	-0,12		-0,14	0,10	-0,24	-0,17	-0,21
Fe	-0,02	0,22	0,07	-0,02	0,27	-0,14		-0,01	-0,07	0,06	0,07
Zn	-0,04	0,21	0,28	0,05	-0,03	0,10	-0,01		-0,06	0,22	-0,08
Sr	0,73	0,02	0,09	0,76	0,31	-0,24	-0,07	-0,06		0,57	0,33
Ba	0,70	0,03	-0,04	0,49	0,54	-0,17	0,06	0,22	0,57		0,29
TR	0,35	0,02	-0,03	0,36	-0,02	-0,21	0,07	-0,08	0,33	0,29	

Die Na-Konzentration korreliert mit einem r_p von 0,84 ($p < 0,001$, $n = 65$, $r_{sp} = 0,81$) mit der K-Konzentration. Weiterhin besteht ein Zusammenhang von $r_p = 0,76$ ($p < 0,001$, $n = 65$, $r_{sp} = 0,78$) zwischen den Mg- und Sr-Gehalten.

4.3.4.6 Elementkonzentrationen von Ca und den SE der Gruppe 1 und 2 im Tropfwasser an TS 5

In Abbildung 4.25 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 5 graphisch dargestellt. Die gelben Bereiche (Gelb 1-6) markieren hier vor allem die aufgetretenen Tropfratenanstiege.

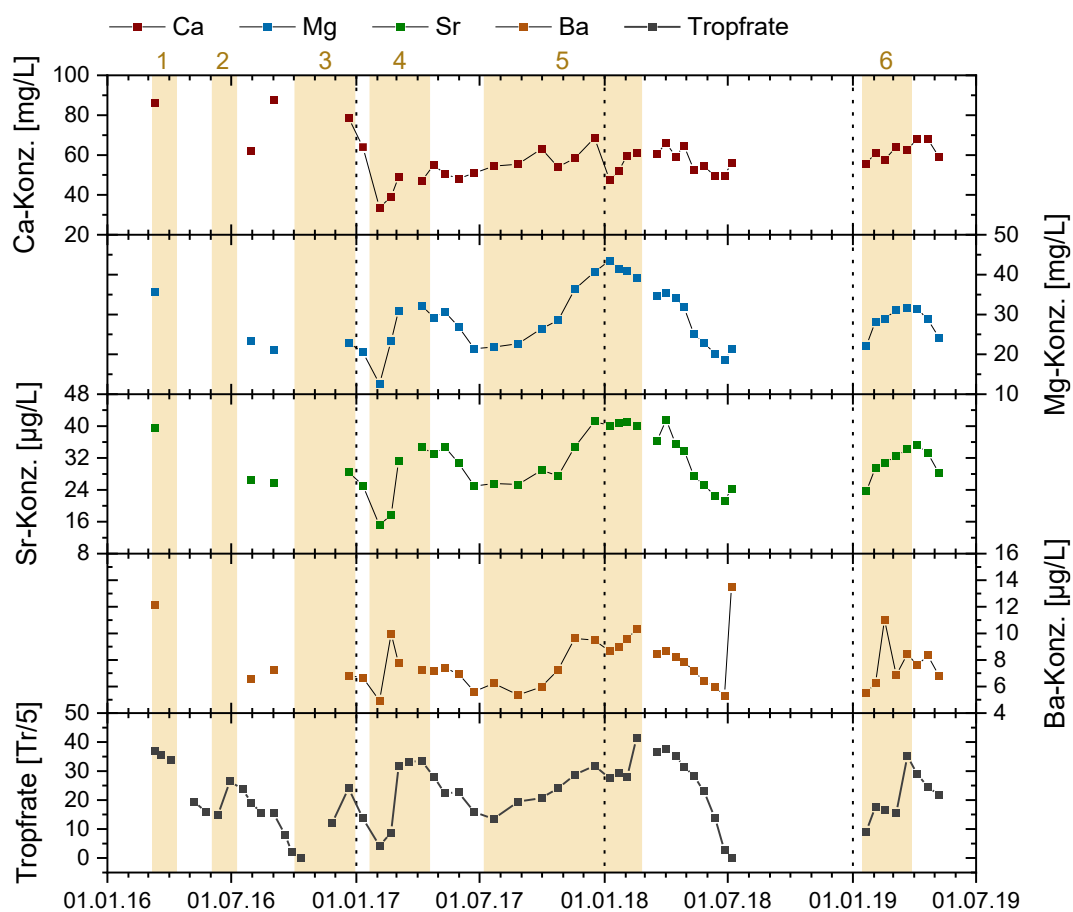


Abbildung 4.25: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.28 sind die Kenndaten der Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Konzentration an TS 5 aufgelistet.

Tabelle 4.28: Kenndaten der in Abbildung 4.25 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (+ Ca) an TS 5. Die Kenngrößen von Ca und Mg beziehen sich auf mg/L und die von Sr und Ba auf µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	33,6	58,4	10,6	58,1	87,7	40
Mg	12,6	28,6	7,18	28,6	43,5	40
Sr	15,1	30,7	6,67	30,7	41,6	40
Ba	4,94	7,76	1,88	7,27	13,5	40

Der mittlere **Ca-Gehalt an TS 5** liegt bei $58,4 \pm 10,6$ mg/L (58,1 mg/L), bei einem Wertebereich zwischen 33,6 (Februar 2017) und 87,7 mg/L (September 2016). Ganz zu Beginn treten vereinzelt stärker erhöhte Ca-Konzentrationen auf. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 3 wird ein Abfallen der Ca-Gehalte registriert. Über die Zeiträume erhöhter Tropfraten Gelb 4 und 5 ist eine Zunahme der Ca-Konzentration zu beobachten. Parallel zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 6 tritt ebenfalls eine Zunahme der Ca-Gehalte auf.

Der Mittelwert der **Mg-Konzentration an TS 5** beläuft sich auf $28,6 \pm 7,18$ mg/L (Median = 28,6 mg/L). Das Minimum liegt bei 12,6 (Februar 2017) und das Maximum bei 43,5 mg/L (Januar 2018). Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 4 und 5 kann jeweils eine deutliche Zunahme der Mg-Gehalte registriert werden. Anschließend nehmen die Mg-Konzentrationen immer wieder ab. Parallel zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 6 wird ebenfalls eine Zunahme der Mg-Konzentration beobachtet. Insgesamt kann eine hohe Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der Mg-Gehalte und dem Verlauf der Tropfrate registriert werden.

Die mittlere **Sr-Konzentration an TS 5** liegt bei $30,7 \pm 6,67$ µg/L (Median = 30,7 µg/L) bei einer Wertespanne zwischen 15,1 (Februar 2017) und 41,6 µg/L (April 2018). Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen der Zeiträume Gelb 4, 5 und 6 ist eine deutliche Zunahme der Sr-Gehalte zu beobachten, wobei die Werte im Anschluss daran jeweils wieder abnehmen. Über den gesamten Monitoring-Zeitraum hinweg können die Verläufe der Sr-Konzentration und der Tropfrate als sehr ähnlich beschrieben werden.

Der Mittelwert der **Ba-Konzentration an TS 5** liegt bei $7,76 \pm 1,88$ µg/L. Der Wertebereich beläuft sich auf ein Minimum von 4,94 (Februar 2017) und ein Maximum von 13,5 µg/L (Juli 2018). Zu Beginn der Sammelperiode kann kurzzeitig ein stärker erhöhter Ba-Einzelgehalt beobachtet werden. Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 4, 5 und 6 ist eine Zunahme der Ba-Konzentration zu verzeichnen. Die Übereinstimmung der Verläufe der Ba-Gehalte und der Tropfrate kann insgesamt als hoch beschrieben werden.

In Abbildung 4.26 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 an TS 5 graphisch dargestellt.

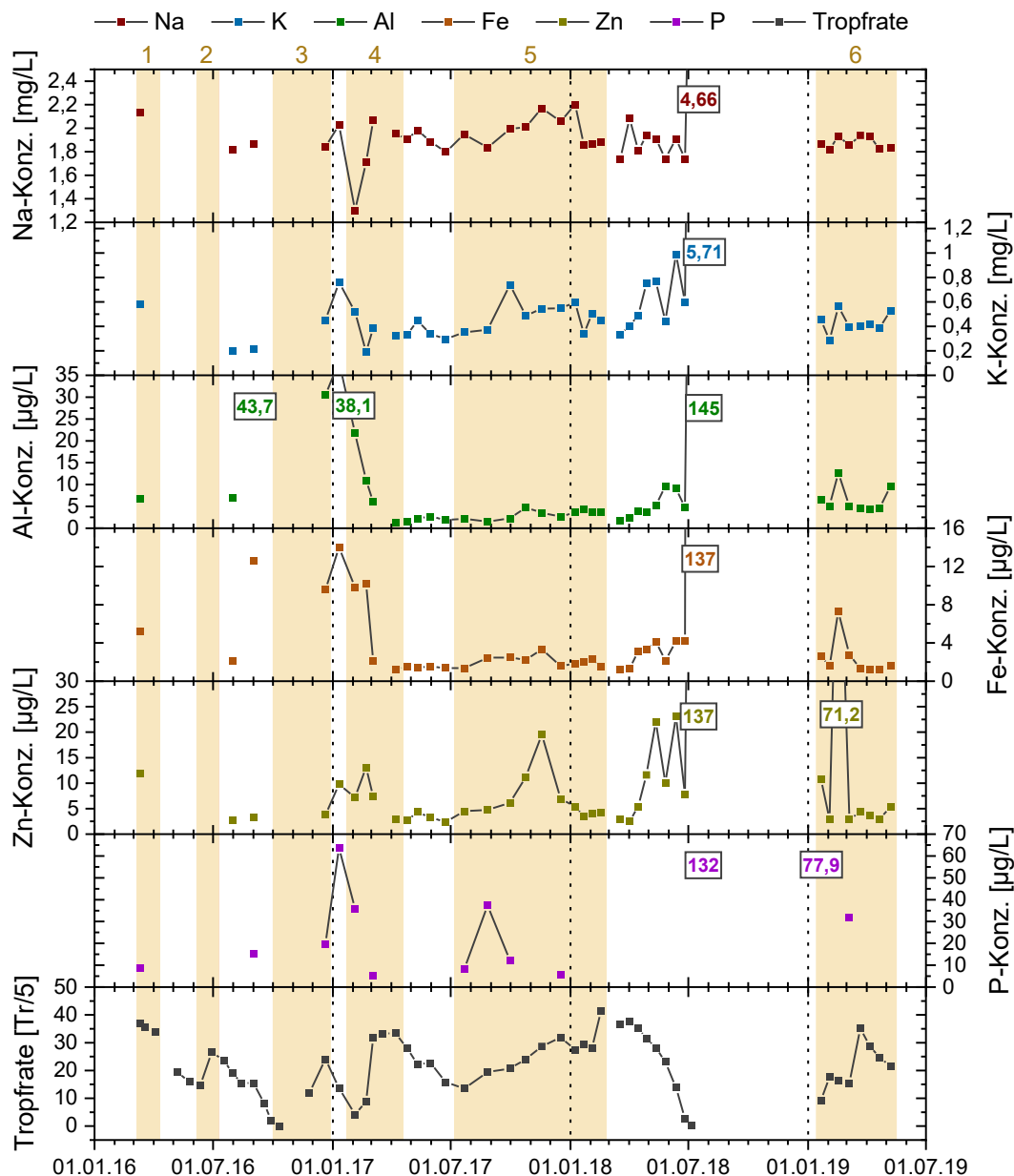


Abbildung 4.26: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.29 sind die Kenndaten der Na-, K-, Al-, Fe-, Zn- und P-Konzentrationen an TS 5 aufgelistet.

Tabelle 4.29: Kenndaten der in Abbildung 4.26 dargestellten Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 an TS 5. Die Kenngrößen der Elemente Na und K sind in mg/L angegeben, die aller anderen SE in µg/L (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Na	1,30	1,97	0,46	1,90	4,66	40
K	0,19	0,60	0,85	0,45	5,71	40
Al	1,39	11,1	23,7	4,54	145	40
Fe	1,23	11,9	53,3	2,19	340	40
Zn	2,44	11,8	23,2	5,03	137	40
P	5,27	34,9	36,9	19,7	132	13

Der durchschnittliche **Na-Gehalt an TS 5** liegt bei $1,97 \pm 0,46 \mu\text{g/L}$ (Median = $1,90 \text{ mg/L}$). Der Wertebereich liegt zwischen minimal $1,30$ (Februar 2017) und maximal $4,66 \text{ mg/L}$ (Juli 2018). Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 4 ist eine kurzzeitige deutliche Zunahme und zeitgleich zu Zeitraum Gelb 5 ein leichter Anstieg der Na-Konzentration zu beobachten.

Der Mittelwert der **K-Gehalte an TS 5** beläuft sich auf $0,60 \pm 0,85 \text{ mg/L}$ (Median = $0,45 \text{ mg/L}$). Minimal werden $0,19$ (Februar 2017) und maximal $5,71 \text{ mg/L}$ (Juli 2018) registriert. Über die Zeiträume erhöhter Tropfraten Gelb 4 und 5 kann eine leichte Zunahme der K-Konzentration registriert werden.

Der Durchschnittswert der **Al-Gehalte an TS 5** liegt bei $11,1 \pm 23,7 \mu\text{g/L}$ (Median = $4,54 \mu\text{g/L}$) mit einem Wertebereich zwischen $1,39$ (April 2017) und $145 \mu\text{g/L}$ (Juli 2018). Im Bereich der Zeiträume erhöhter Tropfraten Gelb 3 und 4 können vereinzelt stark bis extrem stark erhöhte Al-Konzentrationen registriert werden. Zeitgleich zu Zeitraum Gelb 6 sind die Al-Gehalte leicht erhöht.

Die mittlere **Fe-Konzentration an TS 5** beläuft sich auf $11,9 \pm 53,3 \mu\text{g/L}$ (Median = $2,19 \mu\text{g/L}$). Der Minimalwert wird mit $1,23$ (April 2019) und der Maximalwert mit $137 \mu\text{g/L}$ (Juli 2017) registriert. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten in den Zeiträumen Gelb 3 und 4 werden stärker erhöhte Fe-Gehalte beobachtet.

Der mittlere **Zn-Gehalt an TS 5** liegt bei $11,8 \pm 23,2 \mu\text{g/L}$ (Median = $5,03 \mu\text{g/L}$), bei minimal $2,44$ (Juni 2017) und maximal $137 \mu\text{g/L}$ (Juli 2018). Stärker erhöhte Gehalte werden vor allem im Bereich der Zeiträume Gelb 3 und 4 sowie 5 beobachtet. In der zweiten Sammelhälfte treten insgesamt mehr stärker bis stark erhöhte Zn-Konzentrationen auf.

Der Mittelwert der **P-Konzentration an TS 5** liegt bei $34,9 \pm 36,9 \mu\text{g/L}$ (Median = $19,7 \mu\text{g/L}$). Das Minimum beträgt $5,27$ (März 2017) und das Maximum $132 \mu\text{g/L}$ (Juli 2018). Erhöhte P-Gehalte oberhalb der Nachweisgrenze treten vor allem in der ersten Monitoring-Hälfte und hier meist zeitgleich zu erhöhten Tropfraten in den Zeiträumen Gelb 3-5 auf.

In Tabelle 4.30 sind die Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE sowie der Tropfraten an TS 5 aufgelistet und hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) gekennzeichnet. Dabei werden nur die Korrelationen berücksichtigt, die auch im Falle von r_{sp} erhöhte Werte $> \pm 0,7$ aufweisen.

Tabelle 4.30: Korrelationen (r_p) zwischen der Ca-Konzentration, den Gehalten der neun SE aus Gruppe 1 und 2 sowie der Tropfraten-Mittelwerte (TR) an TS 5; hohe Korrelationen ($> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Ca		0,08	-0,04	0,21	0,10	-0,28	-0,03	-0,08	0,38	0,25	0,33
Na	0,08		0,94	0,03	0,84	0,72	0,94	0,84	0,04	0,59	-0,20
K	-0,04	0,94		-0,17	0,90	0,80	0,98	0,89	-0,16	0,48	-0,36
Mg	0,21	0,03	-0,17		-0,33	-0,43	-0,19	-0,18	0,95	0,54	0,78
Al	0,10	0,84	0,90	-0,33		0,78	0,94	0,82	-0,30	0,41	-0,47
P	-0,28	0,72	0,80	-0,43	0,78		0,80	0,80	-0,45	0,31	-0,73

	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	TR
Fe	-0,03	0,94	0,98	-0,19	0,94	0,80		0,88	-0,18	0,49	-0,39
Zn	-0,08	0,84	0,89	-0,18	0,82	0,80	0,88		-0,20	0,57	-0,40
Sr	0,38	0,04	-0,16	0,95	-0,30	-0,45	-0,18	-0,20		0,49	0,83
Ba	0,25	0,59	0,48	0,54	0,41	0,31	0,49	0,57	0,49		0,30
TR	0,33	-0,20	-0,36	0,78	-0,47	-0,73	-0,39	-0,40	0,83	0,30	

Die K-Gehalte korrelieren mit einem r_p von 0,89 ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,73$) mit den Zn-Gehalten. Die Mg-Konzentrationen korrelieren mit einem r_p von 0,95 ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,95$) mit den Sr-Konzentrationen und mit einem r_p von 0,78 ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,83$) mit der Tropfrate. Die Tropfrate korreliert weiterhin mit einem r_p von -0,73 ($p < 0,01$, $n = 13$, $r_{sp} = -0,72$) mit den P- und mit einem r_p von 0,83 ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,85$) mit den Sr-Gehalten. Ein Zusammenhang von $r_p = 0,94$ ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,70$) besteht außerdem zwischen den Al- und den Fe-Konzentrationen.

4.3.4.7 Die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser an TS 1-5 und der Test auf PCP

In Abbildung 4.27 bis Abbildung 4.31 sind die Mg/Ca- und 1000 Sr/Ca-Verhältnisse an den fünf Tropfstellen zusammen mit den jeweiligen Tropfraten-Mittelwerten abgebildet. Auch hier sind die Zeiträume erhöhter Tropfraten gelb hinterlegt. Zusätzlich zu den SE/Ca-Verhältnissen der Tropfwasserproben wurde außerdem das SE/Ca-Verhältnis des karbonatischen Grundgesteins berücksichtigt. Für die SE/Ca-Verhältnisse des Wirtsgesteins wurden Mittelwerte aus den jeweiligen Verhältnissen der Gesteinsproben (siehe Abschnitt 4.3.7.2) aus/oberhalb der ZooH und KTH gebildet. Die beiden Mg/Ca-Mittelwerte des Wirtsgesteins (blaue gestrichelte Linien) liegen bei $0,55 \pm 0,03$ (Median = 0,57) (ZooH) und $0,51 \pm 0,09$ (Median = 0,55) (KTH). Die beiden 1000 Sr/Ca-Mittelwerte des Wirtsgesteins (grüne gestrichelte Linien) liegen bei $0,12 \pm 0,01$ (Median = 0,12) (ZooH) und $0,27 \pm 0,32$ (Median = 0,11) (KTH). Im Falle von TS 1 und 2 liegt das 1000 Sr/Ca-Verhältnis des Wirtsgesteins deutlich unter dem der Tropfwässer, weshalb in Abbildung 4.27 (TS 1) und Abbildung 4.28 (TS 2) auf dessen Darstellung verzichtet wurde. Die 1000 Sr/Ca-Verhältnisse werden ab sofort vereinfacht nur noch als Sr/Ca-Verhältnisse ausgedrückt.

In Tabelle 4.31 und Tabelle 4.32 sind die Kenndaten der SE/Ca-Verhältnisse an den fünf Tropfstellen sowie das SE/Ca-Verhältnis des Wirtsgesteins zusammengefasst. Die SE/Ca-Verhältnisse sind ebenfalls in Anhang 1.9-1.13 enthalten.

Tabelle 4.31: Kenndaten der Mg/Ca-Verhältnisse an TS 1-5 sowie des Mg/Ca-Verhältnisses des Wirtsgesteins in/oberhalb der ZooH und KTH (berechnet mit Origin Pro).

Probenahmestelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	0,24	0,83	0,24	0,83	1,37	134
TS 2	0,60	1,11	0,24	1,10	1,88	102
TS 3	0,32	0,41	0,08	0,38	0,75	26

Probenahmestelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 4	0,27	0,56	0,11	0,55	0,79	65
TS 5	0,24	0,50	0,14	0,48	0,91	40
Wirtsgestein (ZooH)	0,52	0,55	0,03	0,57	0,57	3
Wirtsgestein (KTH)	0,37	0,51	0,09	0,55	0,58	4

Tabelle 4.32: Kenndaten der Sr/Ca-Verhältnisse an TS 1-5 sowie des Sr/Ca-Verhältnisses des Wirtsgesteins in/oberhalb der ZooH und KTH (berechnet mit Origin Pro).

Probenahmestelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	0,21	0,43	0,11	0,43	1	134
TS 2	0,31	0,49	0,08	0,48	0,78	102
TS 3	0,27	0,32	0,03	0,31	0,38	26
TS 4	0,22	0,40	0,07	0,40	0,55	65
TS 5	0,29	0,53	0,12	0,51	0,84	40
Wirtsgestein (ZooH)	0,12	0,12	0,01	0,12	0,13	3
Wirtsgestein (KTH)	0,10	0,27	0,32	0,11	0,74	4

In Abbildung 4.27 sind die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 1 graphisch dargestellt.

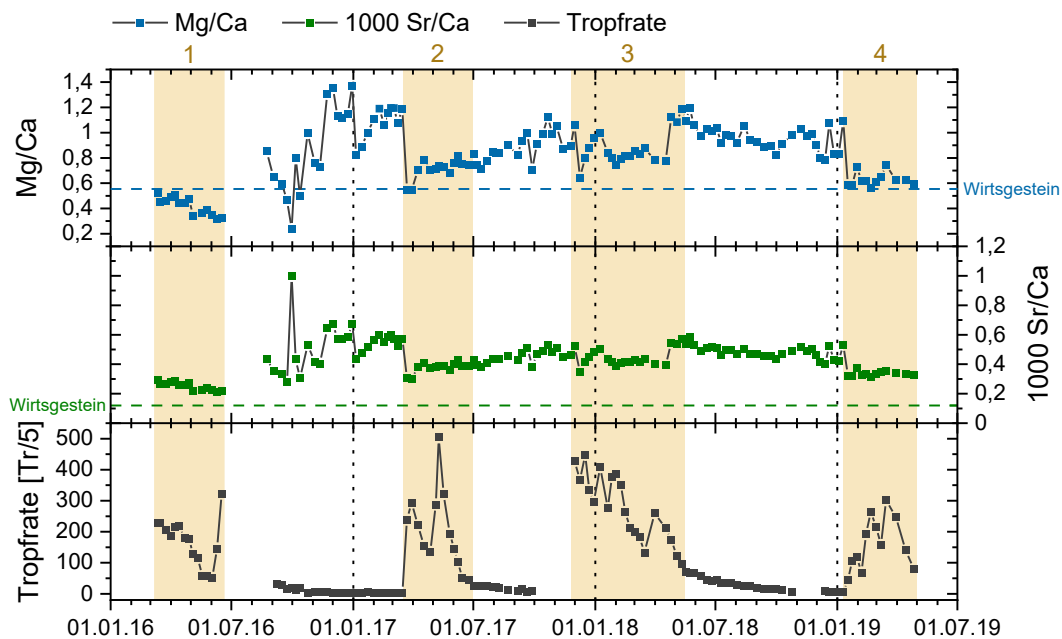


Abbildung 4.27: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Das mittlere **Mg/Ca-Verhältnis an TS 1** liegt bei $0,83 \pm 0,24$ (Median = 0,83). Der Minimalwert beläuft sich auf 0,24 (September 2016) und der Maximalwert auf 1,37 (Dezember 2016). Im ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) treten vergleichsweise geringe Mg/Ca-Verhältnisse auf. Parallel zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 2-4 ist ein Abfall der Mg/Ca-Verhältnisse zu beobachten. Über die Zeiträume Gelb 3 und 4 hinweg bleiben die Werte meist auf einem niedrigen Niveau, im Rahmen von Zeitraum Gelb 2 steigen die Mg/Ca-Verhältnisse direkt wieder an. Zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten sind die Mg/Ca-Verhältnisse in der Regel deutlich erhöht.

Der Mittelwert des **Sr/Ca-Verhältnisses an TS 1** liegt bei $0,43 \pm 0,11$ (Median = 0,43), bei einem Wertebereich zwischen 0,21 (Juni 2016) und 1,00 (September 2016). Im ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten (Gelb 1) fallen die Sr/Ca-Verhältnisse vergleichsweise gering aus. Parallel zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 2 bis 4 kann ein Werteabfall beobachtet werden, wobei die Sr/Ca-Verhältnisse in den Zeiträumen Gelb 3 und 4 über die gesamte Dauer hinweg ein niedriges Niveau beibehalten. Im Falle des Zeitraums Gelb 2 steigen die Werte nach dem Abfall direkt wieder an. Zeitgleich zu den geringeren Tropfraten weisen die Sr/Ca-Verhältnisse überwiegend höhere Werte auf.

In Abbildung 4.28 sind die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 2 graphisch dargestellt.

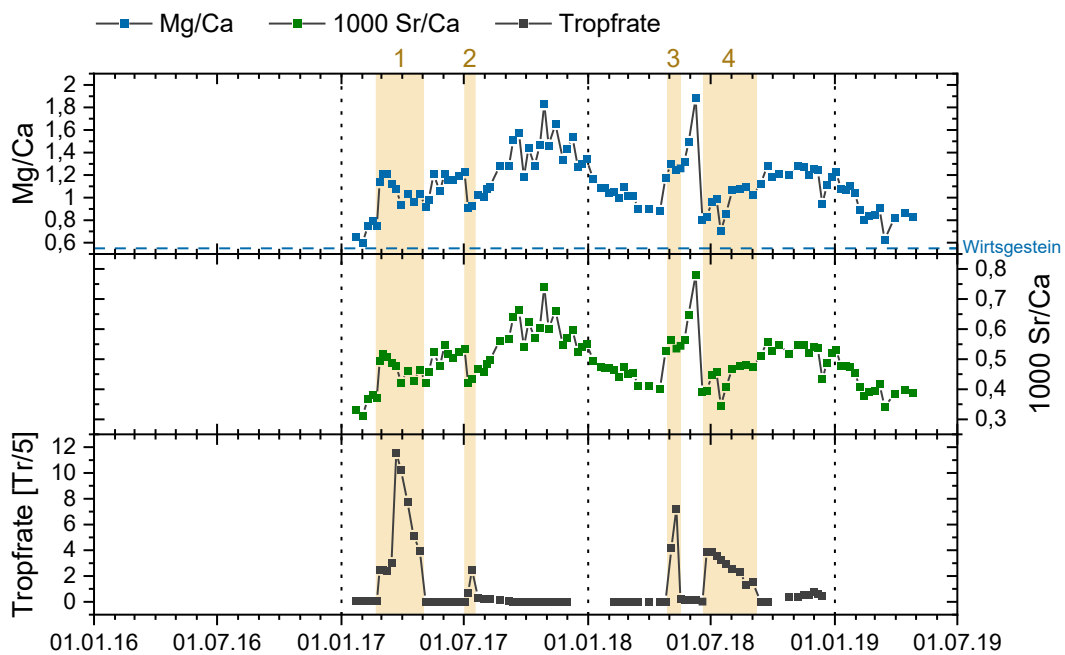


Abbildung 4.28: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Der Mittelwert des **Mg/Ca-Verhältnisses an TS 2** beläuft sich auf $1,11 \pm 0,24$ (Median = 1,10). Minimal werden 0,60 (Februar 2017) und maximal 1,88 (Juni 2018) erreicht. Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen der Zeiträume Gelb 1 und 3 wird ein Anstieg der Mg/Ca-Verhältnisse verzeichnet. Parallel zu den erhöhten Tropfraten in den Zeiträumen Gelb 2 und 4 nehmen die Werte abrupt ab, steigen im Anschluss aber wieder gleichmäßig an. Zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten können meist erhöhte Mg/Ca-Verhältnisse beobachtet werden.

Das mittlere **Sr/Ca-Verhältnis an TS 2** liegt bei $0,49 \pm 0,08$ (Median = 0,48), bei einem Wertebereich zwischen 0,31 (Februar 2017) und 0,78 (Juni 2018). Parallel zu den erhöhten Tropfraten der Zeiträume Gelb 1 und 3 nehmen die Werte jeweils zu. Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 2 und 4 gehen die Werte zurück; mit einem Wiederanstieg im Anschluss. In den Zeiträumen mit geringeren Tropfraten können meist stärker bis stark erhöhte Werte beobachtet werden.

In Abbildung 4.29 sind die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 3 graphisch dargestellt.

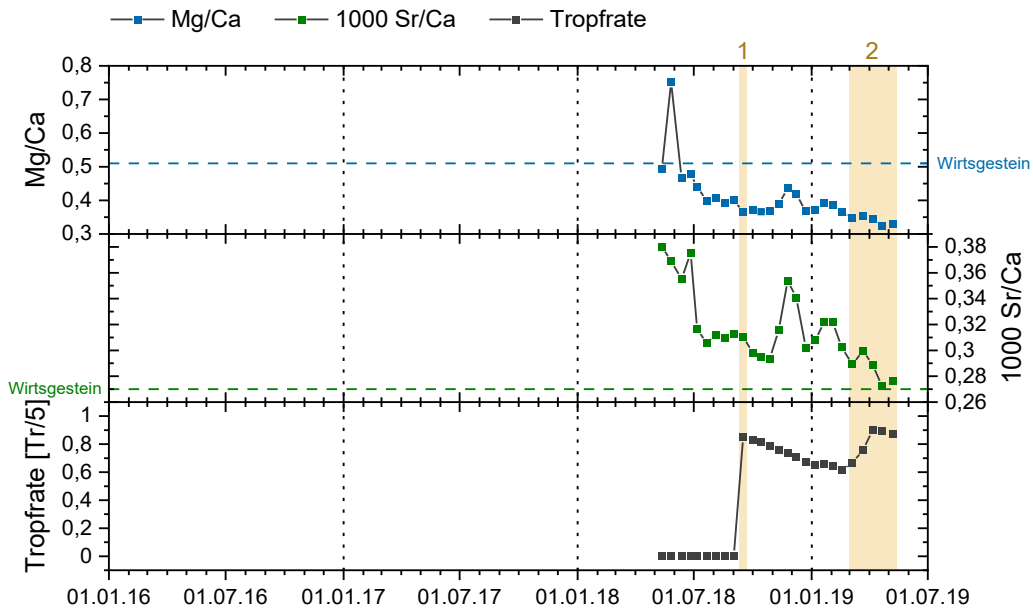


Abbildung 4.29: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Der Mittelwert des **Mg/Ca-Verhältnisses an TS 3** liegt bei $0,41 \pm 0,08$ (Median = 0,38). Der Wertebereich liegt zwischen 0,32 (April 2019) und 0,75 (Mai 2018). Über den Sammelzeitraum ist eine Werteabnahme zu beobachten. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten in den Zeiträumen Gelb 1 und 2 gehen die Mg/Ca-Verhältnisse leicht zurück. Dazwischen sind die Werte leicht bis stärker erhöht.

Das mittlere **Sr/Ca-Verhältnis an TS 3** beläuft sich auf $0,32 \pm 0,03$ (Median = 0,31); mit Werten zwischen 0,27 (April 2019) und 0,38 (Mai 2018). Über den Monitoring-Zeitraum ist eine Werteabnahme festzustellen. Zeitgleich zu den Tropfratenanstiegen in den Zeiträumen Gelb 1 und 2 ist ein leichter Rückgang der Sr/Ca-Verhältnisse zu beobachten. Dazwischen treten meist stärker erhöhte Werte auf.

In Abbildung 4.30 sind die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 4 graphisch dargestellt.

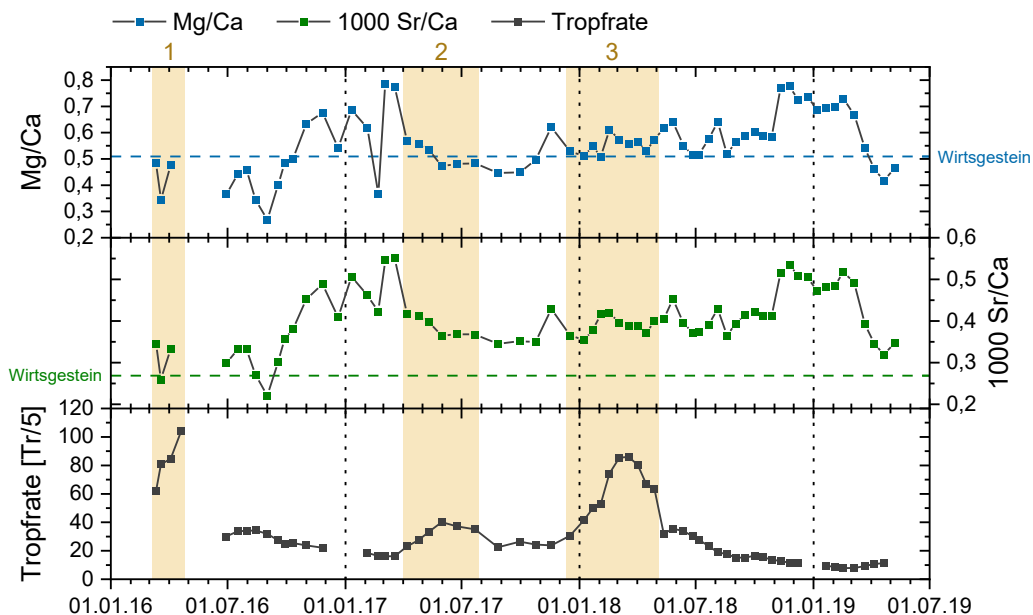


Abbildung 4.30: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Das mittlere **Mg/Ca-Verhältnis an TS 4** liegt bei $0,56 \pm 0,11$ (Median = 0,55). Minimal werden 0,34 (August 2016) und maximal 0,79 (März 2017) registriert. Zeitgleich zur ersten Tropfratenerhöhung (Gelb 1) treten vergleichsweise geringe Werte auf. Zeitgleich zu den erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 2 wird eine Abnahme der Mg/Ca-Verhältnisse beobachtet. Insgesamt fallen die Werte über die Winterzeiträume generell höher aus als über die Sommerzeiträume.

Der Mittelwert des **Sr/Ca-Verhältnisses an TS 4** beläuft sich auf $0,40 \pm 0,07$ (Median = 0,40). Der Minimalwert liegt bei 0,22 (September 2016) und der Maximalwert bei 0,55 (März 2017). Parallel zum ersten Zeitraum erhöhter Tropfraten werden vergleichsweise geringe Werte registriert. Zeitgleich zur Tropfratenerhöhung im Zeitraum Gelb 2 ist eine Abnahme der Sr/Ca-Verhältnisse zu verzeichnen. Häufig treten höhere Werte in den Winter- und geringere Werte in den Sommermonaten auf.

In Abbildung 4.31 sind die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 5 graphisch dargestellt.

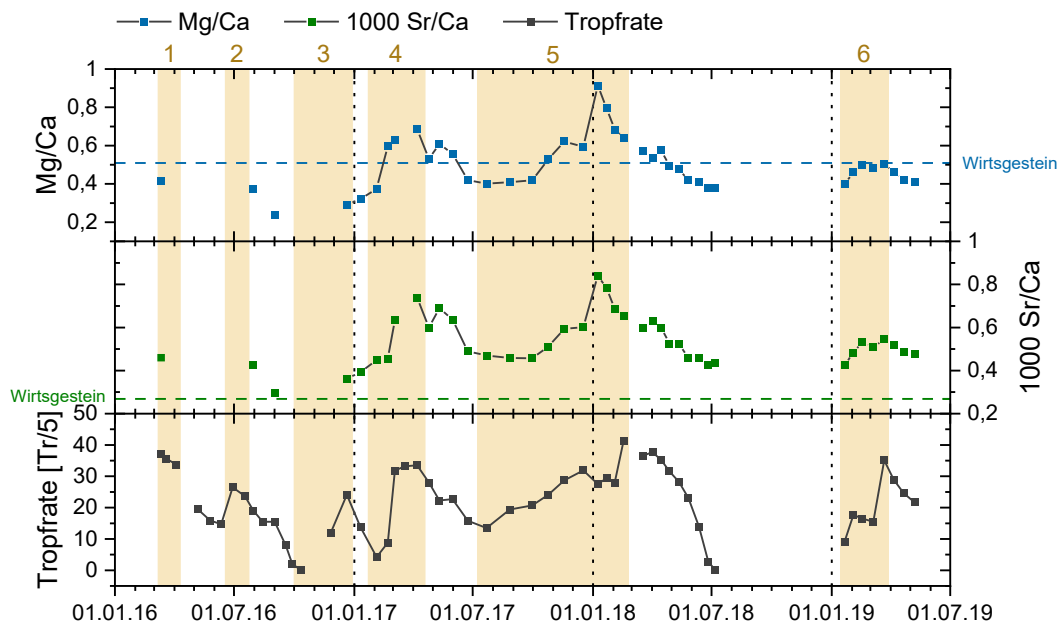


Abbildung 4.31: Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Der Mittelwert des **Mg/Ca-Verhältnisses an TS 5** beläuft sich auf $0,50 \pm 0,11$ (Median = 0,48). Minimal werden 0,24 (September 2016) und maximal 0,91 (Januar 2018) registriert. Zeitgleich zu den Tropfratanstiegen der Zeiträume Gelb 4, 5 und 6 sind Werteanstiege mit direkt daran anschließenden Werteabfällen zu beobachten. Der Verlauf der Mg/Ca-Verhältnisse stimmt damit gut mit dem Verlauf der Tropfrate überein.

Das mittlere **Sr/Ca-Verhältnis an TS 5** liegt bei $0,53 \pm 0,12$ (Median = 0,51), bei einem Wertebereich zwischen 0,29 (September 2016) und 0,84 (Januar 2018). Parallel zu den Zeiträumen erhöhter Tropfraten Gelb 4 bis 6 kann ein Werteanstieg registriert werden. Direkt im Anschluss nehmen die Sr/Ca-Verhältnisse jeweils wieder ab, weshalb der Werteverlauf gut mit dem Verlauf der Tropfrate übereinstimmt.

Um das Auftreten von PCP zu untersuchen, sind in Tabelle 4.33 die Korrelationen (r_p) zwischen der Ca- und Mg-Konzentration, dem Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnis, der Ca- Konzentration und dem Mg/Ca-Verhältnis sowie der Tropfrate und dem Mg/Ca-Verhältnis für jede Tropfstelle aufgelistet.

Tabelle 4.33: Korrelationen (r_p) zwischen Ca vs. Mg, Mg/Ca vs. Sr/Ca, Ca vs. Mg/Ca sowie TR vs. Mg/Ca. Hohe Korrelationen ($> \pm 0,5$ bis $> \pm 0,7$) sind markiert (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Ca vs. Mg	Mg/Ca vs. Sr/Ca	Ca vs. Mg/Ca	TR vs. Mg/Ca	n
TS 1	-0,07	0,78	-0,89	-0,34	122-134
TS 2	-0,00	0,99	-0,95	-0,19	76-102
TS 3	0,45	0,77	-0,34	-0,59	26
TS 4	0,38	0,95	-0,84	-0,30	60-65
TS 5	0,21	0,95	-0,38	0,52	40-56

An **Tropfstelle 1** korreliert das Mg/Ca- mit dem Sr/Ca-Verhältnis mit einem r_p von 0,78 ($p < 0,001$, $n = 134$, $r_{sp} = 0,95$). Ein Zusammenhang von $r_p = -0,89$ ($p < 0,001$, $n = 134$, $r_{sp} = -0,93$) besteht zwischen der Ca-Konzentration und dem Mg/Ca-Verhältnis. **Tropfstelle 2** zeigt eine Korrelation von $r_p = 0,99$ ($p < 0,001$, $n = 102$, $r_{sp} = 0,99$) zwischen dem Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnis sowie eine Korrelation von $r_p = -0,95$ ($p < 0,001$, $n = 102$, $r_{sp} = -0,96$) zwischen der Ca-Konzentration und dem Mg/Ca-Verhältnis. An **Tropfstelle 3** zeigen das Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnis eine Korrelation von $r_p = 0,77$ ($p < 0,001$, $n = 26$, $r_{sp} = 0,90$). **Tropfstelle 4** weist eine Korrelation von $r_p = 0,95$ ($p < 0,001$, $n = 65$, $r_{sp} = 0,93$) zwischen dem Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnis sowie eine Korrelation von $r_p = -0,84$ ($p < 0,001$, $n = 65$, $r_{sp} = 0,82$) zwischen der Ca-Konzentration und dem Mg/Ca-Verhältnis auf. An **Tropfstelle 5** liegt eine Korrelation von $r_p = 0,95$ ($p < 0,001$, $n = 45$, $r_{sp} = 0,92$) zwischen dem Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnis vor.

Zusätzlich dazu wird ein möglicher Einfluss von PCP mithilfe der Modellierung der PCP-Kurven (siehe Abschnitt 2.2.4.3, Gleichung 2.11) und der Anordnung der Datenpunkte entlang dieser Kurven untersucht. Für die Modellierung der PCP-Kurven wurden jeweils die maximalen Ca- sowie die mittleren Mg- und Sr-Konzentrationen verwendet (siehe Tabelle 4.34). Als Verteilungskoeffizienten wurde für Mg ein Wert von 0,02 und für Sr ein Wert von 0,1 nach FAIRCHILD ET AL. (2000) ausgewählt.

Tabelle 4.34: Die für die Modellierung der PCP-Kurven verwendeten Konzentrationen (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Ca-Max [mg/L]	Mg-Mittel [mg/L]	Sr-Mittel [μ g/L]
TS 1	165	51,6	28,0
TS 2	82,1	52,0	23,2
TS 3	57,9	19,0	14,9
TS 4	105	26,4	19,2
TS 5	87,7	28,6	30,7

In Abbildung 4.32 bis Abbildung 4.36 sind die PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca zusammen mit den Tropfwasserproben an TS 1-5 dargestellt und aufgetragen.

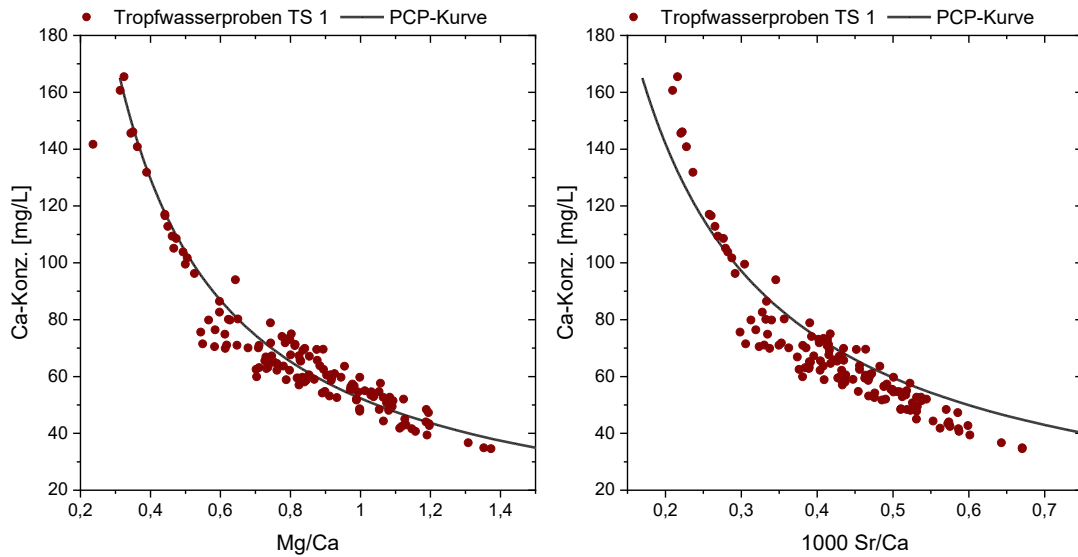


Abbildung 4.32: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 1 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

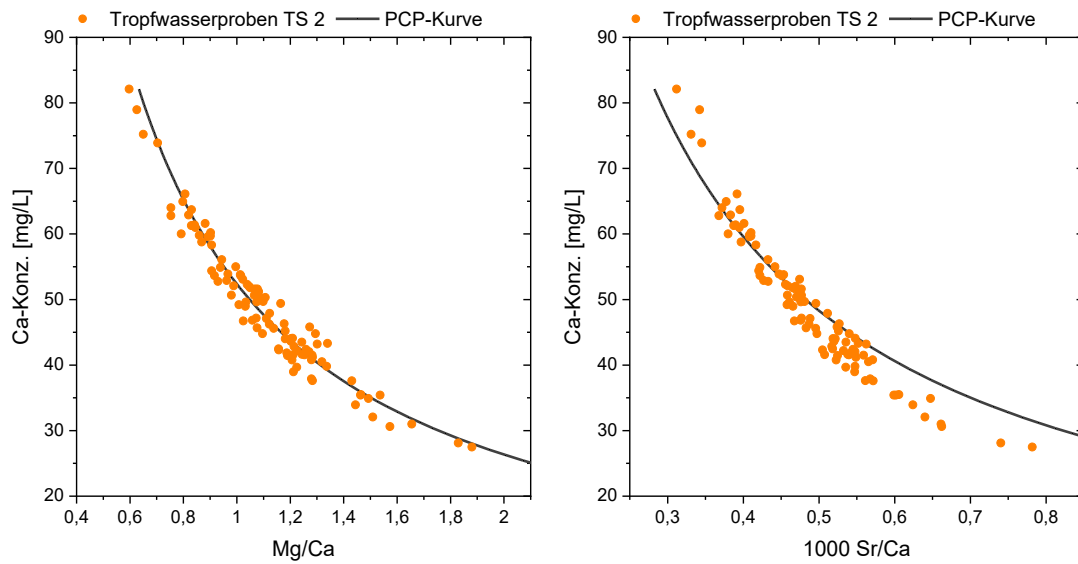


Abbildung 4.33: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

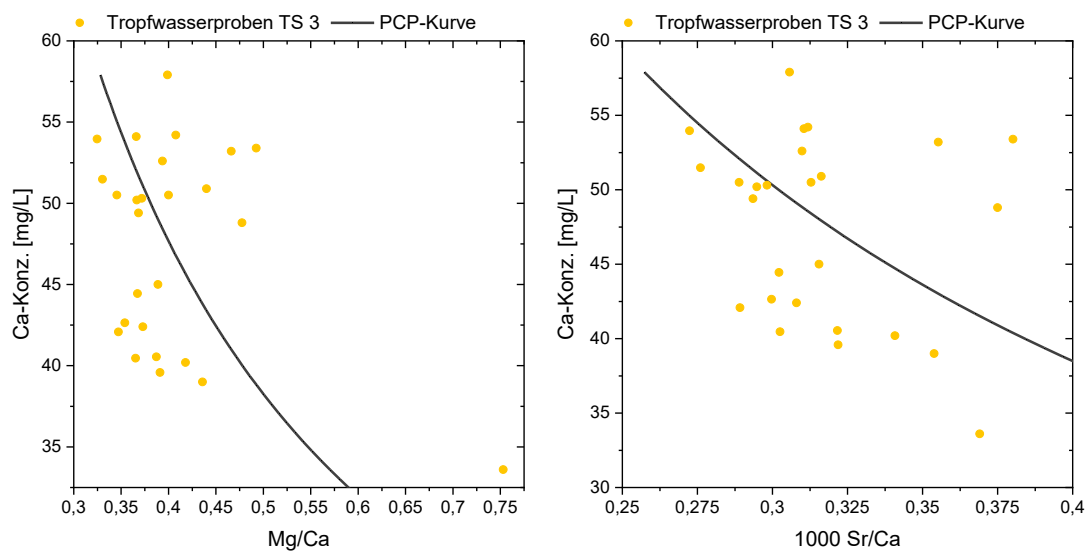


Abbildung 4.34: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 3 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

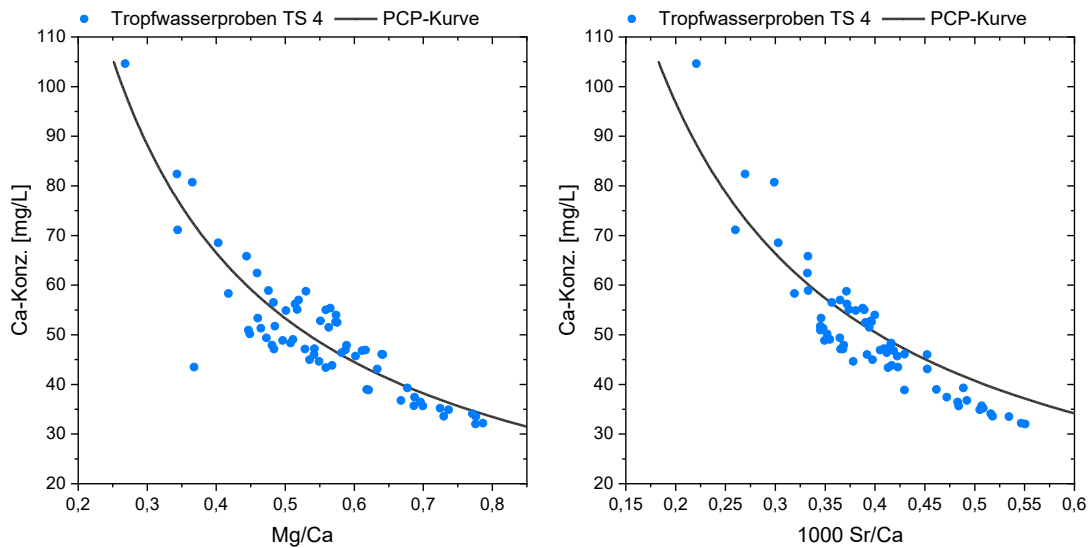


Abbildung 4.35: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

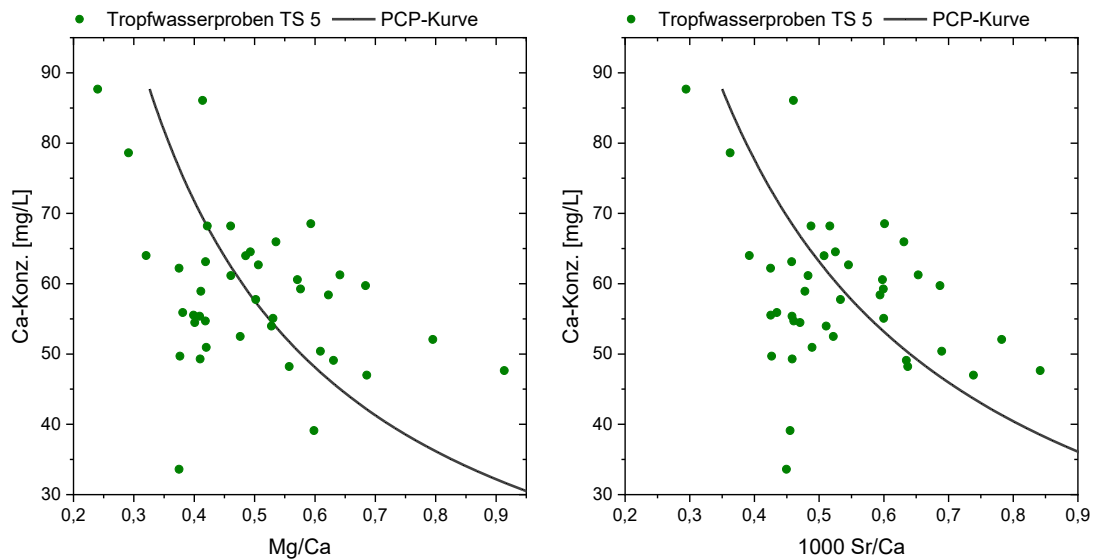


Abbildung 4.36: PCP-Kurven für Mg/Ca und Sr/Ca + Tropfwasserproben an TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

An **Tropfstelle 1** und **Tropfstelle 2** sind die Tropfwasserproben sehr gut entlang der modellierten PCP-Kurven angeordnet. An **Tropfstelle 3** und **Tropfstelle 5** ist eine Anordnung der Tropfwasserproben entlang der beiden PCP-Kurven sowohl für das Mg/Ca- als auch für das Sr/Ca-Verhältnis nicht eindeutig zu erkennen. An **Tropfstelle 4** kann die Übereinstimmung zwischen den modellierten PCP-Kurven und der Anordnung der Datenpunkte als gut beschrieben werden.

Weiterhin wird der Test nach SINCLAIR ET AL. (2012) (siehe Abschnitt 2.2.4.3) durchgeführt, um die Prozesse PCP/ICD zu identifizieren. Hierfür werden $\ln(\text{Mg/Ca})$ und $\ln(\text{Sr/Ca})$ gegeneinander für jede Tropfstelle einzeln aufgetragen und eine Gerade (Linearer Fit) an die Datenpunkte angepasst. In Abbildung 4.37 sind die Diagramme für TS 1 und 2, in Abbildung 4.38 die Diagramme für TS 3 und 4 und in Abbildung 4.39 das Diagramm für TS 5 ersichtlich. Vor der linearen Anpassung wurden in den Datensätzen von TS 1, 3 und 4 jeweils ein stark abweichender Datenpunkt als Ausreiser entfernt.

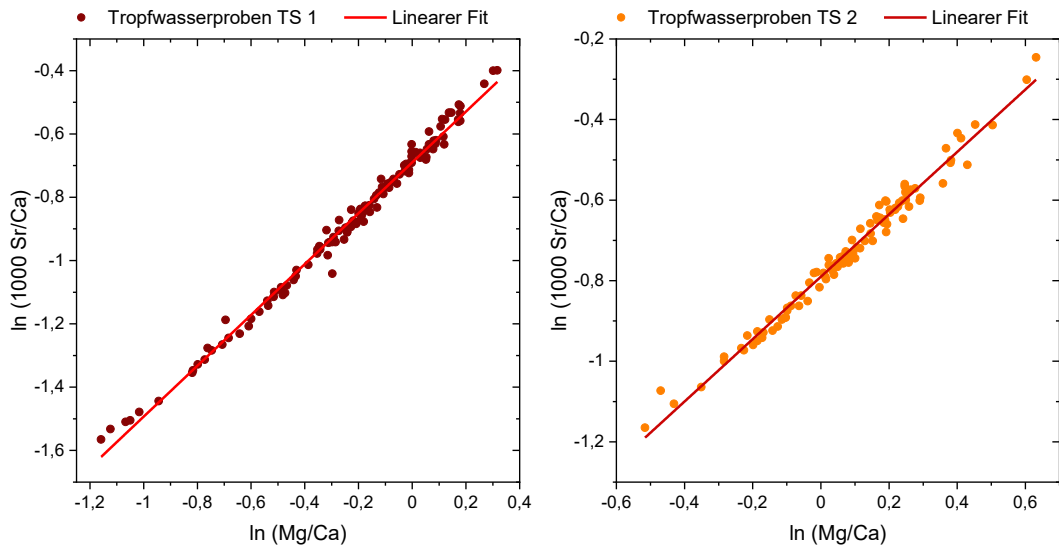


Abbildung 4.37: $\ln(\text{Mg}/\text{Ca})$ - vs. $\ln(\text{Sr}/\text{Ca})$ -Diagramme für TS 1 und 2 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

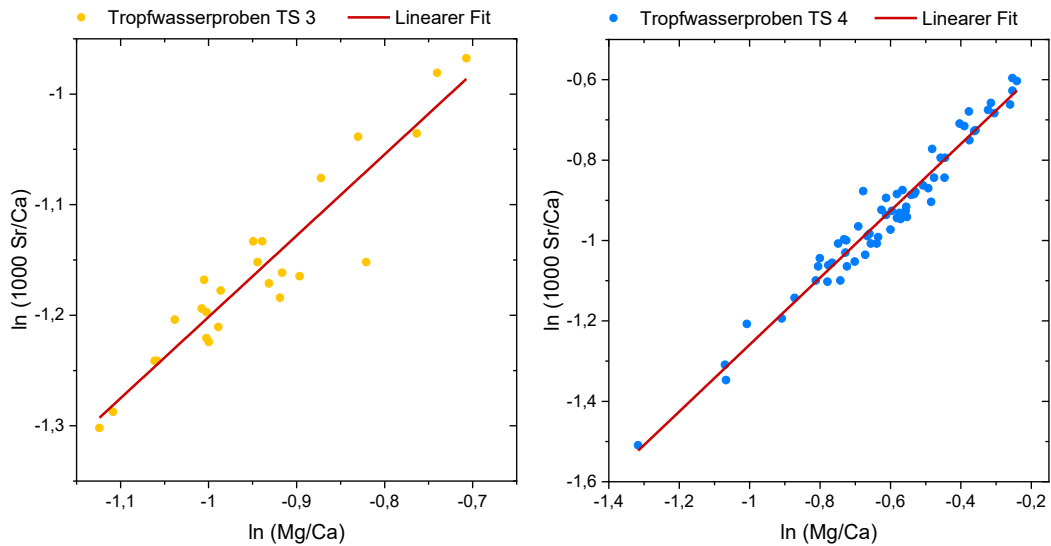


Abbildung 4.38: $\ln(\text{Mg}/\text{Ca})$ - vs. $\ln(\text{Sr}/\text{Ca})$ -Diagramme für TS 3 und 4 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

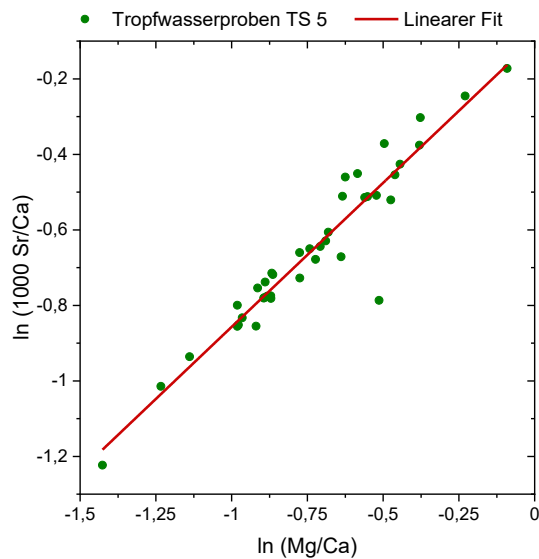


Abbildung 4.39: $\ln(\text{Mg}/\text{Ca})$ - vs. $\ln(\text{Sr}/\text{Ca})$ -Diagramm für TS 5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.35 sind die Steigungen der linearen Anpassungsgeraden inklusive der Standardfehler und r_p 's der Linearen Fits aufgelistet.

Tabelle 4.35: Übersicht über die Steigungen der linearen Anpassungsgeraden in Abbildung 4.37 bis Abbildung 4.39 inklusive Standardfehler, r_p und n der Linearen Fits.

Tropfstelle	Steigung	Standardfehler	r_p	n
TS 1	0,803	0,007	0,99	133
TS 2	0,775	0,011	0,99	102
TS 3	0,735	0,055	0,94	25
TS 4	0,832	0,021	0,98	64
TS 5	0,763	0,039	0,95	40

Die Anpassungsgerade für **Tropfstelle 1** besitzt eine Steigung von $0,803 \pm 0,007$. Der Lineare Fit weist einen r_p von 0,99 ($n = 133$) auf. Die Gerade für **Tropfstelle 2** zeigt eine Steigung von $0,775 \pm 0,011$ an. Die lineare Anpassung besitzt dabei ein r_p von 0,99 ($n = 102$). Die lineare Anpassung an die Datenpunkte von **Tropfstelle 3** resultiert in einer Steigung von $0,735 \pm 0,055$, bei einem r_p von 0,94 ($n = 25$). Die Gerade für **Tropfstelle 4** weist eine Steigung von $0,832 \pm 0,021$ auf. Der Lineare Fit besitzt einen r_p von 0,98 ($n = 64$). Für **Tropfstelle 5** resultiert die lineare Datenanpassung in einer Steigung von $0,763 \pm 0,039$. Die lineare Anpassung zeigt ein r_p von 0,95 ($n = 40$).

4.3.4.8 Input-Signal des Niederschlags bezüglich der Haupt- und Spurenelemente

In Tabelle 4.36 sind die Kenndaten der Ca-Konzentration und der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 in den sieben Niederschlagsproben aufgelistet, die am Niederschlagssammler entnommen wurden. Der Vollständigkeit halber wird auf alle SE eingegangen, deren Variationen in den Tropfwasserproben beschrieben wurden. Die Messergebnisse sind in Anhang 1.14 (Anhang 1) ersichtlich.

Tabelle 4.36: Kenndaten der Ca-Konzentration und der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 in den sieben Niederschlagsproben. Die Kenngrößen der Elemente Ca, Mg, Na und K sind in mg/L angegeben, die der Elemente Sr, Ba, Al, Fe, Zn und P in $\mu\text{g/L}$ (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	5,51	9,53	4,29	8,81	18,1	7
Mg	1,05	1,97	0,69	1,90	3,23	7
Sr	4,99	7,53	2,42	7,40	10,9	7
Ba	13,6	52,0	40,4	37,0	127	7
Na	0,84	1,82	0,99	1,42	3,91	7
K	0,43	3,90	4,44	1,51	12,5	7
Al	6,22	10,1	3,31	10,4	14,8	7
Fe	5,57	16,1	11,3	9,23	32,9	7
Zn	680	1206	468	1033	1952	7
P	20,3	164	170	118	479	7

Die Ca-Konzentration liegt im Mittel bei $9,53 \pm 4,29$ (Median = 8,81 mg/L) und die Mg-Konzentration durchschnittlich bei $1,97 \pm 0,69$ mg/L (Median = 1,90 mg/L). Sr und Ba sind durchschnittlich mit $7,53 \pm 2,43$ (Median = 7,40 $\mu\text{g/L}$) und $52,0 \pm 40,4$ $\mu\text{g/L}$ (Median = 37,0 $\mu\text{g/L}$) vertreten. Der Mittelwert der Na- und K-Gehalte beläuft sich auf $1,82 \pm 0,99$ (Median = 1,42 mg/L) und $3,90 \pm 4,44$ mg/L (Median = 1,51 mg/L). Al ist durchschnittlich mit $10,1 \pm 3,31$ (Median = 10,4 $\mu\text{g/L}$) und Fe im Mittel mit $16,1 \pm 11,3$ $\mu\text{g/L}$ (Median = 9,23 $\mu\text{g/L}$) vertreten. Die Mittelwerte der Zn- und P-Konzentration belaufen sich auf 1.206 ± 468 (Median = 1.033 $\mu\text{g/L}$) und 164 ± 170 $\mu\text{g/L}$ (Median = 118 $\mu\text{g/L}$).

4.3.4.9 Qualitätsbetrachtung 1 der Haupt- und Spurenelementanalyse mittels ICP-MS

Im Rahmen einer ersten Qualitätsbetrachtung wird auf die Richtigkeit und Genauigkeit der Standardmessungen eingegangen. Wie bereits erwähnt werden die Elemente Mg, Na und K hier nun (wieder) als Hauptelemente bezeichnet.

Die Haupt- und Spurenelementkonzentrationen in den Tropfwasser- und Niederschlagsproben wurden mittels ICP-MS im Rahmen von 11 Messkampagnen mit jeweils 1-3 Proben-Batches (insgesamt 19 Proben-Batches) bestimmt. Die IST-Werte der verwendeten Standards CRM-TMDW (Haupt- und Spurenelementkonzentrationen) und CRM-RW (Hauptelementkonzentrationen) wurden für jeden Proben-Batch separat ermittelt (n = 19). Für P liegt für den Standard CRM-TMDW kein SOLL-Wert vor, weshalb dieses SE nicht in die Qualitätsbetrachtung miteinbezogen wird. Im Rahmen der ersten Messkampagne (1 Proben-Batch) wurden die IST-Werte des Standards CRM-RW nicht ermittelt, weshalb der Datensatz hier aus 18 IST-Werten besteht.

In Tabelle 4.37 sind die Kenndaten Minimum, Maximum und Mittelwert bezogen auf die Messungen des Standards CRM-TMDW für die Hauptelemente Na, Mg, K, Ca und die Spurenelemente Al, Fe, Zn, Sr und Ba aufgelistet. Die Genauigkeit der Standardmessungen wird neben der absoluten Standardabweichung (SD) [mg/L oder $\mu\text{g/L}$] auch mit der rel. Standardabweichung (RSD) in % angegeben. Für die Beschreibung der Richtigkeit der Standardmessungen, für die das Mittel (als IST-Wert) mit dem SOLL-Wert des Standards verglichen wird, wird neben dem absoluten Fehler [mg/L oder $\mu\text{g/L}$] auch der relative Fehler (Rel. Fehler) in % verwendet. Von einer hohen Richtigkeit der Standardmessung wird dann gesprochen, wenn der rel. Fehler zwischen SOLL- und IST-Wert unter 5 % liegt (Pers. Komm., DR. ELISABETH EICHE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE).

Tabelle 4.37: Kenndaten des Standards CRM-TMDW für die Qualitätsbetrachtung der Haupt- und Spurenelementanalyse der Tropf- und Niederschlagswässer mittels ICP-MS. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in mg/L bzw. $\mu\text{g/L}$ angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	Na	Mg	K	Ca	Al	Fe	Zn	Sr	Ba
Min	0,45	1,56	0,50	6,13	25,2	18,6	15,0	60,0	99,3
Max	0,48	1,69	0,53	6,58	26,9	19,6	16,3	63,1	102,8
Mittel (IST)	0,47	1,61	0,51	6,38	26,1	19,0	15,4	61,7	101,2

Kenngröße	Na	Mg	K	Ca	Al	Fe	Zn	Sr	Ba
n	19	19	19	19	19	19	19	19	19
SD	0,01	0,04	0,01	0,11	0,4	0,25	0,28	0,91	0,99
RSD [%]	1,80	2,33	1,60	1,80	1,53	1,30	1,84	1,47	0,98
SOLL-Wert	0,46	1,60	0,50	6,20	25,0	18,0	15,0	60,0	100,0
Fehler	0,01	0,01	0,01	0,18	1,06	0,95	0,45	1,66	1,17
Rel. Fehler [%]	1,26	0,82	2,63	2,95	4,23	5,29	2,98	2,76	1,17

Bezogen auf die **Genauigkeit** der Elementmessungen liegen nahezu alle rel. Standardabweichungen unter 2 %. Lediglich Mg zeigt mit 2,33 % den einzigen Wert über 2 % und somit die höchste rel. Standardabweichung an. Ba weist mit 0,98 % die geringste rel. Standardabweichung auf. Die durchschnittliche rel. Standardabweichung aller Haupt- und Spurenelemente liegt bei 1,63 %. Hinsichtlich der **Richtigkeit** der Standardmessungen liegen alle IST-Werte über den SOLL-Werten des Referenzmaterials; die Wiederfindungsrate liegt damit durchgehend bei > 100 %. Fast alle rel. Fehlerangaben liegen dabei unter der Grenze von 5 %. Lediglich der rel. Fehler von Fe zeigt mit 5,29 % einen etwas zu hohen Wert an. Der rel. Fehler für Mg fällt mit 0,82 % am geringsten aus. Bezogen auf die rel. Fehlerangaben aller Elemente liegt der rel. Fehler der Standardmessungen bei 2,68 %.

Mit durchschnittlichen rel. Standardabweichungen von < 2 % und einem durchschnittlichen rel. Fehler von < 3 % kann bezogen auf die Messung des Standards CRM-TMDW demnach von einer hohen Genauigkeit und Richtigkeit der ICP-MS-Analyse gesprochen werden.

In Tabelle 4.38 sind die Kenndaten bezogen auf die Messungen des Standards CRM-RW für die Hauptelemente Na, Mg, K und Ca aufgelistet.

Tabelle 4.38: Kenndaten des Standards CRM-RW für die Qualitätsbetrachtung der Hauptelementanalyse der Tropf- und Niederschlagswässer mittels ICP-MS. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in mg/L angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	Hauptelemente [mg/L]			
	Na	Mg	K	Ca
Min	157,7	20,4	5,33	25,0
Max	169,5	22,3	5,90	26,7
Mittel (IST)	165,8	21,5	5,60	26,0
n	18	18	18	18
SD	3,47	0,48	0,16	0,52
RSD [%]	2,10	2,24	2,83	2,02
SOLL-Wert	163,0	21,7	5,53	25,1
Fehler	2,79	0,16	0,07	0,93
Rel. Fehler [%]	1,71	0,74	1,34	3,70

Hinsichtlich der **Genauigkeit** liegen alle rel. Standardabweichungen unter 3 %. Die höchste rel. Standardabweichung weist K mit 2,83 % auf. Ca besitzt mit 2,02 % die geringste rel.

Standardabweichung. Die durchschnittliche rel. Standardabweichung aller vier Hauptelemente liegt bei 2,30 %. Hinsichtlich der **Richtigkeit** der Standardmessung liegen die IST-Werte der Hauptelemente Na, K und Ca über den Sollwerten und damit die Wiederfindungsrate > 100 %. Für Mg liegt der IST-Wert unter dem Sollwert; die Wiederfindungsrate liegt damit < 100 %. Mg weist mit 0,74 % den geringsten rel. Fehler und Ca mit 3,70 % den höchsten rel. Fehler auf. Im Schnitt liegt der rel. Fehler für alle Hauptelemente bei 1,87 %. Alle vier rel. Fehlerwerte liegen damit unter der Grenze von 5 %.

Mit durchschnittlichen rel. Standardabweichungen von < 3 % und einem durchschnittlichen rel. Fehler von < 2 % kann somit auch bezogen auf die Messung des Standards CRM-RW von einer hohen Genauigkeit und Richtigkeit der ICP-MS-Analyse gesprochen werden.

4.3.4.10 Qualitätsbetrachtung 2 der Haupt- und Spurenelementanalyse mittels ICP-MS

Im Rahmen einer zweiten Qualitätsbetrachtung wurden für alle Tropfwasserproben Ionenbilanzen mittels PHREEQC Interactive berechnet. Auf den ebenfalls mithilfe von PHREEQC Interactive berechneten SI_{Calcit} der Tropfwasserproben wird erst in Abschnitt 4.3.6 näher eingegangen.

Nach WISOTZKY ET AL. (2018) kann von einer tolerablen Ionenbilanz gesprochen werden, wenn der Fehler < 5 % liegt. Aufgrund der Tatsache, dass (1) HCO_3^- als einziges Anion miteinbezogen wird, (2) die Messwerte der HCO_3^- -Konzentration, der Wassertemperatur und des pH-Wertes aufgrund der geringeren Auflösung über große Zeiträume als konstant angenommen werden (müssen) und (3) die Tropfwasserproben als halb offene Pathogefäße mehrere Tage und Wochen in der Höhle positioniert und damit leicht Verunreinigung durch Staub, Aerosole und/oder Sediment ausgesetzt sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Ionenbilanzierung eine Abweichung von ± 20 % (Pers. Komm., PROF. DR. THOMAS NEUMANN, TU BERLIN) als tolerabler Fehlerbereich festgelegt.

In Tabelle 4.39 sind die Kenndaten der Ionenbilanzen [$\pm\%$] der Tropfwasserproben an TS 1-5 aufgelistet. Die Ionenbilanzen der Einzelproben sind ebenfalls in Anhang 1.9-1.13 zu finden. Wichtig zu erwähnen ist, dass hier mit dem Minimalwert nicht der geringste Fehler zum Idealwert bzw. Ladungsausgleich (Ionenbilanz = 0 %), sondern der größte negative Fehler und damit theoretisch das negative Maximum gemeint ist.

Tabelle 4.39: Kenndaten [$\pm\%$] der Ionenbilanzen der Tropfwasserproben an TS 1-5 (berechnet mit PHREEQC Interactive).

Tropfstelle/Probenart	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1	-18,5	-5,63	7,89	-6,41	31,0	136
TS 2	-10,7	-0,53	4,11	-0,39	7,84	102
TS 3	-19,64	-5,73	5,05	-6,11	5,42	26
TS 4	-16,0	2,90	8,81	0,95	35,9	69
TS 5	-50,1	5,75	27,3	1,27	80,3	53

Die Tropfwasserproben an **Tropfstelle 1** zeigen einen mittleren Fehler von $-5,63 \pm 7,89$ % (Median = $-6,41$ %). Das Minimum liegt bei $-18,5$ und der Maximalwert bei $31,0$ %. Während damit der mittlere und der größte negative Fehler noch in dem tolerablen Fehlerbereich liegen, liegt die größte positive Abweichung deutlich außerhalb der Variation von ± 20 %. Der maximale positive und ein zweiter stark erhöhter Fehler ($30,3$ %) treten in zwei Tropfwasserproben im Juni und September 2016 auf. Ohne Berücksichtigung dieser beiden Tropfwasserproben liegt das Maximum bei $14,6$ und der Mittelwert bei $-6,17 \pm 6,57$ % (Median = $-6,50$ %, $n = 134$).

Die Tropfwasserproben an **Tropfstelle 2** zeigen mit einem mittleren Fehler von $-0,53 \pm 7,89$ % (Median = $-0,39$ %) eine ausgeglichene Ionenbilanz. Auch das Minimum und Maximum liegt mit Werten von $-10,7$ und $7,84$ % deutlich in dem tolerablen Fehlerbereich.

Der mittlere Fehler der Tropfwasserproben an **Tropfstelle 3** liegt mit $-5,73 \pm 5,05$ % (Median = $-6,11$ %) deutlich in dem Bereich von ± 20 %. Während der maximal positive Fehler mit $5,42$ % ebenfalls als tolerabel beschrieben werden kann, fällt der maximal negative Fehler mit $-19,64$ % deutlich schlechter aus, liegt aber dennoch knapp in der festgelegten Fehlervariation.

Die Tropfwasserproben an **Tropfstelle 4** zeigen mit einem Fehler von durchschnittlich $2,9 \pm 8,81$ % eine ausgewogene Ionenbilanz. Während das Minimum mit $-16,0$ % hier ebenfalls in einem akzeptablen Fehlerbereich liegt, liegt der maximal positive Fehler mit $35,9$ % weit außerhalb des Bereichs von ± 20 %. Dieses Maximum und drei weitere stark erhöhte Fehler von $20,8$ bis $31,7$ % treten in vier Tropfwasserproben im April-Juni 2016 auf. Ohne diese vier Proben würde das Maximum bei $15,0$ % und der Mittelwert bei $1,30 \pm 5,98$ % (Median = $0,69$ %, $n = 65$) liegen.

Während der durchschnittliche Fehler in den Tropfwasserproben an **Tropfstelle 5** mit $5,75 \pm 27,3$ % als tolerierbar zu bezeichnen ist, liegt der maximal negative Fehler mit $-50,1$ % und der maximal positive Fehler mit $80,3$ % weit außerhalb des Bereichs von ± 20 %. Das Maximum und sieben weitere stark erhöhte Fehler ($26,8$ bis $77,2$ %) treten in acht Tropfwasserproben im Zeitraum März bis August 2016 auf. Der maximal negative Fehler tritt im März 2017 und drei weitere stark negative Fehler mit $-29,7$ bis $-40,6$ % im Zeitraum September-Dezember 2016 auf. Ohne diese neun Proben würde das Minimum bei $-19,6$, das Maximum bei $19,0$ und der Mittelwert bei $-0,24 \pm 11,4$ % (Median = $-0,83$ %, $n = 40$) liegen.

4.3.5 Variation der stabilen Wasserisotope in den Niederschlag- und Tropfwässern

4.3.5.1 Das $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Inputsignal des Niederschlags und die Konstruktion der LMWL

In Abbildung 4.40 ist der Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Niederschlagsproben dargestellt. Für einen besseren Vergleich der Datensätze der Tropfwasser- und Niederschlagsproben wurde für beide Probenarten der identische Darstellungszeitraum gewählt. Zusätzlich dazu wurde der Verlauf der

Außentemperatur auf Höhe der ZooH (gemittelt für die Beprobungszeiträume) sowie die am Niederschlagssammler aufgezeichnete Niederschlagsmenge berücksichtigt.

Wie bereits in Abbildung 4.9 gezeigt, ist in den rot markierten Bereichen der Niederschlag an der DWD-Station Bamberg mindestens einmal pro Sammelzeitraum in Form von Schnee registriert worden.

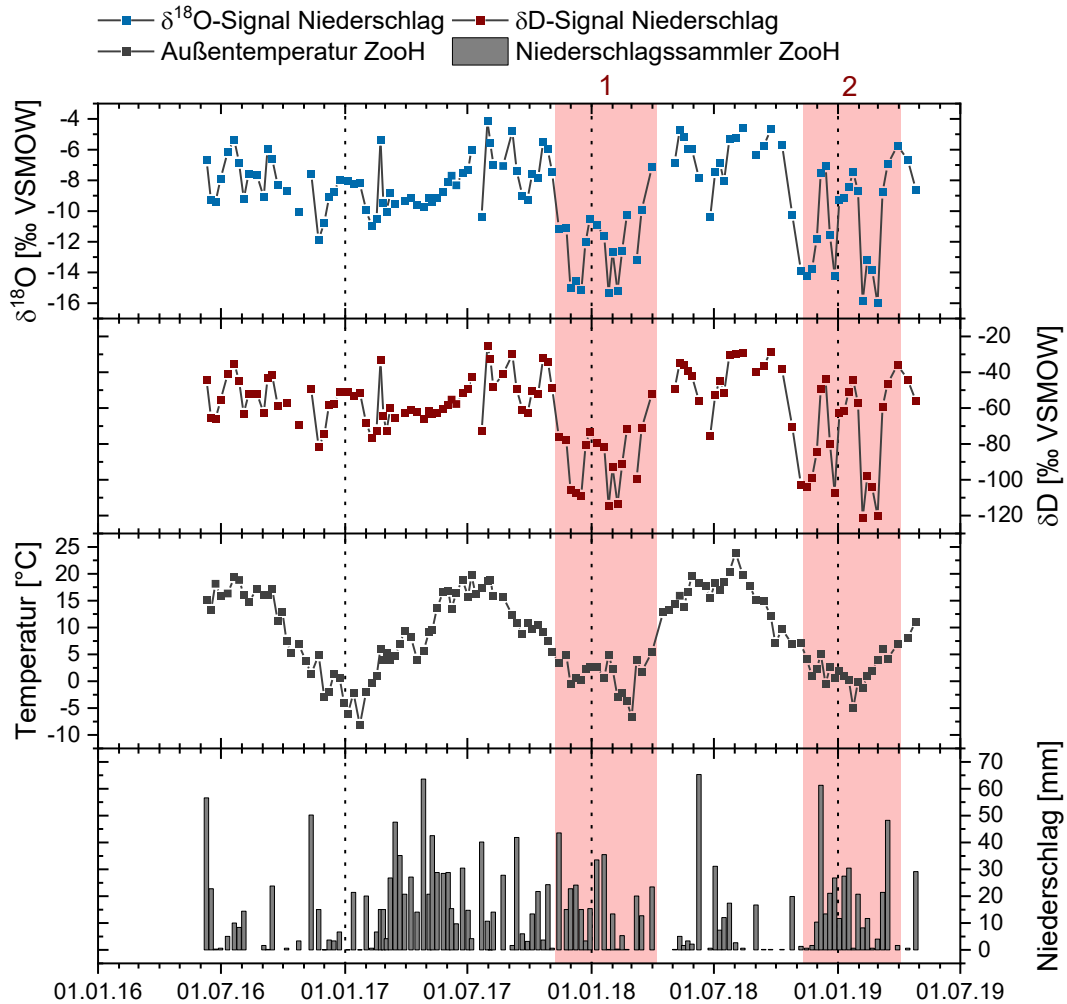


Abbildung 4.40: Verlauf des $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Signals der am Niederschlagssammler (ZooH) entnommenen Niederschlagsproben im Zeitraum Juni 2016 bis April 2019. Zusätzlich dazu ist der Verlauf der Oberflächentemperatur auf Höhe der ZooH und die am Niederschlagssammler aufgezeichnete Niederschlagsmenge berücksichtigt (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.40 sind die Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Niederschlagsproben berechnet. Der vollständige Datensatz ist in Anhang 1.15 (Anhang 1) zu finden.

Tabelle 4.40: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Niederschlagsproben für den in Abbildung 4.40 dargestellten gesamten Monitoring-Zeitraum und jeweils für die gesamten Winter- und Sommerzeiträume. Alle Isotopenverhältnisse sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Isotopensignal	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$ -Signal gesamt	-16,0	-8,95	2,79	-8,69	-4,10	118
δD -Signal gesamt	-121	-61,5	22,3	-58,0	-25,3	118
$\delta^{18}\text{O}$ -Signal Winter	-16	-10,3	2,83	-10,0	-5,34	64
δD -Signal Winter	-121	-71,8	23,7	-69,8	-31,9	64

Isotopensignal	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$ -Signal Sommer	-10,4	-7,31	1,64	-7,33	-4,1	54
δD -Signal Sommer	-75,7	-49,4	12,4	-50,5	-25,3	54

Der Mittelwert der $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagswerte liegt bei $-8,95 \pm 2,79$ ‰ (Median = $-8,69$ ‰). Das Minimum liegt bei -16 (Ende Februar 2019) und das Maximum bei $-4,1$ ‰ (Juli 2017). In den Sommerhalbjahren werden vorwiegend schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse bei einem jeweils ähnlichen Wertenniveau registriert. In den Winterhalbjahren 2017/2018 und 2018/2019 und damit zeitgleich zu den Zeiträumen Rot 1 und 2 treten überwiegend leichte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf, wobei hier ebenso auch bereichsweise schwerere Verhältnisse zu beobachten sind. Hingegen fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im Winterhalbjahr 2016/2017 insgesamt deutlich schwerer aus, sodass der Unterschied zwischen den schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Sommer- und leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Wintermonate hier geringer ausfallen als in den beiden Folgejahren.

Vergleicht man die $\delta^{18}\text{O}$ - mit der δD -Datenkurve so fällt auf, dass beide deckungsgleich verlaufen und auch entlang der δD -Datenkurve leichte Isotopiewerte gerade im Winter und schwere Isotopiewerte vor allem im Sommer auftreten. Der Mittelwert der δD -Niederschlagswerte liegt bei $-61,5 \pm 22,3$ ‰ (Median = $-58,0$ ‰), bei einem Minimum von -121 ‰ (Februar 2019) und einem Maximum von $-25,3$ ‰ (Juli 2017). Die Datensätze korrelieren mit einem r_p von $0,99$ ($p < 0,001$, $n = 118$, $r_{sp} = 0,99$).

Zusätzlich zu den Gesamtmittelwerten wurden in Tabelle 4.40 auch die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Mittelwerte der Winter- (Oktober-März) und Sommerhalbjahre (April-September) berücksichtigt. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert liegt demnach in den Wintermonaten bei $-10,3 \pm 2,83$ ‰ (Median = $-10,0$ ‰) und in den Sommermonaten bei $-7,31 \pm 1,64$ ‰ (Median = $-7,33$ ‰). Der δD -Mittelwert beläuft sich über den Winterzeitraum auf $-71,8 \pm 23,7$ ‰ (Median = $-69,8$ ‰) und über den Sommerzeitraum auf $-49,4 \pm 12,4$ ‰ (Median = $-50,5$ ‰). Damit fällt das Wintersignal der beiden stabilen Wasserisotope im Vergleich zum Sommersignal ca. 30 % leichter aus. Während sich dabei die jeweiligen Maximalwerte mit $-5,34$ und $-4,1$ ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. mit $-31,9$ und $-25,3$ ‰ (δD) nur vergleichsweise wenig unterscheiden, sind es vor allem die jeweiligen Minimalwerte, die mit -16 und $-10,4$ ‰ ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. -121 und $-75,7$ ‰ (δD) starke Differenzen aufweisen.

Die Gegenüberstellung der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte mit den über die jeweiligen Beprobungszeiträume gemittelten Werten der Außentemperatur auf Höhe der ZooH ergab eine Korrelation von $r_p = 0,58$ ($p < 0,001$, $n = 118$, $r_{sp} = 0,61$) zwischen dem $\delta^{18}\text{O}$ - und dem Temperatursignal und eine Korrelation von $r_p = 0,54$ ($p < 0,001$, $n = 118$, $r_{sp} = 0,54$) zwischen den δD - und Temperaturwerten.

In Abbildung 4.41 sind die δD - gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Niederschlagsproben graphisch aufgetragen.

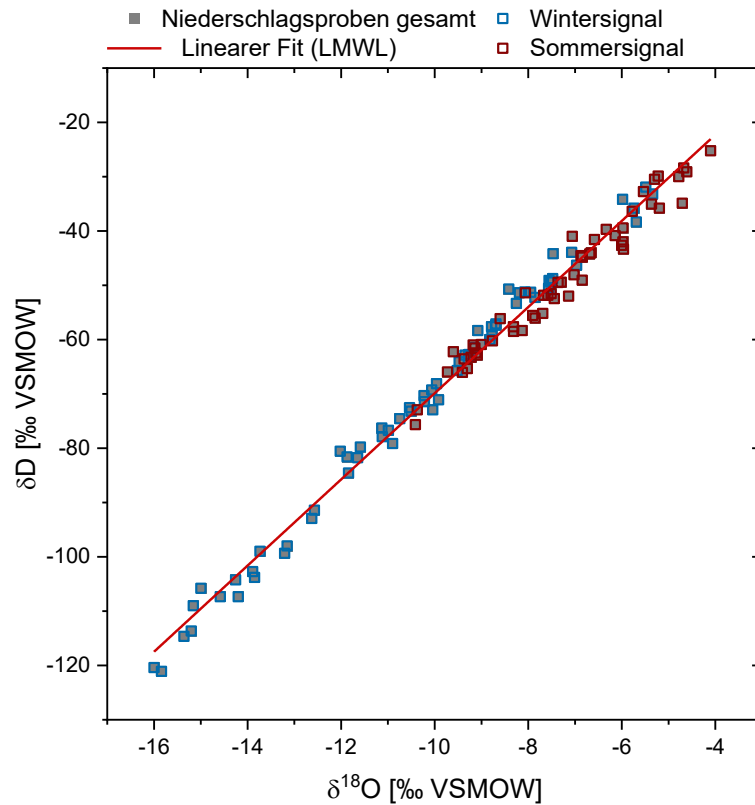


Abbildung 4.41: Graphische Auftragung der δD - gegen die $\delta^{18}O$ -Werte der Niederschlagsproben. Der lineare Fit entspricht der aus den gesamten Niederschlagsproben konstruierten LMWL (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Neben der in Abbildung 4.41 dargestellten LMWL der gesamten Niederschlagsproben wurde außerdem jeweils eine LMWL aus den Datenpunkten des Winter- und Sommersignals konstruiert. In Tabelle 4.41 sind die drei Geradengleichungen ($\delta D = s \cdot \delta^{18}O + d$) mit den jeweiligen Standardfehlern der Steigung (s) und des y-Achsenabschnitts (d -Überschuss bzw. d) zusammengefasst. Weiterhin ist als vierte Geradengleichung die LMWL der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern ($49^{\circ}35'49,56''N$, $11^{\circ}0'19,79''E$; 270 m ü. NN) in Erlangen berücksichtigt ($\delta^{18}O$ - und δD -Monatswerte; Zeitraum: März 2016 bis Dezember 2018; $n = 34$). Das GeoZentrum stellt die einzige GNIP-Station in der näheren Umgebung des Projektgebietes dar, an der das $\delta^{18}O$ - und δD -Niederschlagssignal größtenteils zeitgleich zum Monitoring-Zeitraum registriert wurde. Die $\delta^{18}O$ - und δD -Mittelwerte liegen bei $9,22 \pm 2,87$ (Median = $-9,53$ ‰) und $-65,5 \pm 22,5$ ‰ (Median = $-67,2$ ‰), mit Minimalwerten von $-14,7$ ($\delta^{18}O$) und -104 (δD) und Maximalwerten von $-4,6$ ($\delta^{18}O$) und $-29,6$ ‰ (δD). Alle verwendeten GNIP-Monatsdaten (NUCLEUS.IAEA.ORG, 2021) sind in Anhang 1.16 (Anhang 1) zu finden.

Tabelle 4.41: Geradengleichungen der LMWL's, welche aus den $\delta^{18}O$ - und δD -Signalen der gesamten Niederschlagsproben, der Niederschlagsproben der Winter- und Sommerhalbjahre sowie den Monatswerten der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern konstruiert wurden (berechnet mit Origin Pro).

LMWL	Geradengleichung ($\delta D = s \cdot \delta^{18}O + d$)	r_p	n
Niederschlag gesamt	$\delta D = 7,93 \pm 0,09 \cdot \delta^{18}O + 9,46 \pm 0,80$	0,99	118
Niederschlag Wintersignal	$\delta D = 8,34 \pm 0,10 \cdot \delta^{18}O + 14,3 \pm 1,05$	1,00	64
Niederschlag Sommersignal	$\delta D = 7,44 \pm 0,20 \cdot \delta^{18}O + 5,05 \pm 1,48$	0,98	54

LMWL	Geradengleichung ($\delta D = s \cdot \delta^{18}O + d$)	r_p	n
GeoZentrum Nordbayern	$\delta D = 7,83 \pm 0,13 \cdot \delta^{18}O + 6,66 \pm 1,23$	1,00	34

Die aus den gesamten Niederschlagsproben konstruierte LMWL besitzt eine Steigung von $7,93 \pm 0,09$. Die Steigungen der $LMWL_{Wintersignal}$ und $LMWL_{Sommersignal}$ belaufen sich auf $8,34 \pm 0,10$ und $7,44 \pm 0,20$. Die Steigung der LMWL der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern liegt bei $7,83 \pm 0,13$. Der d-Überschuss beläuft sich bei der aus dem Gesamtniederschlag konstruierten LMWL auf $9,46 \pm 0,80$. Die d-Überschüsse der $LMWL_{Wintersignal}$ und $LMWL_{Sommersignal}$ liegen bei $14,3 \pm 1,05$ und $5,05 \pm 1,48$. Der d-Überschuss der LMWL der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern beläuft sich auf $6,66 \pm 1,23$. Alle vier LMWL's weisen mit r_p 's von 0,98-1,00 einen hohen Zusammenhang zwischen $\delta^{18}O$ und δD auf.

Zusätzlich zu dem r_p von 1,00 ($p < 0,001$, $n = 34$, $r_{sp} = 1,00$) zwischen den stabilen Wasserisotopen weisen die $\delta^{18}O$ - und δD -Signale der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern außerdem auch Korrelationen von $r_p = 0,67$ ($p < 0,001$, $n = 34$, $r_{sp} = 0,67$) und $r_p = 0,65$ ($p < 0,001$, $n = 34$, $r_{sp} = 0,64$) zu den routinemäßig an GNIP-Stationen parallel dazu registrierten Lufttemperaturwerten auf.

Weiterhin wurde für alle vier LMWL's der d-Überschuss jeweils separat berechnet. Alle d-Überschüsse sind ebenfalls in den Tabellen von Anhang 1.15 und 1.16 enthalten. In Tabelle 4.42 sind die Kenndaten der berechneten d-Überschüsse aufgelistet.

Tabelle 4.42: Kenndaten der d-Überschüsse der gesamten Niederschlagsproben, der Niederschlagsproben des Winter- und Sommersignals sowie der Monatsproben der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern (berechnet mit Origin Pro).

d-Überschuss	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Niederschlag gesamt	2,78	10,0	2,57	10,3	16,7	118
Niederschlag Wintersignal	5,40	10,8	2,37	11,0	16,7	64
Niederschlag Sommersignal	2,78	9,12	2,51	9,11	15,5	54
GeoZentrum Nordbayern	2,88	8,27	2,13	8,09	13,0	34

Die gesamten Niederschlagsproben zeigen einen mittleren d-Überschuss von $10,0 \pm 2,57$ (Median = 10,3) mit einem Minimum bei 2,78 und einem Maximum bei 16,7. Der Mittelwert des d-Überschusses für das Wintersignal beläuft sich auf $10,8 \pm 2,37$ (Median = 11,0), wobei über die Wintermonate ein Minimum von 5,40 und das zuvor erwähnte Maximum von 16,7 erreicht wird. Der Wertebereich des d-Überschusses für die Sommermonate liegt zwischen dem Minimum von 2,78 und einem Maximalwert von 15,7, bei einem Mittelwert von $9,12 \pm 2,51$ (Median = 9,11). Die Monatsproben der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern weisen einen mittleren d-Überschuss von $8,27 \pm 2,13$ (Median = 8,09) auf, bei einem Minimum von 2,88 und einem Maximum von 13,0.

Die jeweils berechneten niederschlags- ($Mittel_{Niederschlag}$; Gleichung 4.6) und infiltrationsgewichteten ($Mittel_{Infiltration}$; Gleichung 4.7) Mittel (siehe Abschnitt 4.2.5.4) der $\delta^{18}O$ - und δD -Werte für den gesamten Monitoring-Zeitraum sowie für die Winter- und Sommermonate sind in der nachfolgenden

Tabelle 4.43 aufgelistet. Im Gegensatz zu Abschnitt 4.3.2.2 (Abbildung 4.9) werden negative Infiltrationswerte hier nun als eine Infiltration von 0 mm angenommen, weshalb diese etwas abweichenden Werte nochmals in Anhang 1.15 (Anhang 1) berücksichtigt werden. Zusätzlich sind jeweils die verwendeten Gesamtsummen des Niederschlags und der Infiltration berücksichtigt.

Tabelle 4.43: Berechnete niederschlags- und infiltrationsgewichtete Mittel für den gesamten Monitoring-Zeitraum sowie für die Winter- und Sommermonate. Mittel_{Niederschlag} und Mittel_{Infiltration} sind in ‰ relativ zu VSMOW und die Summenwerte der Infiltration und des Niederschlags in mm angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Zeitraum	Mittel _{Niederschlag}	Mittel _{Infiltration}	Niederschlag	Infiltration	n
Monitoring gesamt ($\delta^{18}\text{O}$)	-9,00	-9,62	1.768	1.067	118
Winterzeitraum ($\delta^{18}\text{O}$)	-9,90	-9,93	933	839	64
Sommerzeitraum ($\delta^{18}\text{O}$)	-7,99	-8,48	835	228	54
Monitoring gesamt (δD)	-61,6	-66,1	1.768	1.067	118
Winterzeitraum (δD)	-68,2	-68,5	933	839	64
Sommerzeitraum (δD)	-54,2	-57,5	835	228	54

Im gesamten Monitoring-Zeitraum infiltrieren von den insgesamt 1.768 mm Niederschlag effektiv 1.067 mm in den Karstkörper. Wie bereits erwähnt ist die Niederschlagsmenge im Winterzeitraum und Sommerzeitraum mit 933 und 835 mm recht ähnlich. Während aber im Winterzeitraum die Infiltrationshöhe bei 839 mm liegt, infiltrieren im Sommerzeitraum nur 228 mm in das Karstgestein. Das Mittel_{Infiltration} des gesamten Monitoring-Zeitraums liegt bei -9,62 ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. -66,1 ‰ (δD) und das Mittel_{Niederschlag} bei -9,00 ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. -61,6 ‰ (δD). Das Mittel_{Infiltration} und das Mittel_{Niederschlag} im Winter beläuft sich auf -9,90 und -9,93 ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. -68,2 und -68,5 ‰ (δD). Das Mittel_{Niederschlag} im Sommer liegt bei -7,99 ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. -54,2 ‰ (δD) und das Mittel_{Infiltration} bei -8,48 ($\delta^{18}\text{O}$) bzw. -57,5 ‰ (δD).

4.3.5.2 Das $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Signal im Tropfwasser an TS 1-5

In Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43 sind die Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte an TS 1-5 dargestellt. Als Sammelzeitraum wurde für die Tropfwasserproben an TS 1, 2, 4 und 5 eine Zeitspanne von jeweils 2 h festgelegt. Im Falle von TS 3 liegt die identische Auflösung wie für die Ca- und SE-Konzentrationen vor. Auf eine Darstellung des Sammelzeitraum wurde (auch hier) verzichtet. Zusätzlich zu der Tropfwasser-Isotopie sind auch die Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte in den Niederschlagsproben berücksichtigt.

In Tabelle 4.44 sind die Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Tropfwasserproben zusammengefasst. Die vollständigen Datensätze sind in Anhang 1.17 bis Anhang 1.21 (Anhang 1) zu finden.

Tabelle 4.44: Kenndaten der in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43 dargestellten $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der Tropfwasserproben an TS 1-5. Alle Kenngrößen sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1 $\delta^{18}\text{O}$ -Signal	-9,51	-9,12	0,26	-9,13	-6,97	136

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1 δD -Signal	-64,9	-62,4	1,25	-62,5	-56,1	136
TS 2 $\delta^{18}O$ -Signal	-9,44	-9,12	0,28	-9,17	-6,78	99
TS 2 δD -Signal	-63,9	-62,1	1,11	-62,2	-54,1	99
TS 3 $\delta^{18}O$ -Signal	-9,62	-9,34	0,16	-9,39	-8,91	26
TS 3 δD -Signal	-67,1	-65,2	1,08	-65,4	-82,6	26
TS 4 $\delta^{18}O$ -Signal	-9,79	-9,53	0,17	-9,55	-8,53	69
TS 4 δD -Signal	-67,8	-66,4	1,27	-66,7	-60,0	69
TS 5 $\delta^{18}O$ -Signal	-9,55	-9,22	0,22	-9,21	-8,31	52
TS 5 δD -Signal	-66,6	-64,4	1,42	-64,4	-60,1	52

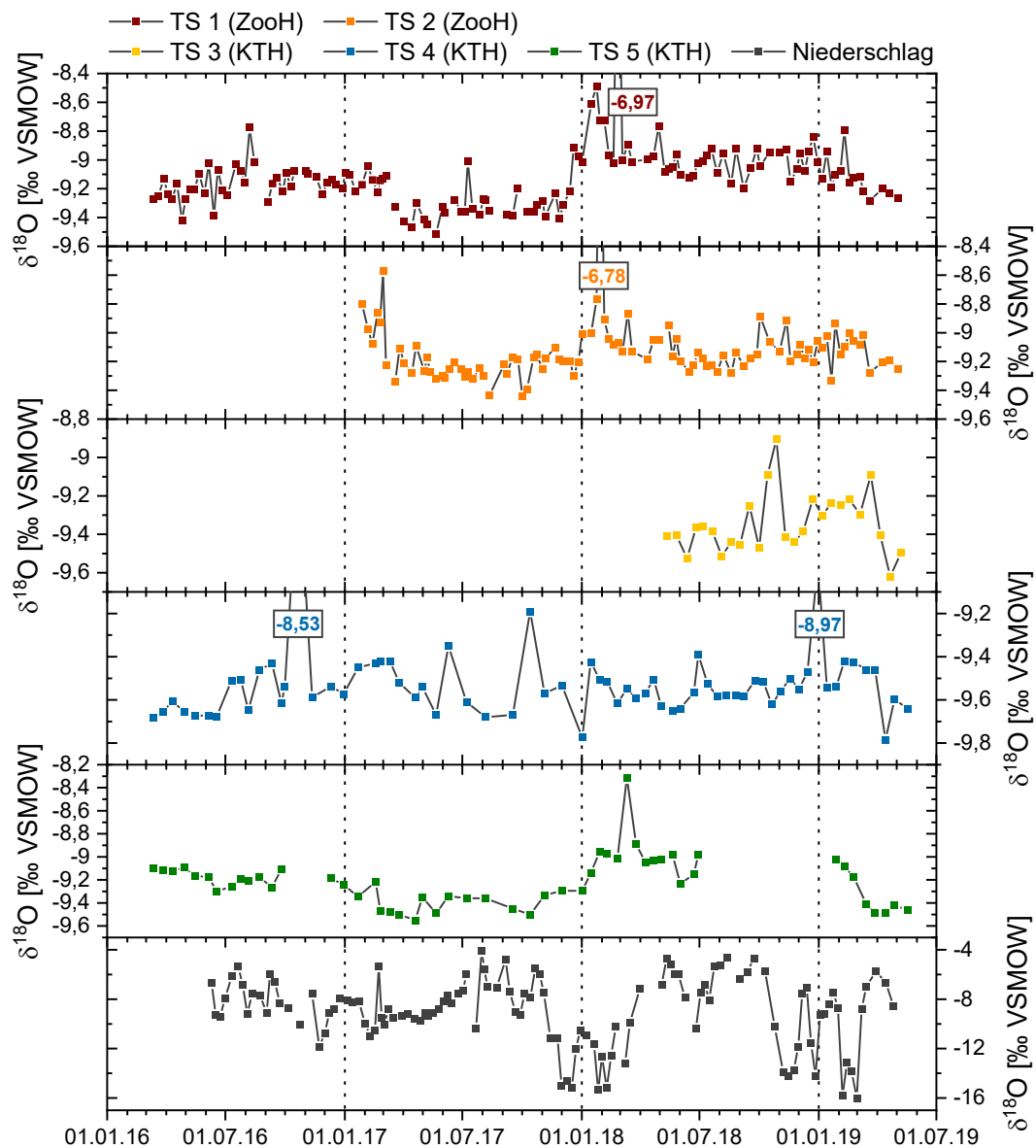


Abbildung 4.42: Verläufe der $\delta^{18}O$ -Werte der Tropfwasserproben an TS 1-5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

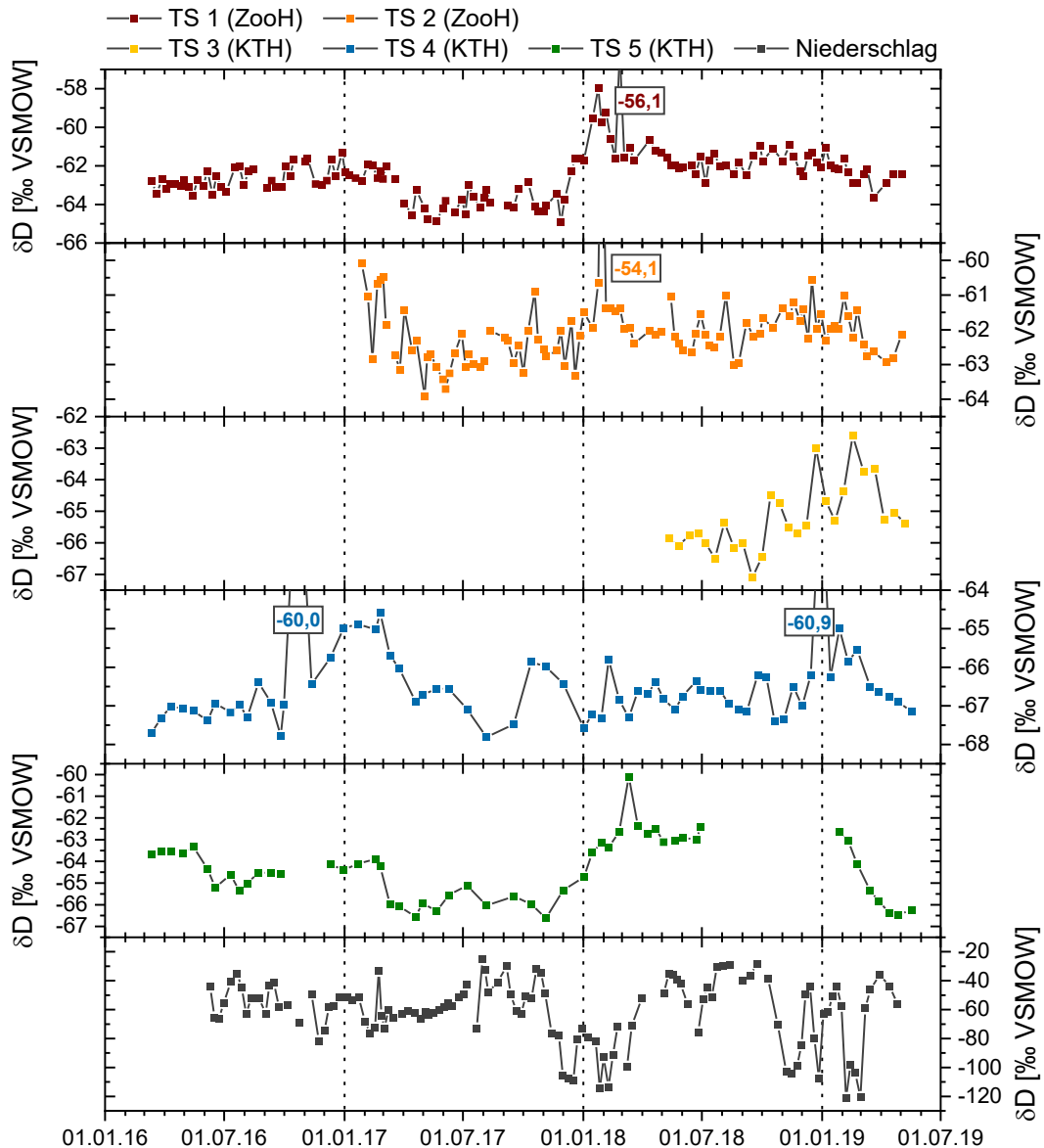


Abbildung 4.43: Verläufe der δD -Werte der Tropfwasserproben an TS 1-5 (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Der mittlere $\delta^{18}O$ -Wert im Tropfwasser an TS 1 liegt bei $-9,12 \pm 0,26$ ‰ (Median = $-9,13$ ‰). Das Minimum beläuft sich auf $-9,51$ (Mai 2017) und das Maximum auf $-6,97$ ‰ (Februar 2018). Der Durchschnittswert der δD -Signale liegt bei $-62,4 \pm 1,25$ ‰ (Median = $-62,5$ ‰) bei minimal $64,9$ (November 2017) und maximal $-56,1$ ‰ (Februar 2018). Die $\delta^{18}O$ - und δD -Verhältnisse fallen im Jahr 2016 und zu Beginn von 2017 insgesamt etwas schwerer aus als im übrigen Jahr 2017. Gegen Ende von 2017 steigen die $\delta^{18}O$ - und δD -Verhältnisse in positiver Richtung an und verbleiben über den restlichen Zeitraum auf einem schwereren Niveau.

Der durchschnittliche $\delta^{18}O$ -Wert im Tropfwasser an TS 2 liegt bei $-9,12 \pm 0,28$ ‰ (Median = $-9,17$ ‰) mit einem Minimalwert von $-9,44$ (Oktober 2017) und einem Maximalwert von $-6,78$ ‰ (Januar 2018). Der Mittelwert der δD -Signale beläuft sich auf $-62,1 \pm 1,11$ ‰ (Median = $-62,2$ ‰), bei minimal $-63,9$ (Mai 2017) und maximal $-54,1$ ‰ (Januar 2018). In jeden Monitoring-Jahr fallen sowohl die $\delta^{18}O$ - als

auch die δD -Verhältnisse über die Sommerzeiträume leichter aus, wobei der Unterschied gerade im Jahr 2017 besonders deutlich hervor tritt.

Das mittlere **$\delta^{18}O$ -Signal im Tropfwasser an TS 3** liegt bei $-9,34 \pm 0,16$ ‰ (Median = $-9,39$ ‰). Das Minimum beläuft sich auf $-9,62$ (April 2019) und das Maximum auf $-8,91$ ‰ (Oktober 2018). Der Durchschnitt der δD -Werte beläuft sich auf $-65,2 \pm 1,08$ ‰ (Median = $-65,4$ ‰) bei minimal $-67,1$ (September 2018) und maximal $-62,6$ ‰ (Februar 2019). Die $\delta^{18}O$ - und δD -Verhältnisse fallen im Winterhalbjahr insgesamt schwerer aus als im Sommerhalbjahr.

Der Mittelwert der **$\delta^{18}O$ -Werte im Tropfwasser an TS 4** liegt bei $-9,53 \pm 0,17$ ‰ (Median = $-9,55$ ‰). Das Minimum wird mit $-9,79$ (April 2019) und das Maximum mit $-8,53$ ‰ (Oktober 2018) berechnet. Das durchschnittliche δD -Signal beläuft sich auf $-66,4 \pm 1,27$ ‰ (Median = $-66,7$ ‰), bei einem Minimalwert von $-67,8$ (August 2018) und einem Maximalwert von $-60,0$ ‰ (Oktober 2016). In beiden Werteverläufen scheinen in den Wintermonaten etwas stärkere Schwankungen aufzutreten.

Der mittlere **$\delta^{18}O$ -Wert im Tropfwasser an TS 5** (Abbildung 4.42) liegt bei $-9,22 \pm 0,22$ ‰ (Median = $-9,21$ ‰). Die Wertespanne reicht von $-9,55$ (April 2017) bis $-8,31$ ‰ (März 2018). Das durchschnittliche δD -Signal liegt bei $-64,4 \pm 1,42$ ‰ (Median = $-64,4$ ‰), bei einem Minimalwert von $-66,6$ (November 2017) und einem Maximalwert von $-60,1$ ‰ (März 2018). Sowohl die $\delta^{18}O$ - als auch die δD -Verhältnisse fallen im Jahr 2016 insgesamt etwas schwerer aus als im Jahr 2017. Die Tropfwasserproben im Jahr 2018 weisen die schwerste Wasserisotopie auf.

Zusätzlich zu den Gesamt-Mittelwerten sind in Tabelle 4.45 die Mittelwerte der $\delta^{18}O$ - und δD -Signale getrennt nach Winter- und Sommerzeitraum für jede Tropfstelle berechnet.

Tabelle 4.45: Kenndaten der $\delta^{18}O$ - und δD -Signale der Sommer- und Winterzeiträume an TS 1-5. Alle Kenngrößen sind in ‰ relativ zu VSMOW angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 1 $\delta^{18}O$ Winter	-9,40	-9,06	0,31	-9,11	-6,97	69
TS 1 δD Winter	-64,9	-62,0	1,37	-62,1	-56,1	69
TS 1 $\delta^{18}O$ Sommer	-9,50	-9,18	0,17	-9,20	-8,77	67
TS 1 δD Sommer	-64,8	-62,8	0,98	-63,0	-60,6	67
TS 2 $\delta^{18}O$ Winter	-9,44	-9,05	0,35	-9,10	-6,78	54
TS 2 δD Winter	-63,3	-61,7	1,30	-61,9	-54,1	54
TS 2 $\delta^{18}O$ Sommer	-9,44	-9,21	0,09	-9,23	-8,95	45
TS 2 δD Sommer	-63,9	-62,5	0,61	-62,5	-61,0	45
TS 3 $\delta^{18}O$ Winter	-9,47	-9,25	0,16	-9,25	-8,91	13
TS 3 δD Winter	-66,5	-64,6	1,12	-64,7	-62,6	13
TS 3 $\delta^{18}O$ Sommer	-9,62	-9,43	0,09	-9,41	-9,25	13
TS 3 δD Sommer	-67,1	-65,9	0,56	-65,9	-65,0	13
TS 4 $\delta^{18}O$ Winter	-9,77	-9,47	0,22	-9,52	-8,53	34
TS 4 δD Winter	-67,7	-66,0	1,64	-66,3	-60,0	34

Tropfstelle	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
TS 4 $\delta^{18}\text{O}$ Sommer	-9,79	-9,58	0,09	-9,59	-9,35	35
TS 4 δD Sommer	-67,8	-66,9	0,37	-66,9	-66,2	35
TS 5 $\delta^{18}\text{O}$ Winter	-9,50	-9,19	0,26	-9,20	-8,31	24
TS 5 δD Winter	-66,6	-64,1	1,48	-64,1	-60,1	24
TS 5 $\delta^{18}\text{O}$ Sommer	-9,55	-9,24	0,17	-9,22	-8,98	28
TS 5 δD Sommer	-66,6	-64,6	1,36	-64,6	-62,4	28

Mit Mittelwerten der Winter- und Sommermonate von -9,06 (Median = -9,11 ‰) und -9,18 ‰ (Median = -9,20 ‰) für TS 1, -9,05 (Median = -9,10 ‰) und -9,21 ‰ (Median = -9,23 ‰) für TS 2, -9,25 (Median = -9,25 ‰) und -9,43 ‰ (Median = -9,41 ‰) für TS 3, -9,47 (Median = -9,52 ‰) und -9,58 ‰ (-9,59 ‰) für TS 4 sowie -9,19 (Median = -9,20 ‰) und -9,24 ‰ (Median = -9,22 ‰) für TS 5 weisen die Tropfwasserproben der Winterzeiträume an allen fünf Tropfstellen ein schwereres $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittssignal auf. Das Verhalten der δD -Mittelwerte ist bei Durchschnittswerten der Winter- und Sommerzeiträume von -62,0 (Median = -62,1 ‰) und -62,8 ‰ (Median = -63,0 ‰) für TS 1, -61,7 (Median = -61,9 ‰) und -62,5 ‰ (Median = -62,5 ‰) für TS 2, -64,6 (Median = -64,7 ‰) und -65,9 ‰ (Median = -65,9 ‰) für TS 3, -66,0 (Median = -66,3 ‰) und -66,9 ‰ (Median = -66,9 ‰) für TS 4 sowie -64,1 (Median = -60,1 ‰) und -64,6 ‰ (Median = -64,6 ‰) für TS 5 identisch. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Minimalwerte der jeweiligen Winter- und Sommermonate sind an fast allen Tropfstellen recht ähnlich und unterscheiden sich am stärksten an TS 3 (0,15 ‰). An TS 1, 4 und 5 liegt der Unterschied bei 0,10, 0,02 und 0,05 ‰, mit insgesamt schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Minimalwerten in den Wintermonaten. An TS 2 sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Minimalwerte identisch. Bezüglich der δD -Minima sind die Werte an TS 2, 3 und 4 mit Unterschieden von 0,6, 0,6 und 0,1 ‰ ebenfalls recht ähnlich mit insgesamt schwereren δD -Minimalwerten im Winter. An TS 5 sind die δD -Minima der Sommer- und Wintermonate identisch. TS 1 ist die einzige Tropfstelle, an der das δD -Minimum des Sommers ein leicht schwereres Signal (um 0,1 ‰) aufweist. Im Gegensatz dazu weisen die $\delta^{18}\text{O}$ -Maximalwerte größere Unterschiede zwischen den Winter- und Sommermonaten auf. Der Unterschied beläuft sich auf 1,80 (TS 1), 2,17 (TS 2), 0,34 (TS 3), 0,82 (TS 4) und 0,67 ‰ (TS 5), mit insgesamt schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Maxima in den Wintermonaten. Die gleiche Tendenz zeigen auch die δD -Maxima mit Differenzen von 4,5 (TS 1), 6,9 (TS 2), 2,4 (TS 3), 5,8 (TS 4) und 1,3 ‰ (TS 5), bei durchgängig schwereren δD -Werten in den Wintermonaten.

In Abbildung 4.44 sind alle $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Einzelwerte sowie die jeweils berechneten Mittelwerte an den Tropfstellen 1-5 gegeneinander aufgetragen. Zusätzlich dazu sind die für den gesamten Monitoring-Zeitraum und die Winter- und Sommerzeiträume berechneten Standardmittelwerte und niederschlags- und infiltrationsgewichteten Mittelwerte des Niederschlags (NS) berücksichtigt und die aus den gesamten Niederschlagsproben berechnete LMWL eingezeichnet.

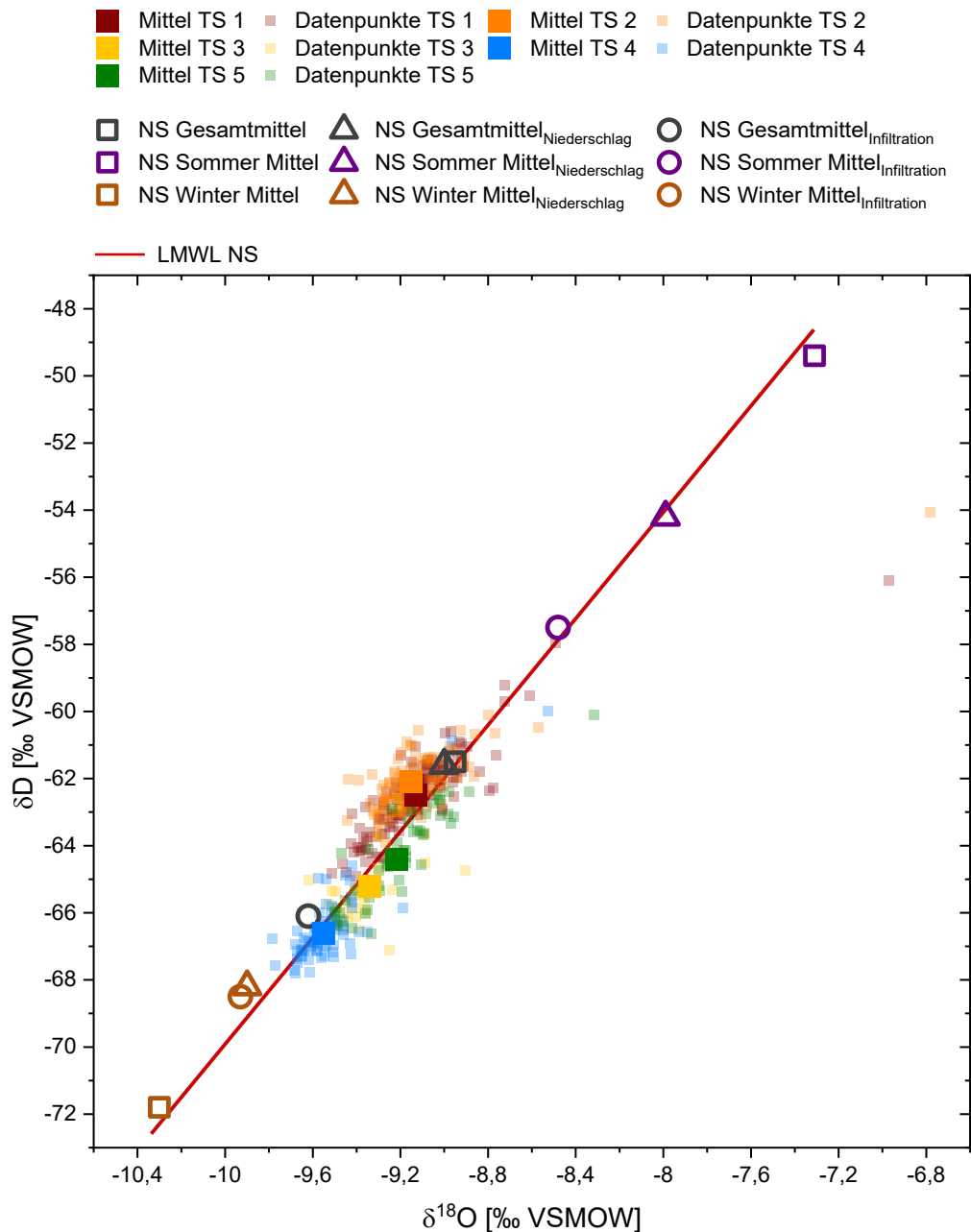


Abbildung 4.44: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte aller Tropfwasserproben (kleine farbige Vierecke; 70 % transparent) und die daraus berechneten Mittelwerte (große ausgefüllte farbige Vierecke) an TS 1-5. Berücksichtigt sind außerdem die Standardmittelwerte (große unausgefüllte Vierecke), die niederschlagsgewichteten Mittelwerte (unausgefüllte Dreiecke) und infiltrationsgewichteten Mittelwerte (unausgefüllte Kreise) der Niederschlagsproben, welche für den gesamten Monitoring-Zeitraum (dunkelgrau), den Winter- (ocker) und Sommerzeitraum (lila) berechnet wurden. Die aus den gesamten Niederschlagsproben berechnete LMWL (rote Linie) ist ebenfalls eingezeichnet (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Fast alle Einzelwerte und alle berechneten Mittelwerte der Tropfwasserproben mit Ausnahme einer Probe an TS 1 und einer Probe an TS 2 liegen auf oder nahe bei der LMWL des Niederschlags zwischen der Position des Mittels_{Infiltration} der Sommer- und des Mittels_{Infiltration} der Wintermonate. Während aber im Bereich zwischen der Position des Standardmittelwertes des Niederschlags und des Mittels_{Infiltration} der Sommermonate nur vereinzelt Datenpunkte beobachtet werden, liegen der Großteil der Tropfwasser-Einzelproben und alle Tropfwasser-Mittelwerte vor allem im Bereich zwischen der Position des Mittels_{Infiltration} der Wintermonate und des Standardmittelwertes bzw. des

niederschlagsgewichteten Gesamtmittels des Niederschlags. Die Mittelwerte der Tropfwässer an TS 1 und 2 liegen eng beieinander und sind deutlich näher zu der Position des Gesamtmittelwertes bzw. des niederschlagsgewichteten Gesamtmittels des Niederschlags hin orientiert. Vergleicht man die Position beider Tropfwasser-Mittelwerte mit den Positionen der drei infiltrationsgewichteten Mittel des Niederschlags, dann liegen beide Datenpunkte etwas näher an der Position des Gesamtmittels_{Infiltration}, etwas weiter weg von der Position des Mittels_{Infiltration} der Sommer- und am weitesten von der Position des Mittels_{Infiltration} der Wintermonate entfernt. Die Tropfwasser-Mittelwerte von TS 1 und 2 liegen außerdem etwas oberhalb der LMWL. Dabei weicht der Mittelwert der Tropfwässer an TS 2 nochmals etwas stärker von der LMWL ab.

Die Tropfwasser-Mittelwerte an TS 3 und 5 liegen genau zwischen den Positionen der niederschlags- und infiltrationsgewichteten Gesamtmitteln des Niederschlags, wobei der Mittelwert der Tropfwässer an TS 5 direkt zwischen den Positionen der genannten gewichteten Mittel liegt und der Mittelwert der Tropfwässer an TS 3 etwas näher zu der Position des Gesamtmittels_{Infiltration} orientiert ist. Damit liegen beide Tropfwasser-Mittelwerte auch automatisch näher an der Position des infiltrationsgewichteten Mittels der Winter- im Vergleich zur Position des infiltrationsgewichteten Mittels der Sommermonate. Der Tropfwasser-Mittelwert an TS 4 stimmt fast mit der Position des Gesamtmittels_{Infiltration} des Niederschlags überein und ist damit von allen Tropfwasser-Mittelwerten am nächsten zu der Position des infiltrationsgewichteten Mittels der Wintermonate orientiert bzw. von allen Tropfwasser-Mittelwerten am weitesten von der Position des infiltrationsgewichteten Mittels der Sommermonate entfernt. Die Tropfwasser-Mittelwerte der Tropfstellen in der KTH liegen leicht unterhalb der LMWL. Die beiden Mittelwerte der Tropfwässer an TS 3 und 5 sind etwa gleich weit von der LMWL entfernt. Der Mittelwert der Tropfwässer an TS 4 stimmt am besten mit der LMWL überein.

4.3.5.3 Qualitätsbetrachtung der Analyse der stabilen Wasserisotope mittels LWIA

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Signale der Niederschlags- und Tropfwässer wurden im Rahmen von 23 Messkampagnen bestimmt. Die Kampagnen 1-22 bestehen jeweils aus einem Proben-Batch, die Kampagne 23 aus zwei Proben-Batches (23a, 23b), weshalb die IST-Mittelwerte der verwendeten Standards für insgesamt 24 Proben-Batches im Rahmen von unterschiedlich vielen Standardmehrfachmessungen ermittelt wurden. Die zertifizierten Standards USGS 48 und USGS 46 wurden bei jedem der 24 Proben-Batches mitgemessen. Der zertifizierte Standard LGR1A wurde während der ersten 10 Proben-Batches und der zertifizierte Standard LGR1E während der Proben-Batches 11-13 als Referenz mit analysiert. Der Inhouse-Standard 2E war im Rahmen des 13. Proben-Batches und der Keila-Inhouse-Standard im Rahmen der Proben-Batches 14-24 als Referenz in Gebrauch. Die Anzahl der Mehrfachmessungen kann dabei je nach Probenanzahl des Batches stark variieren und sich auch untereinander leicht unterscheiden.

Die Kenndaten Minimum, Maximum und Mittelwert sind bezogen auf die Mehrfachmessungen der fünf verschiedenen Standards für die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Tabelle 4.46 und für die δD -Werte in Tabelle 4.47 zusammengefasst. Die Anzahl der Proben-Batches n , bei denen der jeweilige Standard zum Einsatz kam, steht jeweils vor den Klammern. Die Zahl in den Klammern bezieht sich auf alle Mehrfachmessungen, die im Rahmen aller Proben-Batches durchgeführt wurden. Die Genauigkeit der Standardmessungen wird neben der absoluten Standardabweichung (SD) [%] auch hier mit der rel. Standardabweichung (RSD) in % angegeben. Für die Beschreibung der Richtigkeit der Standardmessungen, für die das Mittel (als IST-Wert) mit dem SOLL-Wert des Standards verglichen wird, wird neben dem absoluten Fehler [%] auch der relative Fehler (Rel. Fehler) in % verwendet.

Tabelle 4.46: Kenndaten ($\delta^{18}\text{O}$) der Mehrfachmessungen der zertifizierten Standards USGS 48, USGS 46, LGR1A und LGR1E sowie der Inhouse-Standards 2E und Keila, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropf- und Niederschlagswässer mittels LWIA im Rahmen der 24 Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VSMOW angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	USGS 48	USGS 46	LGR1A	LGR1E	2E	Keila
Min	-2,26	-29,86	-19,52	-21,25	-16,51	-20,09
Max	-2,21	-29,76	-19,41	-21,23	-16,33	-20,05
Mittel (IST)	-2,24	-29,82	-19,46	-21,24	-16,40	-20,07
n	24 (633)	24 (612)	10 (246)	3 (77)	1 (18)	11 (334)
SD	0,01	0,04	0,04	0,05	0,05	0,01
RSD [%]	0,49	0,07	0,19	0,05	0,29	0,07
SOLL-Wert	-2,22±0,01	-29,80±0,03	-19,50±0,15	-21,28±0,15	-16,43±0,05	-20,07±0,15
Fehler	0,02	0,02	0,04	0,01	0,03	0,00
Rel. Fehler [%]	0,90	0,07	0,21	0,18	0,18	0,00

Tabelle 4.47: Kenndaten (δD) der Mehrfachmessungen der zertifizierten Standards USGS 48, USGS 46, LGR1A und LGR1E sowie der Inhouse-Standards 2E und Keila, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der δD -Werte der Tropf- und Niederschlagswässer mittels LWIA im Rahmen der 24 Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VSMOW angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	USGS 48	USGS 46	LGR1A	LGR1E	2E	Keila
Min	-2,20	-236,1	-154,2	-165,9	-123,5	-153,9
Max	-2,00	-235,7	-153,7	-165,6	-122,1	-153,4
Mittel (IST)	-2,06	-235,9	-153,9	-165,7	-122,8	-153,7
n	24 (618)	24 (583)	10 (239)	3 (77)	1 (20)	11 (338)
SD	0,06	0,11	0,19	0,06	0,36	0,15
RSD [%]	2,79	0,05	0,12	0,11	0,29	0,1
SOLL-Wert	-2,00±0,2	-235,8±0,7	-154,3±0,5	-165,7±0,5	-123,1±0,4	-154,3±0,5
Fehler	0,06	0,10	0,40	0,00	0,30	0,60
Rel. Fehler [%]	3,00	0,04	0,26	0,00	0,24	0,39

Bezogen auf die **Genauigkeit** der $\delta^{18}\text{O}$ -Standardmehrfachmessungen liegen alle rel. Standardabweichungen unter 0,50 %, bei einem Durchschnitt von 0,19 %. Die höchste rel.

Standardabweichung von 0,49 % weist dabei der Standard USGS 48 auf. Die geringste rel. Standardabweichung von 0,05 % zeigt der Standard LGR1E. Die absoluten Standardabweichungen liegen zwischen $\pm 0,01$ (USGS 48, Keila) und $\pm 0,05$ ‰ (LGR1A, 2E). Hinsichtlich der Genauigkeit der δD -Standardmehrfachmessungen liegen alle rel. Standardabweichungen mit Ausnahme des Standards USGS 48 unter 0,30 % mit einem Durchschnitt von 0,13 (ohne Standard USGS 48) bzw. 0,58 % (mit Standard USGS 48). Der Standard USGS 48 zeigt mit 2,79 % die mit Abstand höchste rel. Standardabweichung. Die geringste rel. Standardabweichung von 0,05 % zeigt der Standard USGS 46.

Bezogen auf die **Richtigkeit** der $\delta^{18}O$ -Standardmehrfachmessungen liegen die IST-Werte der Standards USGS 48 und USGS 46 (in negativer Richtung gesehen) leicht über und die IST-Werte der Standards LGR1A, LGR1E und 2E leicht unter den jeweiligen SOLL-Mittelwerten. Für den Keila-Inhouse-Standard stimmen IST- und SOLL-Wert überein. Mit Ausnahme des Standard USGS 48 liegen alle IST-Werte in der jeweils angegebenen Wertespanne ($\pm SD$) um den SOLL-Mittelwert herum. Im Falle von Standard USGS 48 liegt der IST-Wert leicht außerhalb dieser Wertespanne bei einem rel. Fehler von 0,90 %. Für alle anderen Standards beläuft sich der rel. Fehler auf 0,00 bis 0,21 % mit dem geringsten rel. Fehler für den Inhouse-Standard Keila. Damit liegen alle rel. Fehler unter 1,00 % mit einem Durchschnitt von 0,26 %. Die absoluten Fehler variieren zwischen 0,00 (Keila) und 0,04 ‰ (LGR1A), bei einem Durchschnitt von 0,02 ‰. Hinsichtlich der Richtigkeit der δD -Standardmehrfachmessungen liegen die IST-Werte der Standards USGS 48 und USGS 46 leicht über und die IST-Werte der Standards LGR1A, 2E und Keila leicht unter den jeweiligen SOLL-Mittelwerten. Der IST- und SOLL-Wert des Standards LGR1E ist identisch. Mit Ausnahme des Inhouse-Standards Keila liegen alle IST-Werte in der jeweils angegebenen Wertespanne ($\pm SD$) um den SOLL-Wert herum. Der IST-Wert des Inhouse-Standards Keila weicht leicht von dem SOLL-Wertebereich ab, bei einem rel. Fehler von 0,39 %. Mit Ausnahme von Standard USGS 48 liegen die rel. Fehlern bei 0,00-0,26 % und damit allesamt unter 1,00 %. Der rel. Fehler bei Standard USGS 48 beläuft sich auf 3,00 %. Im Schnitt liegen die rel. Fehler bei 0,66 %. Die absoluten Fehler variieren zwischen 0,00 (LGR1A) und 0,60 ‰ (Keila) bei durchschnittlich 0,24 ‰.

Bei rel. Standardabweichungen von $< 0,5$ % und durchschnittlich 0,19 % ($\delta^{18}O$) sowie < 3 % und durchschnittlich 0,58 % (δD) kann von einer hohen Genauigkeit und bei rel. Fehlern von < 1 % ($\emptyset = 0,26$ %) und absoluten Fehlern von $\leq 0,04$ ‰ ($\emptyset = 0,02$ ‰) für $\delta^{18}O$ sowie bei rel. Fehlern von ≤ 3 % ($\emptyset = 0,66$ %) und absoluten Fehlern von $\leq 0,60$ ‰ ($\emptyset = 0,24$ ‰) für δD auch von einer hohen Richtigkeit gesprochen und damit die LWIA-Messung insgesamt als qualitativ sehr hochwertig eingestuft werden.

Die absolute Standardabweichung der Einzelmessungen liegt für $\delta^{18}O$ zwischen 0,01 und 0,13 ($\emptyset = 0,06$ ‰) und für δD zwischen 0,00 und 0,80 ‰ ($\emptyset = 0,37$ ‰). Die absolute Standardabweichung der Mehrfachmessungen der Wasserproben beläuft sich auf 0,02 bis 0,12 ‰ ($\emptyset = 0,06$ ‰) für $\delta^{18}O$ und auf 0,10 bis 0,75 ($\emptyset = 0,36$ ‰) für δD .

4.3.6 Der SI_{Calcit} der Tropfwässer und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie rezenter Calcit-Präzipitate

4.3.6.1 Gesamtübersicht und wichtige Vorabinformationen

Nachfolgend sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der 26 frischen Calcit-Präzipitate zusammen mit dem SI_{Calcit} der jeweiligen Tropfwässer dargestellt. Für die Sammelzeiträume der Calcitproben wurden die zeitlichen Mittelwerte repräsentativ für den gesamten Zeitraum abgebildet und die Sammeldauer mithilfe von X-Fehlerbalken ausgedrückt. Im Falle von TS 3 wird nur der SI_{Calcit} des Tropfwässers dargestellt. Neben den gemessenen werden zusätzlich auch die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte berücksichtigt. Alle $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Calcit-Präzipitate sind in Anhang 1.22 (TS 1) bis Anhang 1.25 (TS 5) in Anhang 1 zu finden. Die SI_{Calcit} an TS 1-5 sind dem Anhang 1.9-1.13 zu entnehmen.

4.3.6.2 Der SI_{Calcit} und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Tropfwasser- und Calcitproben an TS 1

In Abbildung 4.45 sind die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht sowie der SI_{Calcit} der Tropfwässer an TS 1 dargestellt.

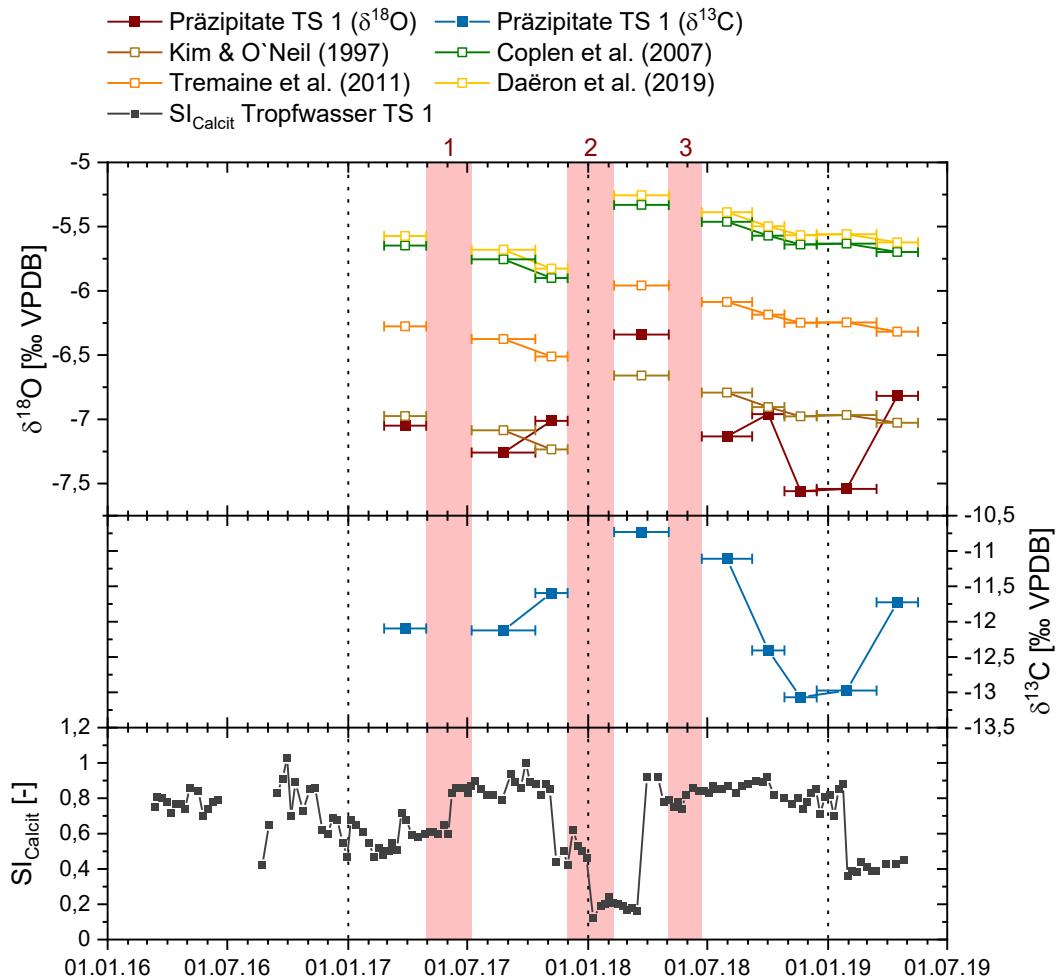


Abbildung 4.45: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 1 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des SI_{Calcit} der an TS 1 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.48 sind die Kenndaten der in Abbildung 4.45 abgebildeten Mess- und Berechnungsgrößen aufgelistet.

Tabelle 4.48: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 1 [‰ VPDB], der berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB], sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 1 [-] (berechnet mit Origin Pro).

Mess-/Berechnungsgröße	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$ -Wert Calcit	-7,56	-7,07	0,37	-7,05	-6,34	9
$\delta^{13}\text{C}$ -Wert Calcit	-13,1	-12,0	0,78	-12,1	-10,7	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Kim & O`Neil (1997))	-7,23	-6,96	0,17	-6,97	-6,66	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Coplen et al. (2007))	-5,90	-5,63	0,16	-5,64	-5,33	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Tremaine et al. (2011))	-6,51	-6,24	0,16	-6,25	-5,96	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Daëron et al. (2019))	-5,83	-5,55	0,16	-5,57	-5,26	9
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ gesamt	0,12	0,68	0,21	0,75	1,03	134
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Winter	0,12	0,58	0,23	0,61	0,89	71
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Sommer	0,42	0,79	0,13	0,83	1,03	63

Es konnten nur in den Zeiträumen April-Juli 2017 (Rot 1), November 2017-Februar 2018 (Rot 2) und Mai-Juni 2018 (Rot 3) keine rezenten Calcit-Präzipitate beprobt werden. Damit wurde an neun von theoretisch 12 möglichen Sammelzeiträumen frisches Calcitmaterial angetroffen.

Der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ beläuft sich insgesamt auf durchschnittlich $0,68 \pm 0,21$ (Median = 0,75) bei einem Minimalwert von 0,12 (Januar 2018) und einem Maximalwert von 1,03 (September 2016). Im Winterhalbjahr bzw. in der ersten Jahreshälfte wird in der Regel ein vergleichsweise geringerer bis stark erniedrigter $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ berechnet. Besonders stark fällt der Unterschied etwa ab dem Winterhalbjahr 2017/2018 aus. Die Sommermonate weisen mit einem durchschnittlichen $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ von $0,79 \pm 0,13$ (Median = 0,83) einen deutlich höheren $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ als die Wintermonate ($0,58 \pm 0,23$; Median = 0,61) auf.

Das mittlere $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der rezenten Calcit-Präzipitate liegt bei $-7,07 \pm 0,37$ ‰ (Median = $-7,05$ ‰). Der Minimalwert beläuft sich auf $-7,56$ (November 2018) und der Maximalwert auf $-6,34$ ‰ (März 2018). Das durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Signal beläuft sich auf $-12,0 \pm 0,78$ ‰ (Median = $-12,1$ ‰), bei einem Wertebereich zwischen $-13,1$ ‰ (November 2018) und $-10,7$ ‰ (März 2018).

Der Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signalverläufen liegt insgesamt bei einem r_p von 0,82 ($p < 0,01$, $n = 9$, $r_{sp} = 0,68$).

4.3.6.3 Der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Tropfwasser- und Calcitproben an TS 2

In Abbildung 4.46 sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht, sowie der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der Tropfwässer an TS 2 dargestellt.

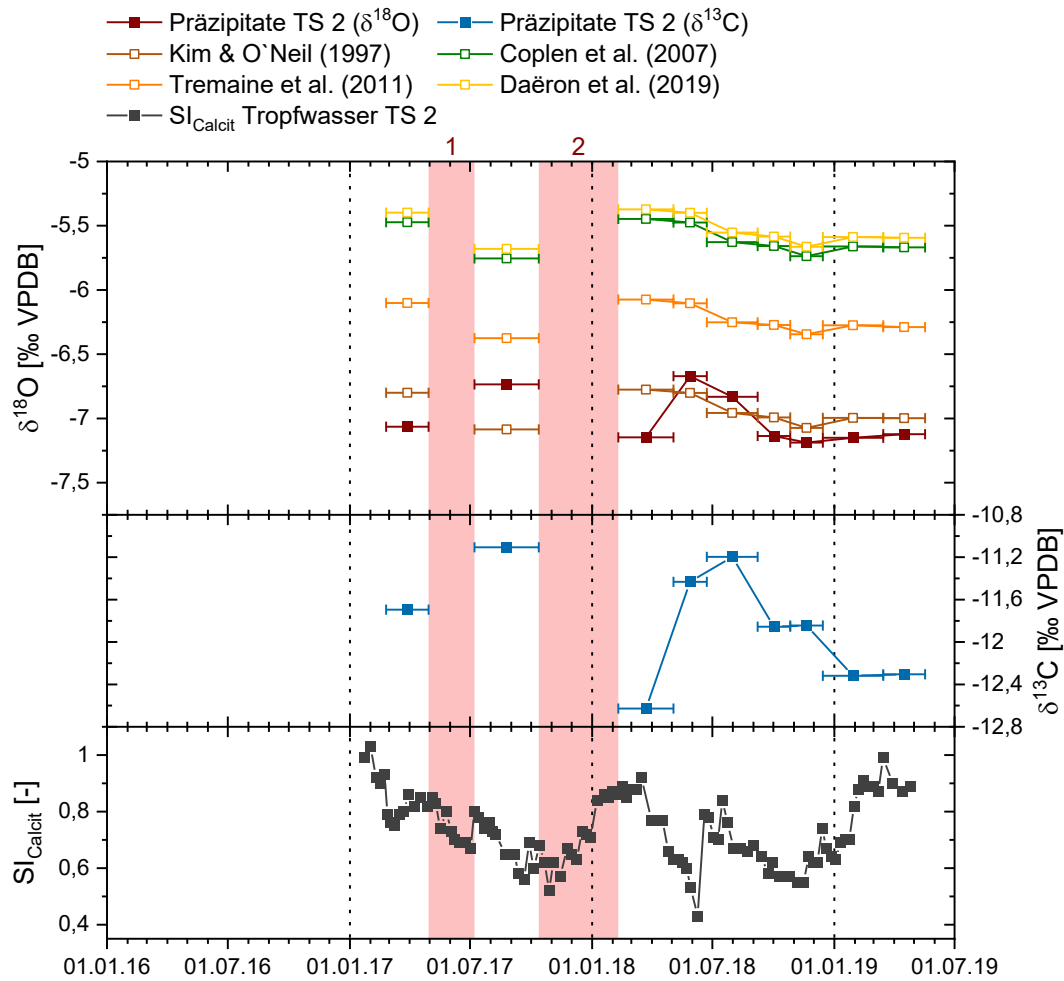


Abbildung 4.46: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 2 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 2 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Tabelle 4.49 zeigt die Kenndaten der in Abbildung 4.46 abgebildeten Mess- und Berechnungsgrößen.

Tabelle 4.49: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 2 [‰ VPDB], der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB] sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 2 [-] (berechnet mit Origin Pro).

Mess-/Berechnungsgröße	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$ -Wert Calcit	-7,19	-7,00	0,20	-7,12	-6,67	9
$\delta^{13}\text{C}$ -Wert Calcit	-12,6	-11,8	0,52	-11,8	-11,1	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Kim & O'Neil (1997))	-7,09	-6,94	0,12	-6,99	-6,78	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Coplen et al. (2007))	-5,75	-5,61	0,12	-5,66	-5,45	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Tremaine et al. (2011))	-6,38	-6,23	0,11	-6,27	-6,07	9
$\delta^{18}\text{O}$ (Daëron et al. (2019))	-5,68	-5,54	0,12	-5,58	-5,37	9
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ gesamt	0,43	0,74	0,12	0,73	1,03	102
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Winter	0,52	0,76	0,13	0,76	1,03	55
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Sommer	0,43	0,71	0,10	0,70	0,89	47

Es konnten in den Zeiträumen April-Juli 2017 (Rot 1) und Oktober 2017 bis Februar 2018 (Rot 2) keine und damit neun- von 12 Mal rezente Calcit-Präzipitate angetroffen werden.

Der SI_{Calcit} an TS 2 liegt insgesamt bei durchschnittlich $0,74 \pm 0,12$ (Median = 0,73). Der Wertebereich liegt zwischen 0,43 (Juni 2018) und 1,03 (Februar 2017). Über die Jahre 2017 und 2018 ist insgesamt eine Abnahme der Werte sowie ein Anstieg des SI_{Calcit} über den Winterzeitraum zu beobachten. Die Wintermonate weisen mit einem Mittelwert von $0,76 \pm 0,13$ (Median = 0,76) etwas höhere Sättigungsindizes als die Sommermonate ($0,71 \pm 0,10$; Median = 0,70) auf.

Der $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittswert des Calcitmaterials beläuft sich auf $-7,00 \pm 0,20$ ‰ (Median = $-7,12$ ‰), bei minimal $-7,19$ (November 2018) und maximal $-6,67$ ‰ (Mai 2018). Der Mittelwert der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale beträgt $-11,8 \pm 0,52$ ‰ (Median = $-11,8$ ‰). Der Wertebereich reicht von $-12,6$ (März 2018) bis $-11,1$ ‰ (August 2017).

Die Korrelation zwischen den Verläufen der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen kann insgesamt mit einem r_p von 0,80 ($p < 0,01$, $n = 9$, $r_{sp} = 0,75$) ausgedrückt werden.

4.3.6.4 Der SI_{Calcit} der Tropfwasserproben an TS 3

In Abbildung 4.47 ist der SI_{Calcit} der Tropfwässer an TS 3 dargestellt.

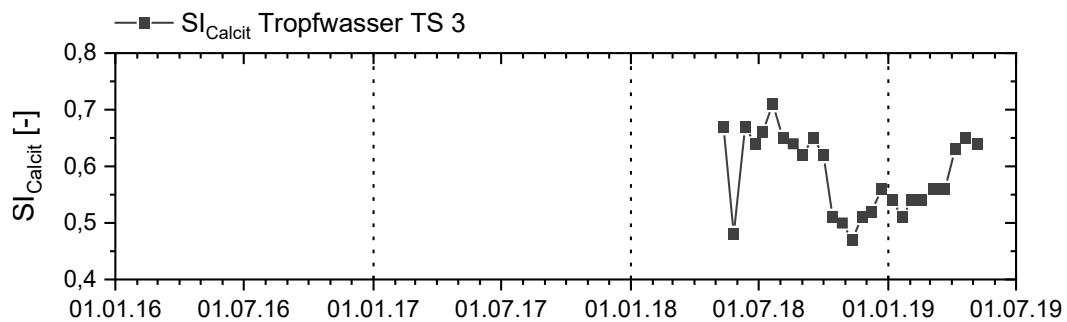


Abbildung 4.47: Verlauf des SI_{Calcit} der an TS 3 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.50 sind die Kenndaten der in Abbildung 4.47 abgebildeten Sättigungsindizes aufgelistet.

Tabelle 4.50: Kenndaten des SI_{Calcit} an TS 3 [-] (berechnet mit Origin Pro).

Mess-/Berechnungsgröße	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
SI_{Calcit} gesamt	0,47	0,59	0,07	0,59	0,71	26
SI_{Calcit} Winter	0,47	0,53	0,04	0,62	0,62	13
SI_{Calcit} Sommer	0,48	0,64	0,05	0,71	0,71	13

Der mittlere SI_{Calcit} an TS 3 beläuft sich auf $0,59 \pm 0,07$ (Median = 0,59) bei minimal 0,47 (November 2018) und maximal 0,71 (Juli 2018). Der SI_{Calcit} der Sommermonate liegt mit durchschnittlich $0,64 \pm 0,05$ (Median = 0,71) deutlich über dem SI_{Calcit} der Wintermonate ($0,53 \pm 0,04$; Median = 0,62).

4.3.6.5 Der SI_{Calcit} und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Tropfwasser- und Calcitproben an TS 4

In Abbildung 4.48 sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht sowie der SI_{Calcit} der Tropfwässer an TS 4 dargestellt.

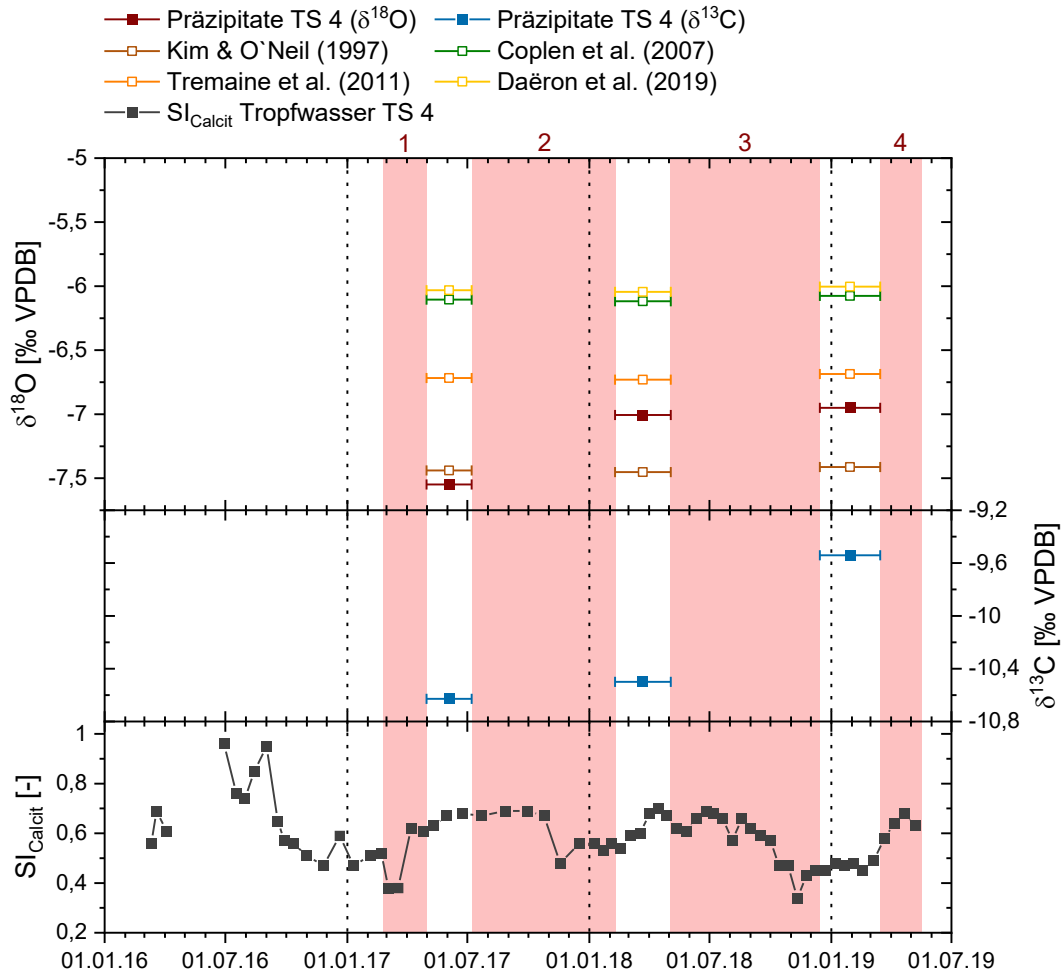


Abbildung 4.48: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 4 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der an TS 4 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Tabelle 4.51 zeigt die Kenndaten der in Abbildung 4.48 abgebildeten Mess- und Berechnungsgrößen.

Tabelle 4.51: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 4 [‰ VPDB], der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB] sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 4 [-] (berechnet mit Origin Pro).

Mess-/Berechnungsgröße	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$ -Wert Calcit	-7,55	-7,17	0,33	-7,01	-6,95	3
$\delta^{13}\text{C}$ -Wert Calcit	-10,6	-10,2	0,59	-10,5	-9,54	3
$\delta^{18}\text{O}$ (Kim & O'Neil (1997))	-7,45	-7,43	0,02	-7,44	-7,41	3
$\delta^{18}\text{O}$ (Coplen et al. (2007))	-6,12	-6,10	0,02	-6,10	-6,08	3
$\delta^{18}\text{O}$ (Tremaine et al. (2011))	-6,73	-6,71	0,02	-6,72	-6,69	3
$\delta^{18}\text{O}$ (Daëron et al. (2019))	-6,04	-6,03	0,02	-6,03	-6,00	3
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ gesamt	0,34	0,59	0,12	0,59	0,96	65
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Winter	0,34	0,51	0,08	0,51	0,69	33
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Sommer	0,57	0,68	0,09	0,67	0,96	32

An TS 4 konnten in den Zeiträumen Februar-April 2017 (Rot 1), Juli 2017-Februar 2018 (Rot 2), Mai-Dezember 2018 (Rot 3) und März-Mai 2019 keine frischen Calcitproben beprobt und damit rezentes Calcitmaterial an drei von 12 möglichen Sammelzeiträumen angetroffen werden

Der SI_{Calcit} an TS 4 liegt durchschnittlich bei $0,59 \pm 0,12$ (Median = 0,59). Der Wertebereich reicht von 0,34 (November 2018) bis 0,96 (Juni 2016). Höhere SI_{Calcit} werden vor allem über die Sommermonate beobachtet, weshalb im Rahmen der separaten Auswertung der mittlere SI_{Calcit} der Sommermonate mit $0,68 \pm 0,09$ (Median = 0,67) den der Wintermonate ($0,51 \pm 0,08$; Median = 0,51) deutlich übersteigt.

Das mittlere $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der rezenten Calcit-Präzipitate liegt bei $-7,17 \pm 0,33$ ‰ (Median -7,01 ‰), bei einem Minimum von -7,55 (Juni 2017) und einem Maximum von -6,95 ‰ (Januar 2019). Der Durchschnittswert der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale liegt bei $-10,2 \pm 0,59$ ‰ (Median = -10,5 ‰) mit minimal -10,6 ‰ (Juni 2017) und maximal -9,54 ‰ (Januar 2019).

4.3.6.6 Der SI_{Calcit} und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Tropfwasser- und Calcitproben an TS 5

In Abbildung 4.49 sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht sowie der SI_{Calcit} der Tropfwässer an TS 5 graphisch dargestellt.

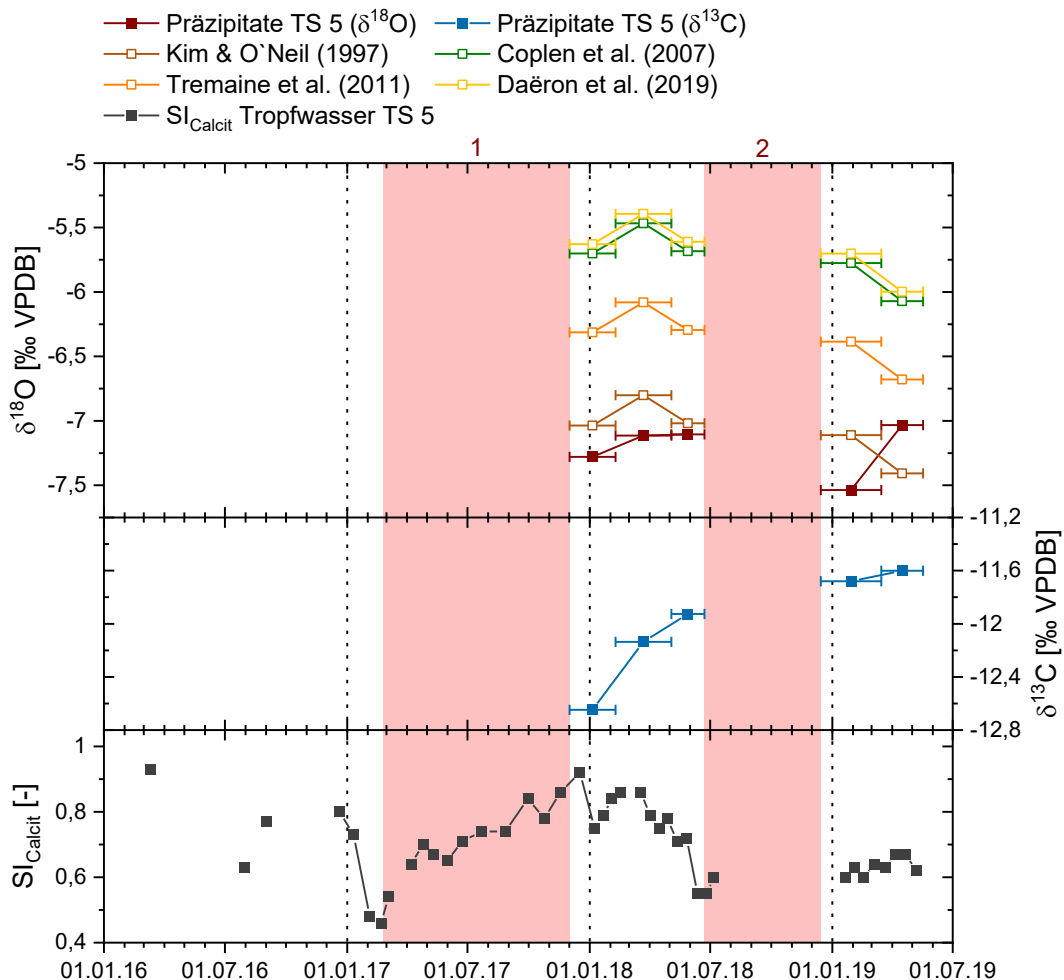


Abbildung 4.49: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der an TS 5 entnommenen frischen Calcit-Präzipitate, die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sowie der Verlauf des SI_{Calcit} der an TS 5 entnommenen Tropfwasserproben (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.52 sind die Kenndaten der in Abbildung 4.49 abgebildeten Mess- und Berechnungsgrößen aufgelistet.

Tabelle 4.52: Kenndaten der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der rezenten Calcit-Präzipitate an TS 5 [‰ VPDB], der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im isotopischen Gleichgewicht [‰ VPDB] sowie der Kenndaten des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 5 [-] (berechnet mit Origin Pro).

Mess-/Berechnungsgröße	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$ -Wert Calcit	-7,54	-7,21	0,20	-7,11	-7,03	5
$\delta^{13}\text{C}$ -Wert Calcit	-12,7	-12,0	0,42	-11,9	-11,6	5
$\delta^{18}\text{O}$ (KIM & O'NEIL (1997))	-7,41	-7,07	0,22	-7,04	-6,80	5
$\delta^{18}\text{O}$ (COPLEN ET AL. (2007))	-6,07	-5,74	0,22	-5,70	-5,47	5
$\delta^{18}\text{O}$ (TREMAINE ET AL. (2011))	-6,68	-6,35	0,22	-6,31	-6,08	5
$\delta^{18}\text{O}$ (DAËRON ET AL. (2019))	-6,00	-5,67	0,22	-5,63	-5,39	5
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ gesamt	0,46	0,71	0,11	0,71	0,93	40
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Winter	0,46	0,73	0,14	0,77	0,93	20
$\text{SI}_{\text{Calcit}}$ Sommer	0,55	0,68	0,07	0,69	0,79	20

An TS 5 konnten in den Zeiträumen Februar-November 2017 (Rot 1) und Juni-Dezember 2018 (Rot 2) keine rezenten Calcit-Präzipitate und damit an fünf von 12 möglichen Sammelzeiträumen frische Calcitproben beprobt werden.

Der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 5 liegt durchschnittlich bei $0,71 \pm 0,11$ (Median = 0,71). Der Minimalwert beläuft sich auf 0,46 (Februar 2017) und der Maximalwert auf 0,93 (März 2016). Der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der Wintermonate ist mit einem Mittelwert von $0,73 \pm 0,14$ (Median = 0,77) etwas höher als der der Sommermonate ($0,68 \pm 0,07$; Median = 0,69).

Das mittlere $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Calcitproben liegt bei $-7,21 \pm 0,20$ ‰ (Median = -7,11 ‰), bei einem Wertebereich zwischen -7,54 (Januar 2019) und -7,03 ‰ (Mai 2019). Der Durchschnittswert der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale beläuft sich auf $-12,0 \pm 0,42$ ‰ (Median = -11,9 ‰). Minimal werden -12,6 (Januar 2018) und maximal -11,6 ‰ (April 2019) gemessen.

4.3.6.7 Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Calcitproben mittels IR-MS

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der rezenten Calcit-Präzipitate wurden im Rahmen von insgesamt drei Messkampagnen ermittelt, welche von jeweils einem Proben-Batch repräsentiert werden. Der zertifizierte Standard NBS 18 wurde nur im Rahmen des dritten Proben-Batches sechsmal und der zertifizierte Standard CO-1 nur im Rahmen des zweiten Proben-Batches viermal mitgemessen. Der Carrara-Inhouse-Standard wurde bei allen drei Proben-Batches berücksichtigt und zweimal jeweils neunmal (Proben-Batch 1, 3) und einmal 22 Mal (Proben-Batch 2) gemessen. Die Kenndaten Minimum, Maximum und Mittelwert sind bezogen auf die Mehrfachmessungen der drei verwendeten Standards sowohl für $\delta^{18}\text{O}$ als auch für $\delta^{13}\text{C}$ in Tabelle 4.53 zusammengefasst. Die Genauigkeit der Standardmessungen wird neben der absoluten Standardabweichung (SD) [‰] auch hier mit der rel. Standardabweichung (RSD) in % angegeben. Für die Beschreibung der Richtigkeit der Messung der Standards NBS 18 und CO-1, für die das Mittel (als IST-Wert) mit dem SOLL-Wert des Standards

verglichen wird, wird neben dem absoluten Fehler [‰] auch der relative Fehler (Rel. Fehler) in % verwendet. Die SOLL-Werte der beiden zertifizierten Standards wurden der Internetseite der IAEA (NUCLEUS.IAEA.ORG, 2021) entnommen.

Tabelle 4.53: Kenndaten der Mehrfachmessungen der zertifizierten Standards NBS 18 und CO-1 sowie des Inhouse-Standards Carrara, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der rezenten Calcit-Präzipitate mittels IR-MS im Rahmen von drei Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VPDB angegeben; RSD und der rel. Fehler in %. (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	NBS 18 ($\delta^{18}\text{O}$)	NBS 18 ($\delta^{13}\text{C}$)	Carrara ($\delta^{18}\text{O}$)	Carrara ($\delta^{13}\text{C}$)	CO-1 ($\delta^{18}\text{O}$)	CO-1 ($\delta^{13}\text{C}$)
Min	-23,1	-5,05	-1,07	2,47	-2,40	2,47
Max	-22,9	-4,97	-0,76	2,58	-2,35	2,51
Mittel (IST)	-23,0	-5,00	-0,90	2,52	-2,37	2,49
n	6	6	40	40	4	4
SD	0,08	0,03	0,07	0,03	0,02	0,01
RSD [%]	0,33	0,65	7,68	1,15	0,89	0,58
SOLL-Wert	-23,2±0,10	-5,014±0,035	-	-	-2,40±0,10	2,492±0,030
Fehler	0,2	0,01	-	-	0,03	0,00
Rel. Fehler [%]	0,86	0,20	-	-	1,25	0,00

Bezogen auf die **Genauigkeit** der $\delta^{18}\text{O}$ -Standardmehrfachmessungen liegen die rel. Standardabweichungen der Standards NBS 18 und CO-1 mit 0,33 und 0,89 unter 1 %. Der Carrara-Inhouse-Standard weist mit 7,68 % eine höhere rel. Standardabweichung auf. Hinsichtlich der Genauigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmehrfachmessungen liegen die rel. Standardabweichungen der Standards NBS 18 und CO-1 mit 0,65 und 0,58 ebenfalls unter 1 %. Der Carrara-Inhouse-Standard weist mit 1,15 % ebenfalls eine rel. Standardabweichung > 1 % auf. Bezogen auf die absolute Standardabweichung liegt die Genauigkeit für $\delta^{18}\text{O}$ zwischen $\pm 0,02$ (CO-1) und $\pm 0,08$ ‰ (NBS 18) und für $\delta^{13}\text{C}$ zwischen $\pm 0,01$ (CO-1) und $\pm 0,03$ ‰ (NBS 18, Carrara).

Bezogen auf die **Richtigkeit** der $\delta^{18}\text{O}$ -Standardmehrfachmessungen liegt der IST-Wert des Standards NBS 18 mit -23,0 ‰ leicht außerhalb und der IST-Wert des Standards CO-1 mit -2,37 ‰ innerhalb der angegebenen Wertespanne, was in rel. Fehler von 0,86 (NBS 18) und 1,25 % (CO-1) resultiert. Die absoluten Fehler liegen bei 0,2 (NBS 18) und 0,03 ‰ (CO-1). Hinsichtlich der Richtigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmehrfachmessungen liegen die IST-Werte der Standards mit -5,00 (NBS 18) und 2,49 ‰ (CO-1) in den jeweils angegebenen Wertespannen, was in rel. Fehlern von 0,20 (NBS 18) und 0,00 % (CO-1) resultiert. Die absoluten Fehler liegen bei 0,01 (NBS 18) und 0,00 ‰ (CO-1).

Die absolute Standardabweichung der Einzelmessungen liegt für $\delta^{18}\text{O}$ zwischen 0,02 und 0,09 ($\emptyset = 0,05$ ‰) und für $\delta^{13}\text{C}$ zwischen 0,02 und 0,06 ‰ ($\emptyset = 0,04$ ‰). Die absolute Standardabweichung der Mehrfachmessungen der Calcitproben beläuft sich auf 0,02 bis 0,10 ‰ ($\emptyset = 0,06$ ‰) für $\delta^{18}\text{O}$ und auf 0,00 bis 0,04 ($\emptyset = 0,02$ ‰) für $\delta^{13}\text{C}$.

4.3.7 Die Beschreibung der Bodenprofile und die Geochemie, Mineralogie und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie der Gesteins-, Boden und Pflanzenproben

4.3.7.1 Die Beschreibung der Tiefen-/Bodenprofile und die Ansprache der Bodenproben

Die Tiefenprofile 1-3 oberhalb der ZooH sind 32-37 cm tief und bestehen aus einer organischen Auflage (O-Horizont), einem humusreichen Oberboden (A- bzw. Ah-Horizont) sowie einem hell- bis mittelbraunen Unterboden (B- bzw. Bv-Horizont). Der Ah-Horizont kann als Schluff, schwach tonig, schwach feinsandig und humusreich mit überwiegend dunkelbrauner bis schwarzer bzw. schwarzer mit vereinzelt dunkelbrauner Farbe beschrieben werden. Der B-Horizont wurde als Schluff, schwach bis stark tonig und schwach feinsandig mit braun bis beige bzw. hell- bis mittelbrauner Farbe angesprochen. Der O-Horizont ist 5-9 (\emptyset 7 cm), der A- bzw. Ah-Horizont 6-10 (\emptyset ca. 8 cm) und der B-/Bv-Horizont 17-22 cm (\emptyset ca. 20 cm) mächtig. In Tabelle 4.54 sind die Attribute der Horizonte zusammengefasst und die Schicht- bzw. Profiltiefen und (Schichtmächtigkeiten) berücksichtigt.

Tabelle 4.54: Beschreibung der drei in den Tiefenprofilen (TP 1-3) oberhalb der ZooH angetroffenen Bodenhorizonte sowie die jeweiligen Tiefenabschnitte bzw. Schichtmächtigkeiten der Horizonte in TP 1-3.

Horizont	Beschreibung/Ansprache	TP 1 Profiltiefe (Mächtigkeit) [cm]	TP 2 Profiltiefe (Mächtigkeit) [cm]	TP 3 Profiltiefe (Mächtigkeit) [cm]
O	Organische Auflage	0-5 (5)	0-7 (7)	0-9 (9)
A bzw. Ah	Schluff, schwach tonig, schwach feinsandig, humusreich, dunkelbraun bis schwarz / schwarz und vereinzelt dunkelbraun	5-15 (10)	7-18 (9)	9-15 (6)
B bzw. Bv	Schluff, schwach bis stark tonig, schwach feinsandig, braun bis beige / hell- bis mittelbraun	15-37 (22)	18-35 (17)	12-32 (20)

An den Tiefenprofilen 2 und 3 wurde von jeder Bodenschicht jeweils eine Probe und damit an TP 2 (TP 2.1 b-TP 2.3 b) und TP 3 (TP 3.1 b-TP 3.3 b) jeweils drei Proben entnommen. An Tiefenprofil 1 wurde der O-Horizont nicht beprobt, weshalb hier lediglich zwei Proben (TP 1.1 b, TS 1.2 b) und damit an allen drei Tiefenprofilen insgesamt acht Proben entnommen wurden.

Entlang der Traverse oberhalb der KTH wurde der Pürckhauer an Traversen-Probenahmepunkt 1 (T 1) ca. 50 (befüllt: 0,34 cm), an Traversen-Probenahmepunkt 2 (T 2) etwa 55 (befüllt: 42 cm) und an Traversen-Probenahmepunkt 3 (T 3) rund 60 cm (befüllt: 57 cm) tief in den Boden getrieben. Die beobachteten Horizont-Mächtigkeiten werden nachfolgend an die Eindringtiefe angepasst.

In Abbildung 4.50 sind die Bodensonden mit den Bodenprofilen an T 1-3 abgebildet. Nachfolgend werden die angetroffenen Bodenhorizonte angesprochen und dabei die jeweiligen Schicht- bzw. Profiltiefen berücksichtigt.



Abbildung 4.50: Bodenprofile im Pürckhauer an den drei Traversen-Probenahmepunkten T 1-3 (Aufnahmen: Canon EOS 550D; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

An T 1 kann von ca. 0-10 cm Tiefe ein dunkelbrauner O-Horizont (Probe T 1.1 b) beobachtet werden. Darunter folgt von rund 10-20 cm Tiefe ein schwach feinsandiger, schwach toniger, humusreicher Schluff als Ah-Horizont (Probe T 1.2 b) mit dunkelbrauner bis schwarzer Farbe. Im Anschluss daran steht von etwa 20-45 cm Tiefe ein schwach feinsandiger, toniger Schluff mit hellbrauner Farbe an, der zahlreiche Karbonatgesteinsstücke enthält und ein Verwitterungshorizont (Probe T 1.3 b) des Karbonatgesteins darstellt. Von ca. 45-50 cm Tiefe folgt festes Karbonatgestein (Probe T 1.4 b).

An T 2 kann von etwa 0-15 cm Tiefe ein dunkelbrauner O-Horizont (Probe T 2.1 b) beobachtet werden. Im Anschluss daran folgt von rund 15-40 cm Tiefe ein schwach feinsandiger toniger Schluff mit beiger Farbe, der vereinzelt Karbonatgesteinsstücke enthält und als Verwitterungshorizont (Probe T 2.2 b) bezeichnet werden kann. Darunter folgt von ca. 40-55 cm Tiefe festes Karbonatgestein (Probe T 2.3 b).

An T 3 ist der dunkelbraune O-Horizont (Probe T 3.1 b) von ca. 0-10 cm Tiefe ausgebildet. Darunter folgt von etwa 10-30 cm Tiefe ein Verwitterungslehm (Probe T 3.2 b) als schwach feinsandiger toniger Schluff mit überwiegend hellbrauner Farbe und wenig Gesteinsstücken. Von rund 30-50 cm Tiefe steht Verwitterungslehm (Probe T 3.3 b) mit einem höheren Anteil an Karbonatgestein an. Von ca. 55-57 cm Tiefe folgt festes Karbonatgestein (Probe T 3.4 b).

4.3.7.2 Die Geochemie der Boden- und Gesteinsproben inklusive einer Qualitätsbetrachtung

Im Hinblick auf die Geochemie der Boden- und Gesteinsproben liegt der Fokus auf der Ca-Konzentration und den Gehalten der SE der Gruppe 1 (Mg, Sr, Ba) und Gruppe 2 (Na, K, Al, Fe, Zn, P). Für eine einfachere Darstellung wurden für die jeweiligen Bodenschichten Tiefenmittelwerte gebildet.

In Abbildung 4.51 sind die Gehalte der SE der Gruppe 1 (+ Ca) und in Abbildung 4.52 die Gehalte der SE der Gruppe 2 der acht Bodenproben der TP 1-3 oberhalb der ZooH dargestellt.

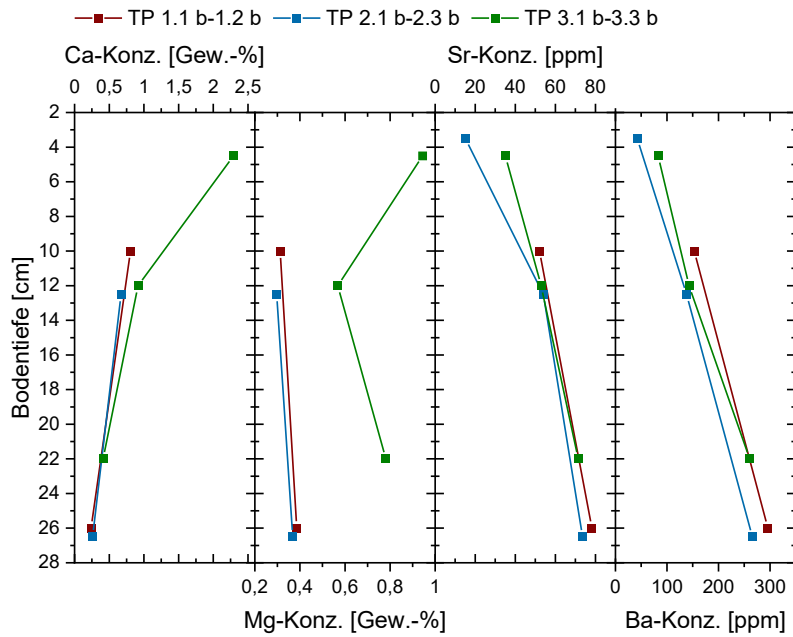


Abbildung 4.51: Gehalte der SE der Gruppe 1 (+ Ca) der Bodenproben oberhalb der ZooH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

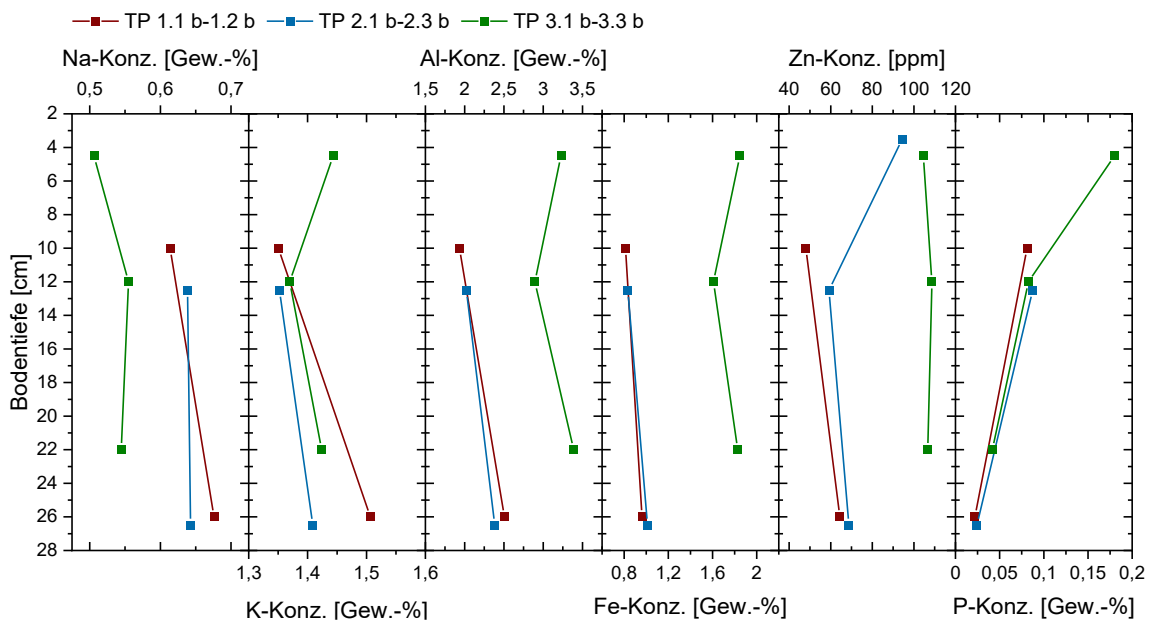


Abbildung 4.52: Gehalte der SE der Gruppe 2 der Bodenproben oberhalb der ZooH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.55 sind die Kenndaten der Elementkonzentrationen zusammengefasst. Die Gesamtübersicht der EDRFA- und WDRFA-Messergebnisse der Bodenproben oberhalb der ZooH ist in Anhang 1.26 (Anhang 1) zu finden.

Tabelle 4.55: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der acht Bodenproben oberhalb der ZooH. Die Kenndaten von Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	0,24	0,80	0,71	0,67	2,29	7
Mg	0,30	0,52	0,25	0,39	0,94	7
Sr	15,0	54,0	21,2	53,5	78,3	8

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ba	42,2	173	91,9	148	296	8
Na	0,51	0,60	0,06	0,61	0,68	7
K	1,35	1,41	0,06	1,41	1,51	7
Al	1,93	2,20	0,57	2,51	3,39	7
Fe	0,81	1,27	0,47	1,01	1,85	7
Zn	48,0	81,8	24,3	81,6	109	8
P	0,02	0,07	0,05	0,08	0,18	7

Der mittlere **Ca-Gehalt** wird mit $0,80 \pm 0,71$ Gew.-% (Median = 0,67 Gew.-%) angegeben. Minimal werden 0,24 und maximal 2,29 Gew.-% registriert. Es ist eine eindeutige Abnahme der Konzentration mit zunehmender Bodentiefe erkennbar.

Die **Mg-Konzentration** der Bodenproben liegt durchschnittlich bei $0,52 \pm 0,25$ Gew.-% (Median = 0,39 Gew.-%) mit einer Wertespanne zwischen 0,30 und 0,94 Gew.-%. Es ist größtenteils eine Gehaltsabnahme mit zunehmender Profiltiefe erkennbar. TP 3 zeigt einen etwas abweichenden Trend.

Die durchschnittlichen **Sr-Gehalte** liegen bei $54,0 \pm 21,2$ (Median = 53,5 ppm) mit minimal 10,5 und maximal 78,3 ppm. Die **Ba-Konzentration** liegt im Mittel bei $173 \pm 91,9$ ppm (Median = 148 ppm) mit minimal 42,2 und maximal 296 ppm. Beide Elementkonzentration nehmen nach unten hin zu.

Die **Na-Konzentration** liegt bei durchschnittlich $0,60 \pm 0,06$ Gew.-% (Median = 0,61 Gew.-%) mit minimal 0,51 und maximal 0,68 Gew.-%. Mit zunehmender Tiefe ist eine überwiegende Konzentrationszunahme erkennbar. Einen etwas abweichenden Trend zeigt TP 3.

Die mittleren **K-Gehalte** werden mit $1,41 \pm 0,06$ Gew.-% (Median = 1,41 Gew.-%) und das Minimum und Maximum mit 1,35 und 1,51 Gew.-% angegeben. Eine Konzentrationsabnahme mit zunehmender Bodentiefe ist überwiegend erkennbar. TP 3 besitzt einen etwas abweichenden Trend.

Die **Al-Konzentration** beläuft sich durchschnittlich auf $2,20 \pm 0,57$ Gew.-% (Median = 2,51 Gew.-%). Die Werte liegen zwischen 1,93 und 3,39 Gew.-%. Der **Fe-Durchschnittsgehalt** wird mit $1,27 \pm 0,47$ Gew.-% (Median = 1,01 Gew.-%) angegeben bei einer Wertespanne zwischen 0,81 und 1,85 Gew.-%. Es ist überwiegend eine Zunahme beider Elementgehalte mit zunehmender Bodentiefe erkennbar. TP 3 weist keinen eindeutigen Trend aber insgesamt jeweils höhere Elementgehalte auf.

Der Mittelwert der **Zn-Konzentration** wird mit $81,8 \pm 24,3$ ppm (Median = 81,6 ppm) berechnet. Der Wertebereich liegt zwischen 48,0 und 109 ppm. Es kann in den Konzentrationsverläufen kein eindeutiger Trend beobachtet werden, TP 3 weist jedoch insgesamt die höchsten Zn-Gehalte auf.

Die **P-Konzentration** liegt durchschnittlich bei $0,07 \pm 0,05$ Gew.-% (Median = 0,08 Gew.-%) mit einem Minimum von 0,02 und einem Maximum von 0,18 Gew.-%. Die P-Gehalte zeigen mit abnehmenden Konzentrationen bei abnehmender Bodentiefe einen eindeutigen Trend.

In Abbildung 4.53 und Abbildung 4.54 sind die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 (+ Ca) sowie die Gehalte der SE der Gruppe 2 der 11 Bodenproben der drei Traversen oberhalb der KTH dargestellt.

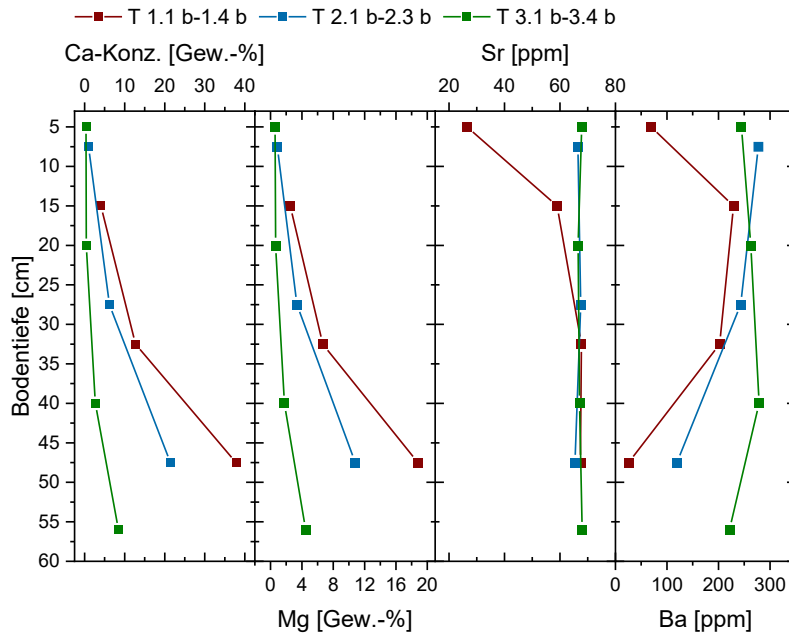


Abbildung 4.53: Gehalte der SE der Gruppe 1 (+ Ca) der Bodenproben oberhalb der KTH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

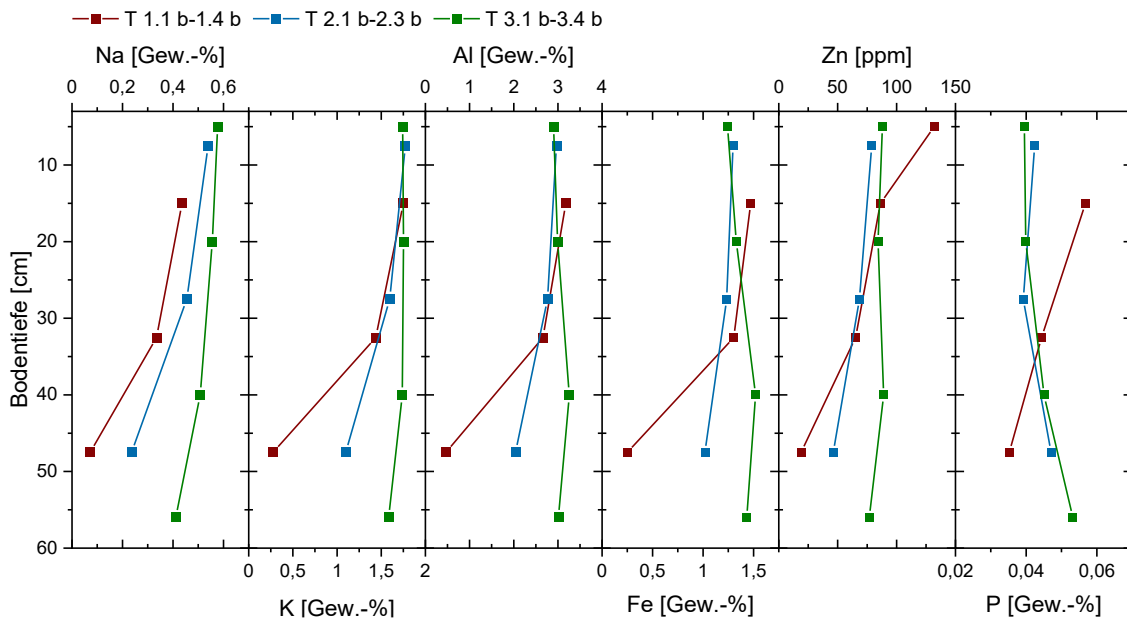


Abbildung 4.54: Gehalte der SE der Gruppe 2 der Bodenproben oberhalb der KTH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.56 sind die Kenndaten der Elementkonzentrationen zusammengefasst. Die oberste Probe von T 1 (T 1.1 b) konnte nicht mittels WDRFA untersucht werden, weshalb hier nur die Sr-, Ba- und Zn-Gehalte verfügbar sind. Die Gesamtübersicht der EDRFA- und WDRFA-Messergebnisse der Bodenproben oberhalb der KTH ist in Anhang 1.27 (Anhang 1) zu finden.

Tabelle 4.56: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der 11 Bodenproben oberhalb der KTH. Die Kenndaten der Elemente Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	0,35	9,51	11,9	5,13	37,8	10
Mg	0,59	5,05	5,79	2,94	18,8	10
Sr	26,5	62,7	12,3	67,0	68,0	11
Ba	25,4	198	86,8	229	279	11
Na	0,07	0,41	0,16	0,45	0,58	10
K	0,28	1,47	0,47	1,67	1,77	10
Al	0,47	2,62	0,83	2,94	3,26	10
Fe	0,25	1,21	0,37	1,30	1,52	10
Zn	19,0	75,8	28,2	78,8	132	11
P	0,04	0,04	0,01	0,04	0,06	10

Die mittlere **Ca-Konzentration** beläuft sich auf $9,51 \pm 11,9$ Gew.-% (Median = 5,13 Gew.-%) bei einem Wertebereich zwischen 0,35 und 37,8 Gew.-%. Die **Mg-Gehalte** liegen durchschnittlich bei $5,05 \pm 5,79$ Gew.-% (Median = 2,94 Gew.-%). Minimal werden 0,59 und maximal 18,8 Gew.-% registriert. In beiden Konzentrationsverläufen ist eine deutliche Zunahme mit zunehmender Tiefe erkennbar.

Die **Sr-Konzentration** liegt im Mittel bei 62,7 ppm (Median = 67,0 ppm) mit einem Minimalwert von 26,5 und einem Maximalwert von 68,0 ppm. In T 2 und 3 sind die Sr-Gehalte über den gesamten Tiefenverlauf nahezu identisch. In T 1 nehmen die Sr-Gehalte nach unten hin zu.

Der durchschnittliche **Ba-Gehalt** beläuft sich auf $198 \pm 86,8$ ppm (Median = 229 ppm). Der Wertebereich liegt zwischen 25,4 und 279 ppm. Ein eindeutiger Trend der Konzentrationen ist nicht feststellbar.

Die durchschnittliche **Na-Konzentration** liegt bei $0,41 \pm 0,16$ Gew.-% (Median = 0,45 Gew.-%) mit minimal 0,07 und maximal 0,58 Gew.-%. Die mittlere **K-Konzentration** beläuft sich auf $1,47 \pm 0,47$ Gew.-% (Median = 1,67 Gew.-%) mit minimal 0,28 und maximal 1,77 Gew.-%. Für beide SE tritt eine Konzentrationsabnahme mit zunehmender Profiltiefe auf.

Der Mittelwert der **Al-Konzentration** liegt bei $2,62 \pm 0,83$ Gew.-% (Median = 2,94 Gew.-%). Minimum und Maximum belaufen sich auf 0,47 und 3,26 Gew.-%. Die **Fe-Gehalte** liegen durchschnittlich bei $1,21 \pm 0,37$ Gew.-% (Median = 1,30 Gew.-%). T 1 und 2 zeigen jeweils eine abnehmende SE-Konzentration mit zunehmender Bodentiefe an. T 3 weist keinen eindeutigen Trend auf.

Der durchschnittliche **Zn-Gehalt** beläuft sich auf $75,8 \pm 28,2$ ppm (Median = 78,8 ppm). Die Wertespanne liegt zwischen 19,0 und 132 ppm. Entlang von T 1 und 2 sind abnehmende Zn-Gehalte mit zunehmender Bodentiefe erkennbar. T 3 weist keine konstant abnehmenden Konzentrationen auf.

Die **P-Gehalte** liegen durchschnittlich bei $0,04 \pm 0,01$ Gew.-% (Median = 0,06 Gew.-%). Das Minimum beträgt 0,04 und das Maximum 0,06 Gew.-%. T 1 bis 3 zeigen keine eindeutigen Trends.

In Tabelle 4.57 und Tabelle 4.58 sind die Kenndaten der Konzentrationen der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der Gesteinsproben 1-3 g ZooH und 1-4 g KTH berechnet. Alle EDRFA- und WDRFA-Messergebnisse sind in Anhang 1.28 (Anhang 1) einsehbar.

Tabelle 4.57: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der drei Gesteinsproben 1-3 g ZooH. Die Kenndaten der Elemente Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	38,7	39,2	0,92	38,7	40,3	3
Mg	20,9	21,7	0,70	22,1	22,2	3
Sr	47,6	48,7	1,57	48,0	50,5	3
Ba	11,6	11,7	0,12	11,7	11,8	3
Na	0,03	0,03	0,01	0,03	0,04	3
K	0,02	0,03	0,00	0,03	0,03	3
Al	0,14	0,14	0,00	0,14	0,14	3
Fe	0,10	0,11	0,01	0,10	0,12	3
Zn	10,8	12,5	1,69	12,6	14,2	3
P	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	3

Die **Ca-Gehalte** liegen durchschnittlich bei $39,2 \pm 0,92$ Gew.-% (Median = 38,7 Gew.-%) mit einer Wertespanne zwischen 38,7 und 40,3 Gew.-%. Der mittlere **Mg-Gehalt** beläuft sich auf $21,7 \pm 0,70$ Gew.-% (Median = 22,1 Gew.-%). Die Gehalte schwanken zwischen 20,9 und 22,2 Gew.-%. Der Durchschnitt der **Sr-Gehalte** wird mit $48,7 \pm 1,57$ (Median = 48,0 ppm) bei minimal 47,6 und maximal 50,5 ppm angegeben. Die mittlere **Ba-Konzentration** liegt bei $11,7 \pm 0,12$ ppm (Median = 11,7 ppm) bei Werten zwischen 11,6 und 11,8 ppm.

Die **Na-Gehalte** liegen im Mittel bei $0,03 \pm 0,01$ (Median = 0,03 Gew.-%) und bei Werten zwischen 0,03 und 0,04 Gew.-%. Die **K-Konzentrationen** liegt durchschnittlich bei $0,03 \pm 0,01$ (Median = 0,03 Gew.-%) mit einem Wertebereich zwischen 0,02 und 0,03 Gew.-%. Die mittleren **Al-Gehalte** belaufen sich auf $0,14 \pm 0,00$ Gew.-% (Median = 0,14 Gew.-%). Die Fe-Konzentration liegt im Mittel bei $0,11 \pm 0,01$ Gew.-% (Median = 0,10 Gew.-%) sowie minimal bei 0,10 und maximal bei 0,12 Gew.-%. Die **Zn-Gehalte** liegen im Mittel bei 12,5 ppm (Median = 12,6 ppm) mit einer Wertespanne zwischen 10,8 und 14,2 ppm. Die mittlere **P-Konzentration** beläuft sich auf $0,02 \pm 0,00$ Gew.-% bei minimal/maximal je 0,2 Gew.-%.

Tabelle 4.58: Kenndaten der Gehalte der SE der Gruppe 1 und 2 (+ Ca) der vier Gesteinsproben 1-4 g KTH. Die Kenndaten der Elemente Zn, Sr und Ba sind in ppm und die aller weiterer Elemente in Gew.-% angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Ca	28,8	35,7	4,58	37,8	38,2	4
Mg	10,7	18,6	5,31	20,9	22,0	4
Sr	38,9	83,6	86,7	41,0	214	4
Ba	11,4	42,5	60,2	12,9	133	4
Na	0,03	0,03	0,00	0,03	0,04	4

Element	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
K	0,02	0,15	0,23	0,04	0,50	4
Al	0,11	0,26	0,20	0,19	0,55	4
Fe	0,09	0,22	0,12	0,20	0,36	4
Zn	8,00	13,8	7,49	11,2	24,8	4
P	0,02	0,04	0,03	0,03	0,08	4

Die **Ca-Konzentration** wird mit durchschnittlich $35,7 \pm 4,58$ Gew.-% (Median = 37,8 Gew.-%) berechnet, bei Werten zwischen 28,8 und 38,2 Gew.-%. Der mittlere **Mg-Gehalt** beläuft sich auf $18,6 \pm 5,31$ Gew.-% (Median = 20,9 Gew.-%), wobei die Werte zwischen 10,7 und 22,0 Gew.-% schwanken. Die **Sr-Konzentration** liegt bei $83,6 \pm 86,7$ ppm (Median = 41,0 ppm) mit einem Minimum von 38,9 und einem Maximum von 214 ppm. Die **Ba-Gehalte** werden durchschnittlich mit $42,5 \pm 60,2$ ppm (Median = 12,9 ppm) angegeben. Minimal werden 11,4 und maximal 133 ppm registriert.

Der Mittelwert der **Na-Konzentration** liegt bei $0,03 \pm 0,00$ Gew.-% (Median = 0,04 Gew.-%) mit einem Wertebereich von 0,03 bis 0,04 Gew.-%. Die **K-Gehalte** werden durchschnittlich mit $0,15 \pm 0,23$ Gew.-% (Median = 0,04 Gew.-%) und minimal und maximal mit 0,02 und 0,50 Gew.-% angegeben. Die durchschnittliche **Al-Konzentration** beläuft sich auf $0,26 \pm 0,20$ Gew.-% (Median = 0,19 Gew.-%) mit Werten zwischen 0,11 und 0,55 Gew.-%. Der mittlere Fe-Gehalt wird mit $0,22 \pm 0,12$ Gew.-% (Median = 0,20 Gew.-%) berechnet. Die Wertespanne beläuft sich auf 0,09 und 0,36 Gew.-%. Die **Zn-Konzentration** liegt im Mittel bei $13,8 \pm 7,49$ ppm (11,2 ppm), bei einem Bereich zwischen 8,00 und 24,8 ppm. Der mittlere **P-Gehalt** beläuft sich auf $0,04 \pm 0,03$ Gew.-% (Median = 0,03 Gew.-%). Die Wertespanne liegt zwischen 0,02 und 0,08 Gew.-%.

Hinsichtlich einer **Qualitätsbetrachtung der EDRFA-Spurenelementanalyse** sind in Tabelle 4.59 die SOLL-Werte der Standards AGV-1, GXR-5 und JDo-1 für die SE Sr, Ba und Zn sowie die Kenndaten bezogen auf die Standardmehrfachmessungen zusammengefasst. Die Geochemie wurde im Rahmen von zwei Proben-Batches bestimmt. Bei einem Batch wurden die Standards zweifach gemessen.

Tabelle 4.59: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards AGV-1, GXR-5 und JDo-1, welche für die Qualitätsbetrachtung der Spurenelementanalyse (Sr, Ba, Zn) der Boden- und Gesteinsproben mittels EDRFA durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ppm angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngroße	AGV-1			GXR-5			JDo-1		
	Sr	Ba	Zn	Sr	Ba	Zn	Sr	Ba	Zn
Min	631	1186	79,1	101	1998	43,8	109	14,3	41,9
Max	633	1199	86,1	102	2090	46,7	113	15,3	48,8
Mittel (IST)	632	1194	82,6	101	2052	45,5	110	14,9	45,8
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3
SD	1,03	6,56	3,55	0,62	48,2	1,52	1,95	0,56	3,52
RSD [%]	0,16	0,58	4,30	0,61	2,35	3,35	1,80	3,76	7,69

	AGV-1			GXR-5			JDo-1		
Kenngröße	Sr	Ba	Zn	Sr	Ba	Zn	Sr	Ba	Zn
SOLL-Wert	662	1226	88	110	2000	49	116	6,14	35,4
Fehler	30	32	5,4	9	52	4,5	6	8,76	10,4
Rel. Fehler [%]	4,53	2,61	6,14	8,18	2,60	9,18	5,17	143	29,4

Bezogen auf die **Genauigkeit** der Standardmessungen der Sr-Konzentration liegen die rel. Standardabweichungen zwischen 0,16 und 1,80 %. Für die Messungen der Ba- und Zn-Gehalte liegen die rel. Standardabweichungen zwischen 0,58 und 3,76 % sowie zwischen 3,35 und 7,69 %. Die durchschnittliche rel. Standardabweichung für die Bestimmung der Sr-Konzentration beläuft sich auf 0,86 %, für die Bestimmung der Ba-Konzentration auf 2,23 % und für die Bestimmung der Zn-Konzentration auf 5,11 %.

Hinsichtlich der **Richtigkeit** der Standardmessungen weist der Standard AGV-1 für die drei SE-Konzentrationen einen rel. Fehler zwischen 2,61 und 6,14 % bei durchschnittlich 4,43 % auf. Das Standardmaterial GXR-5 besitzt einen rel. Fehlerbereich zwischen 2,60 und 9,18 %, bei einem durchschnittlichen rel. Fehler von 6,65 %. Standard JDo-1 zeigt einen rel. Fehlerbereich zwischen 5,17 und 143 % bei durchschnittlich 59,2 %. Mit 5,95 % liegt für die Bestimmung der Sr-Gehalte der geringste rel. Fehler vor. Anschließend folgt die Analyse der Zn-Gehalte mit einem mittleren rel. Fehler von 14,9 und die Analyse der Ba-Gehalte mit durchschnittlich 49,4 %.

Hinsichtlich einer **Qualitätsbetrachtung der WDRFA-Hauptelementanalyse** sind nachfolgend die SOLL-Werte der Standards W-2, RGM-1 und BIR für die Elemente Ca, Mg, Na und K (Tabelle 4.60) sowie die Elemente Al, Fe und P (Tabelle 4.61) berücksichtigt und die Kenndaten bezogen auf die Standardmehrfachmessung für das jeweilige Element zusammengefasst. Die Geochemie wurde im Rahmen von zwei Proben-Batches bestimmt, bei denen die Standards jeweils einmal mitgemessen wurden. Bei nur zwei Messwerten wird daher auf die Angabe von Min/Max verzichtet.

Tabelle 4.60: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards W-2, RGM-1 und BIR, welche für die Qualitätsbetrachtung der Hauptelementanalyse (CaO, MgO, Na₂O, K₂O) der Boden- und Gesteinsproben mittels WDRFA durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in Gew.-% angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

	W-2				RGM-1				BIR			
Kenngröße	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Mittel (IST)	10,8	6,36	2,18	0,64	1,21	0,34	4,07	4,30	13,2	9,59	1,79	0,04
n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SD	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,16	0,16	0,00	0,00
RSD [%]	0,54	0,12	0,03	0,56	0,99	0,62	0,70	0,46	1,20	1,69	0,20	7,64
SOLL-Wert	10,9	6,37	2,14	0,63	1,15	0,28	4,07	4,30	13,2	9,68	1,75	0,03

Kenngröße	W-2				RGM-1				BIR			
	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Fehler	0,10	0,01	0,04	0,01	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	0,01
Rel. Fehler [%]	0,92	0,16	1,87	1,59	5,22	23,1	0,00	0,00	0,00	0,93	2,29	33,3

Tabelle 4.61: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards W-2, RGM-1 und BIR, welche für die Qualitätsbetrachtung der Hauptelementanalyse (Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅) der Boden- und Gesteinsproben mittels WDRFA im Rahmen von zwei Proben-Batches durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in Gew.-% angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	W-2			RGM-1			BIR		
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Mittel (IST)	15,3	10,6	0,13	13,8	1,87	0,05	15,6	11,1	0,03
n	2	2	2	2	2	2	2	2	2
SD	0,17	0,03	0,00	0,22	0,05	0,00	0,35	0,00	0,00
RSD [%]	1,10	0,33	1,11	1,58	2,87	1,37	2,21	0,04	0,00
SOLL-Wert	15,4	10,7	0,13	13,7	1,86	0,05	15,4	11,3	0,05
Fehler	0,10	0,10	0,00	0,10	0,01	0,00	0,20	0,20	0,02
Rel. Fehler [%]	0,65	0,93	0,00	0,73	0,54	0,00	1,30	1,77	40,0

Hinsichtlich der **Genauigkeit** der Standardmessungen liegen die rel. Standardabweichungen der drei Standards für alle sieben Elemente zwischen 0,03 und 7,64 %. Von den insgesamt 21 rel. Standardabweichungen liegen 11 < 1 %, sechs zwischen 1 und 2 % und zwei zwischen 2 und 3 %. Lediglich die K₂O-Mehrfachmessung des Standards BIR weist mit 7,64 % eine stark erhöhte rel. Standardabweichung auf. Für die jeweiligen Elementmessungen liegen die durchschnittlichen rel. Standardabweichungen der drei Standards in aufsteigender Reihenfolge bei 0,31 % (Na₂O), 0,81 % (MgO), 0,83 % (P₂O₅), 0,91 % (CaO), 1,08 % (Fe₂O₃), 1,63 % (K₂O) und 2,89 % (Al₂O₃).

Bezogen auf die **Richtigkeit** der Standardmessungen liegen von den insgesamt 21 rel. Fehlern 12 < 1 %, vier zwischen 1 und 2 % und einer zwischen 2 und 3 %. Die CaO- und MgO-Messung des Standards RGM-1 resultiert in erhöhten rel. Fehlern von 5,22 und 23,1 %. Des Weiteren zeigen die K₂O- und P₂O₅-Messungen des Standards BIR mit 33,3 und 40,0 % stark erhöhte rel. Fehlerwerte. Für die jeweiligen Elementmessungen liegen die durchschnittlichen rel. Fehlerwerte der drei Standards in aufsteigender Reihenfolge bei 0,89 % (Al₂O₃), 1,08 % (Fe₂O₃), 1,39 % (Na₂O), 2,05 % (CaO), 8,06 % (MgO), 11,6 % (K₂O) und 13,3 % (P₂O₅). Getrennt für die drei Standards betrachtet liegen die mittleren rel. Fehler für die sieben Elementmessungen bei 0,87 % (W-2), 4,23 % (RGM-1) und 11,4 % (BIR).

4.3.7.3 Mineralogie der Gesteinsproben

Die Beugungsdiagramme der XRD-Analyse zeigen, dass die drei Gesteinsproben in/oberhalb der ZooH (1-3 g ZooH) und die Gesteinsprobe in/oberhalb der KTH (1 g KTH) nahezu vollständig ($\approx > 95$ %) aus

Dolomit bestehen. Calcit tritt dabei nur vereinzelt auf. Die Beugungsdiagramme sind in Anhang 1.29 a-d (Anhang 1) zu finden.

4.3.7.4 Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der Gesteins-, Boden- und Vegetationsproben inklusive einer Qualitätsbetrachtung

In Tabelle 4.62 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Gesteinsproben 1-3 g ZooH und das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal der Gesteinsprobe 1 g KTH enthalten. Weiterhin wurden die parallel dazu analysierten $\delta^{18}\text{O}$ -Signale berücksichtigt. Die vollständigen Messergebnisse sind in Anhang 1.30 (Anhang 1) einsehbar.

Tabelle 4.62: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale der drei Gesteinsproben 1-3 g ZooH und der Gesteinsprobe 1 g KTH.

Gesteinsprobe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VPDB]
1 g ZooH	3,06	-2,30
2 g ZooH	3,05	-2,25
3 g ZooH	3,18	-1,80
1 g KTH	3,12	-1,93

Die **$\delta^{13}\text{C}$ -Werte** der Gesteinsproben in/oberhalb der ZooH liegen zwischen 3,05 und 3,18 ‰. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Durchschnittswert beläuft sich auf 3,10 ‰ (Median = 3,06 ‰). Das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal der Gesteinsprobe in/oberhalb der KTH liegt bei 3,12 ‰. Die **$\delta^{18}\text{O}$ -Werte** der Gesteinsproben 1-3 g ZooH liegen zwischen -2,30 und -1,80 ‰. Im Durchschnitt liegt das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal bei -2,12 ‰ (Median = -2,25 ‰). Das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Probe 1 g KTH beläuft sich auf -1,93 ‰.

In Tabelle 4.63 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Pflanzenproben zusammengefasst, welche oberhalb der ZooH entnommen wurden. Bei 1 p ZooH und 2 p ZooH handelt es sich um zwei Laub-Mischproben. Für 3 p ZooH wurden frische Äste und Blätter von Buchen gesammelt und für 4 p ZooH wurde eine Mischprobe herumliegender Äste und Blätter entnommen. Die vollständigen Messergebnisse sind in Anhang 1.31 (Anhang 1) einsehbar.

Tabelle 4.63: $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der vier Pflanzenproben 1-4 p ZooH.

Bodenprobe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	Probenbeschreibung
1 p ZooH	-28,5	Laub-Mischprobe
2 p ZooH	-28,7	Laub-Mischprobe
3 p ZooH	-33,0	Äste + Blätter (Buche)
4 p ZooH	-31,0	Äste + Blätter (Mischprobe)

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der vier Pflanzenproben liegen zwischen -33,0 und -28,5 ‰. Die beiden Laub-Mischproben besitzen mit -28,5 und -28,7 ‰ einen vergleichsweise ähnlichen und im Vergleich zu den beiden anderen Pflanzenproben schweren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Die frischen beprobten Äste und Blätter der Buche weisen mit -33,0 ‰ das leichteste $\delta^{13}\text{C}$ -Signal auf. Das durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Signal der vier Pflanzenproben beläuft sich auf -30,3 ‰ (Median = -29,8 ‰).

In Abbildung 4.55 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Bodenproben von TP 1-3 oberhalb der ZooH dargestellt. Es wurden die identischen Tiefen-Mittelwerte wie in Abbildung 4.51 und Abbildung 4.52 verwendet.

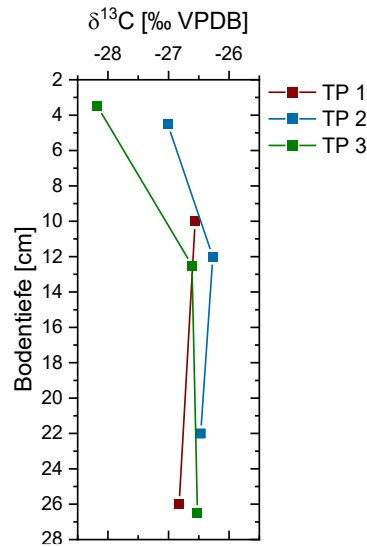


Abbildung 4.55: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der acht Bodenproben oberhalb der ZooH (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Tabelle 4.64 sind die Kenndaten der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemeinsam für alle Bodenproben zusammengefasst. Die vollständigen Messergebnisse sind in Anhang 1.32 (Anhang 1) zu finden.

Tabelle 4.64: Kenndaten der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der acht Bodenproben oberhalb der ZooH. Alle Kenndaten sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Isotopenverhältnis	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{13}\text{C}$	-28,2	-26,8	0,59	-26,6	-26,3	8

Alle acht Bodenproben zeigen ein durchschnittliches $\delta^{13}\text{C}$ -Signal von $-26,8 \pm 0,60$ ‰ (Median = $-26,6$ ‰). Der Minimalwert wird mit $-28,2$ in der obersten und der Maximalwert von $-26,3$ ‰ in der mittleren Bodenschicht registriert. Im oberen Profilbereich treten verhältnismäßig leichte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf. Zur mittleren Profiltiefe hin wird die C-Isotopie schwerer. Während die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in TP 1 und 2 zum unteren Profilbereich hin leichter werden, wird das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal in TP 3 etwas schwerer. Insgesamt weisen die Bodenproben der drei Tiefenprofile im mittleren und unteren Profilbereich verhältnismäßig ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Signale auf. Die Bodenproben des oberen Profilbereichs zeigen mit durchschnittlich $-27,6$ ‰ das leichteste $\delta^{13}\text{C}$ -Signal. Die durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der Bodenproben des mittleren und unteren Profilbereichs sind mit $-26,5$ und $-26,6$ ‰ etwas schwerer und nahezu identisch.

Hinsichtlich einer **Qualitätsbetrachtung der IR-MS-Analyse der Gesteinsproben** sind in Tabelle 4.65 der SOLL-Wert des verwendeten Standards NBS 19 sowie die Kenndaten bezogen auf die Mehrfachmessungen der Standards NBS 19 und Carrara für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ zusammengefasst. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der vier Gesteinsproben wurden im Rahmen eines Proben-Batches analysiert, bei dem NBS 19 dreimal und der Carrara-Inhouse-Standard sechsmal mitgemessen wurde.

Tabelle 4.65: Kenndaten der Mehrfachmessungen des Standards NBS 19 sowie des Inhouse-Standards Carrara, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Gesteinsproben mittels IR-MS im Rahmen von einem Proben-Batch durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VPDB angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngroße	NBS 19 ($\delta^{18}\text{O}$)	NBS 19 ($\delta^{13}\text{C}$)	Carrara ($\delta^{18}\text{O}$)	Carrara ($\delta^{13}\text{C}$)
Mittel (IST)	-2,28	1,93	-0,90	2,52
n	3	3	6	6
SD	0,03	0,03	0,10	0,06
RSD [%]	1,32	1,55	11,1	2,38
SOLL-Wert	-2,20	1,95	-	-
Fehler	0,08	0,02	-	-
Rel. Fehler [%]	3,64	1,03	-	-

Bezogen auf die **Genauigkeit** der $\delta^{18}\text{O}$ -Standardmessungen zeigt Standard NBS 19 eine rel. Standardabweichung von 1,32 %. Der Carrara-Inhouse-Standard weist eine deutlich höhere rel. Standardabweichung von 11,1 % auf. Die absolute Standardabweichung beläuft sich auf $\pm 0,03$ (NBS 19) und $\pm 0,1$ ‰ (Carrara). Bezogen auf die **Genauigkeit** der $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmessungen liegen die rel. Standardabweichungen bei 1,55 (NBS 19) und 2,38 % (Carrara). Als absolute Standardabweichungen ausgedrückt entspricht dies Genauigkeiten von $\pm 0,03$ (NBS 19) und $\pm 0,06$ ‰ (Carrara). Hinsichtlich der **Richtigkeit** der Standardmessung (NBS 19) beläuft sich der rel. Fehler für $\delta^{18}\text{O}$ auf 3,64 % und für $\delta^{13}\text{C}$ auf 1,03 %. Der absolute Fehler liegt bei 0,08 ($\delta^{18}\text{O}$) und 0,02 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$).

Die absolute Standardabweichung der Einzelmessungen liegt für $\delta^{18}\text{O}$ zwischen 0,05 und 0,08 ($\emptyset = 0,07$ ‰) und für $\delta^{13}\text{C}$ zwischen 0,03 und 0,09 ‰ ($\emptyset = 0,05$ ‰). Die Genauigkeit der Mehrfachmessungen der Gesteinsproben beläuft sich auf 0,02 bis 0,09 ‰ ($\emptyset = 0,04$ ‰) für $\delta^{18}\text{O}$ und auf 0,01 bis 0,08 ($\emptyset = 0,04$ ‰) für $\delta^{13}\text{C}$.

Hinsichtlich einer **Qualitätsbetrachtung der IR-MS-Analyse der Pflanzen- und Bodenproben** sind in Tabelle 4.66 die SOLL-Werte der verwendeten Standards UREA, USGS 24 und NBS 18 sowie die Kenndaten bezogen auf die Mehrfachmessungen der Standards UREA, USGS 24, NBS 18, GXR-5 und Nist 1573a für $\delta^{13}\text{C}$ zusammengefasst. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der acht Boden- und vier Pflanzenproben wurden im Rahmen eines Proben-Batches analysiert, bei dem UREA sechsmal, USGS 24 18 Mal, NBS 18 fünfmal, GXR-5 dreimal und Nist 1573a viermal mitgemessen wurde.

Tabelle 4.66: Kenndaten der Mehrfachmessungen der Standards UREA, USGS 24, NBS 18, GXR-5 und Nist 1573a, welche für die Qualitätsbetrachtung der Analyse der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Boden- und Pflanzenproben mittels IR-MS im Rahmen von einem Proben-Batch durchgeführt wurden. Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ‰ VPDB angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngroße	UREA	USGS 24	NBS 18	GXR-5	Nist 1573a
Mittel (IST)	-37,37	-15,86	-5,10	-24,80	-26,92
n	6	18	5	3	4
SD	0,08	0,08	0,07	0,03	0,04

Kenngröße	UREA	USGS 24	NBS 18	GXR-5	Nist 1573a
RSD [%]	0,21	0,50	1,37	0,12	0,15
SOLL-Wert	-37,32±0,04	-15,99±0,11	-5,01±0,04	-	-
Fehler	0,05	0,13	0,09	-	-
Rel. Fehler [%]	0,13	0,81	1,80	-	-

Hinsichtlich der **Genauigkeit** liegen fast alle rel. Standardabweichungen unter 0,5 %. Lediglich der Standard NBS 18 weist mit einem Wert von 1,37 % eine höhere rel. Standardabweichung auf. Bezogen auf alle fünf Standards beläuft sich die rel. Standardabweichung damit durchschnittlich auf 0,47 %. Die absolute Standardabweichung liegt zwischen $\pm 0,03$ (GXR-5) und $\pm 0,08$ ‰ (UREA, USGS 24). Im Mittel beläuft sich die absolute Standardabweichung auf $\pm 0,06$ ‰.

Hinsichtlich der **Richtigkeit** liegt der IST-Wert des Standards UREA leicht, der IST-Wert des Standards USGS 24 etwas deutlicher und der IST-Wert des Standards NBS 18 am deutlichsten außerhalb der für die Standards angegebenen SOLL-Wertebereiche. Der Standard NBS 18 weist mit 1,80 % den höchsten, der Standard USGS 24 mit 0,81 % den zweithöchsten und der Standard UREA mit 0,13 % den niedrigsten rel. Fehler auf. Durchschnittlich beläuft sich der rel. Fehler auf 0,91 %. Der absolute Fehler liegt zwischen 0,05 (UREA) und 0,13 ‰ (USGS 24) bei einem Gesamtdurchschnitt von 0,09 ‰.

Die Genauigkeit der Mehrfachmessungen der Boden- und Pflanzenproben beläuft sich auf 0,01 bis 0,17 ($\emptyset = 0,07$ ‰).

4.4 Diskussion

4.4.1 (Saisonale) Variationen der Parameter der Höhlenatmosphäre durch den Einfluss natürlicher und anthropogener Faktoren

Mit geringeren Temperaturen in den Winter- und höheren Temperaturen in den Sommermonaten weisen sowohl die in Abbildung 3.3 gezeigte Temperatur an der DWD-Station Gößweinstein als auch die in Abbildung 4.1 dargestellte Außentemperatur auf Höhe der KTH den typischen sinusförmigen Verlauf mit ausgeprägter Saisonalität für die mittleren Breiten auf. Die für den Zeitraum 1961-1990 berechnete Jahresdurchschnittstemperatur von 7,37 °C an der Klimastation Gößweinstein stimmt dabei sehr gut mit der von MÜLLER-HOHENSTEIN (1971) angenommenen Temperaturspanne für die Nördliche Frankenalb überein. Bezogen auf die international gültige Klimareferenzperiode liegt das Temperaturmittel ca. 0,8 °C unter dem bundesweiten Durchschnitt.

Die für Deutschland beschriebene Temperaturentwicklung im Monitoring-Zeitraum 2016-2019 mit geringeren Jahresdurchschnittstemperaturen in den Jahren 2016 und 2017 und deutlich höheren Jahresdurchschnittstemperaturen in den Jahren 2018 und 2019 kann auch auf Höhe der Höhlen nachvollzogen werden: Auch hier nahm die Jahrestemperatur im Jahr 2018 im Vergleich zum Jahr 2017

nach dem Medianwert ebenfalls genau um 0,9 °C zu. Da gemäß den Mittelwerten die Temperaturzunahme sogar bei rund 1,4 °C liegt, wurde der Mittelwert gerade im Jahr 2018 wohl durch Ausreißer in Form von außergewöhnlich hohen Tagestemperaturen hin zu einer wärmeren Jahresdurchschnittstemperatur verschoben. Zwar wurde die Temperaturentwicklung für die Jahre 2016 und 2019 nicht vollständig betrachtet, die Entwicklung der Temperatur-Maximalwerte und Temperatur-Mittelwerte für die Sommer- und Winterzeiträume lassen jedoch darauf schließen, dass auch im Projektgebiet die Jahresdurchschnittstemperaturen der Jahre 2016/2017 und 2018/2019 jeweils sehr ähnlich und die Temperaturen in 2016/2017 im Vergleich zu 2018/2019 deutlich geringer ausgefallen sein müssen. Diese vermutete Temperaturentwicklung kann mithilfe der Jahrestemperaturwerte an der DWD-Station Bamberg bestätigt werden, welche mit jeweils 9,53 °C für 2016 und 2017 vergleichsweise gering (und hier sogar identisch) und für 2018 und 2019 mit 10,74 und 10,30 °C deutlich höher ausfallen (DWD.DE/CDC, 2021).

Ordnet man die Jahre 2017 und 2018 in den bundesweiten klimatischen Kontext ein, dann fällt auf, dass die vier wärmsten jemals aufgezeichneten Jahre mit 2018 (10,5 °C), 2020 (10,4 °C), 2014 und 2019 (je 10,3 °C) allesamt im Zeitraum der letzten sieben Jahre aufgetreten sind (DWD, 2020c) und das Jahr 2015 (9,9 °C) unter anderem das fünftwärmste jemals aufgezeichnete Jahr darstellt (DWD, 2016). An der DWD-Station Bamberg wurden die vier wärmsten Jahresdurchschnittstemperaturen 2018 (10,74 °C), 2014 (10,37 °C), 2019 (10,30 °C) und 2015 (10,29 °C) registriert. Das Jahr 2020 (10,22 °C) war nach dem Jahr 2007 (10,24 °C) das fünftwärmste jemals aufgezeichnete Jahr. (DWD.DE/CDC, 2021) Im Gegensatz dazu weisen die Jahre 2016 und 2017 mit 9,5 und 9,6 °C (für Deutschland) und jeweils 9,53 °C (für Bamberg) deutlich geringere Jahresdurchschnittstemperaturen auf, weshalb man weniger das Jahr 2018, sondern eher das Jahr 2017 (zusammen mit 2016) als ein Ausnahmejahr bezeichnen müsste. Die Tatsache, dass mit 2017 das kälteste der letzten sieben Jahre und mit 2018 das wärmste, jemals aufgezeichnete Jahr erfasst werden konnten, macht das Monitoring-Programm noch attraktiver.

Aufgrund der Tatsache, dass ein saisonales Temperatursignal in Abbildung 4.1 in beiden Höhlen registriert wird, befindet sich sowohl die Eingangshalle der ZooH als auch die KTH in der heterothermischen Zone, was bei den verhältnismäßig geringen Gesteinsüberdeckungen und der direkten Nähe zu den beiden Eingangsbereichen so auch erwartet werden konnte: Nach ANDERSON (2005) reicht die heterothermische Zone bis 20 m, nach STEVENS ET AL. (2008) ist sie bis in eine Tiefe von 150 m ausgebildet und laut LUETSCHER & JEANNIN (2004) wird die heterothermische Zone üblicherweise von den obersten 50 m repräsentiert. Bezüglich eines Einflusses der beiden Eingangsbereiche dürfte aufgrund der Mauern und Eisentüren hier jedoch nur ein vergleichsweise geringer Luftaustausch erwartet werden, welcher vor allem über die für Fledermäuse installierten Durchgänge stattfinden müsste. Beide Eingangsbereiche sollten demnach nicht als klassische offene Höhleneingänge behandelt werden. In der Eingangshalle der ZooH wird ein zusätzlicher Luftaustausch über die kleine

Verbindung nach außen am nördlichen Ende der Eingangshalle ermöglicht, was mithilfe von Rauchexperimenten bestätigt werden konnte. In der KTH kann im Bereich der dünnen großflächigen und alten Trennmauer zur Rankehöhle zusätzlich ein erhöhter Luftaustausch vermutet werden.

Der gleichmäßige sinusförmige Temperaturverlauf in der ZooH und KTH deutet darauf hin, dass das saisonale Temperatursignal von der Oberfläche durch Konduktion über das karbonatische Grundgestein in die Höhlen übertragen wird. Die Ähnlichkeit der Temperaturverläufe wird dahingehend unterstrichen, dass die sinusförmigen Kurven an der Oberfläche und in den Höhlen eine ähnlich große bzw. im Falle der KTH sogar identische Periodenlänge aufweisen. Für eine solche konduktive Übertragung würde sprechen, dass das Temperatursignal im Falle der ZooH aufgrund der mächtigeren Gesteinsüberdeckung eine längere Zeitdauer benötigt, um sich bis in die Höhle durchzupausen. Weiterhin zeigen die Temperaturmittelwerte sowie die jeweiligen Temperatur-Extremwerte innerhalb und außerhalb der Höhlen über den Monitoring-Zeitraum eine ähnliche Entwicklung an: (1) In beiden Höhlen nehmen die jeweiligen Temperaturmittelwerte von 2017 auf 2018 ebenfalls zu, (2) die Temperaturmaxima fallen in den Jahren 2016 und 2017 in beiden Höhlen vergleichsweise ähnlich aus und steigen beide im Jahr 2018 deutlich an und (3) die jährlichen Temperatur-Minimalwerte erfahren sowohl in der ZooH als auch in der KTH eine stetige Zunahme. Die höheren Temperaturminima im Jahr 2016 würden demnach das wärmere Jahr 2015 widerspiegeln, dessen Wintersignal noch in beiden Höhlen registriert werden konnte. Folglich müssten auch die Höhlentemperaturen für die Jahre 2018 und 2019 ähnlich hoch ausfallen, was anhand der Temperaturverläufe zum Ende des Höhlenmonitorings hin durchaus vermutet werden kann.

Gegen eine rein konduktive Wärmeübertragung spricht allerdings, dass das saisonale Temperatursignal bei einer größeren Temperaturamplitude innerhalb der ZooH deutlich weniger stark abgeschwächt wird als in der KTH, müsste doch ein größerer zeitlicher Verzug auch mit einer stärkeren Dämpfung des Temperatursignals einhergehen. Ein weiterer Faktor, der gegen eine rein konduktive Signalübertragung spricht, beruht auf der Tatsache, dass die jeweilige Phasenverschiebung, anhand derer das Temperatursignal im Falle der ZooH durchschnittlich 3,6 Monate und im Falle der KTH im Mittel 1,1 Monate benötigen müsste, um von der Oberfläche in die Höhle übertragen zu werden, außergewöhnlich gering ausfällt. In Bezug auf einen zeitlichen Versatz des Temperatursignals konnten in Bodenexperimenten mit 3-7 m Bodenmächtigkeit Signalverschiebungen von 1-6 Monaten festgestellt werden (POLLACK ET AL., 2005). Da die thermischen Leitfähigkeiten von Karbonatgesteinen für gewöhnlich geringer sind als die von Böden, geht man davon aus, dass der zeitliche Versatz in Karstaquiferen größer ist und für zahlreiche Höhlen ein zeitlicher Versatz von > 1 Jahr angenommen werden kann (DOMÍNGUEZ-VILLAR, 2012). Konduktiver Wärmetransport in Höhlen konnte von GENTY (2008) in der Villars Höhle in Frankreich oder SMITH ET AL. (2016) in der Cueva de Asiul (Spanien), aber beispielsweise auch von RIECHELMANN ET AL. (2019b) in der Bunkerhöhle (Sauerland, Deutschland)

nachgewiesen werden. Bei einer Phasenverschiebung von etwa 6 Monaten wurde die Übertragungszeit des Temperatursignals dabei nicht auf ein halbes Jahr, sondern auf mehrere Jahre geschätzt (RIECHELMANN ET AL., 2019B). Zwar sind die Gesteinsmächtigkeiten oberhalb der ZooH und KTH geringer, dennoch dürfte man auch hier einen zeitlichen Versatz von > 1 Jahr annehmen, da laut DOMÍNGUEZ-VILLAR (2012) nur für extrem flache Höhlen mit Tiefen von < 5 m unter der Erdoberfläche ein Versatz von unter einem Jahr erwartet werden kann.

Diese Tatsache würde allerdings gegen die ähnliche Entwicklung der mittleren, minimalen und maximalen Temperaturen außerhalb und innerhalb der Höhlen sprechen. Eine solche ähnliche Temperaturentwicklung wie im Zeitraum 2015-2018 mit einem wärmeren Jahr zu Beginn, zwei kühleren aber untereinander ähnlich warmen Jahren und einem sehr viel wärmeren Jahr am Ende trat das letzte Mal im Zeitraum 2003-2006 auf (DWD, 2020c), was so auch für die DWD-Station Bamberg zutrifft (DWD.DE/CDC, 2021) und was folglich in einem zeitlichen Versatz des Temperatursignals von ≈ 12 Jahren resultieren würde. DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2013) und DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2015) konnten in Höhlen mit Gesteinsüberdeckungen von 5-18 (Eagle Höhle, Spanien) und 37 m (Postojna Höhle, Slowenien) beispielsweise Versätze von $\approx 3-11$ und 20-25 Jahren feststellen. Eine Dauer der konduktiven Wärmeübertragung von ≈ 12 Jahren im Falle der ZooH und KTH würde bei Gesteinsüberdeckungen von 10-12 bzw. ca. 10 m demnach etwas zu hoch ausfallen. In Anbetracht der erhöhten inneren Permeabilität des Frankendolomits und der dadurch vermuteten vergleichsweise geringeren Wärmeleitfähigkeit des Gesteins wäre dieser zeitliche Versatz aber durchaus denkbar.

Vor allem wird aber vermutet, dass zusätzlich zur Konduktion die Wärmeübertragung auch über advective Prozesse vonstattengeht. Dass ein advektiver Wärmetransport durch zirkulierende Luftmassen in beiden Höhlen auftreten muss, kann mithilfe der in Abbildung 4.1 dargestellten kurzzeitigen Schwankungen der Höhlentemperatur bewiesen werden, welche zeitgleich zu den Variationen der Außentemperatur auftreten. Demnach spiegeln beide Höhlentemperaturkurven exakt den von DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2012) beschriebenen und durch Konduktion dominierten Temperaturverlauf wider, dessen gleichmäßige Sinusform durch kurzzeitige, meist ungleichmäßige advective Wärmeprozesse verfälscht wird. Genau die gleiche Beobachtung konnte bereits auch RIECHELMANN ET AL. (2019B) in der Bunkerhöhle anstellen. Demnach muss im Bereich der beiden Höhleneingänge trotz der baulichen Veränderungen eine ausreichend hohe Luftzirkulation stattfinden, um solche advektiven Temperatureffekte verursachen zu können. Zusätzlich dazu können nicht sichtbare Verbindungen nach außen in Form von Klüften oder Schwächezonen im Gestein einen direkten Luftaustausch ermöglichen. Die Tatsache, dass die konduktive Temperaturamplitude aufgrund der direkten Nähe zum Eingangsbereich gerade innerhalb der ZooH durch einen advektiven Wärmetransport zusätzlich verstärkt wird, könnte die deutlich größere Temperaturamplitude in der Eingangshalle der ZooH erklären. Eine rein advective Wärmeübertragung kann hingegen größtenteils

ausgeschlossen werden, da der Temperaturverlauf innerhalb der ZooH dann nicht nur stärker, sondern auch schneller beeinflusst werden sollte. Weiterhin dürfte dann die Temperaturkurve noch stärker verändert werden und zusätzliche kurzzeitige Temperaturschwankungen noch häufiger auftreten.

Folglich wird das Temperaturregime in beiden Höhlen vor allem durch konduktive mit zeitlich begrenzten zusätzlichen advektiven Wärmeprozessen gesteuert. Die konduktive Wärmeübertragung wäre damit für den beobachteten gleichmäßigen sinusförmigen Höhlentemperaturverlauf und die advektive Wärmeübertragung vor allem für die festgestellte ähnliche Entwicklung der mittleren und minimalen/maximalen Temperaturen außerhalb und innerhalb der Höhlen verantwortlich. Nach DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2015) sind vor allem Höhlen mit konduktiver Wärmeübertragung dafür geeignet, Temperaturvariationen an der Oberfläche über lange Zeiträume zu untersuchen.

Während jedoch die Temperaturen (nach den Mittelwerten) außerhalb und innerhalb der Höhlen im Jahr 2017 mit Abweichungen von 0,08 (ZooH) und 0,33 °C (KTH) mit jeweils wärmeren Höhlentemperaturen noch sehr gut übereinstimmen, weichen die jeweiligen Mittelwerte im Jahr 2018 – mit nun wärmeren Außentemperaturen – um 1,17 (ZooH) und 0,92 °C (KTH) deutlich stärker voneinander ab. Bezieht man die jeweiligen Medianwerte mit ein, so weisen diese im Jahr 2017 mit Differenzen von 0,26 (ZooH) und 0,67 °C (KTH) ähnliche Abweichungen auf. Jedoch liegen hier die Differenzen von 0,42 (ZooH) und 0,13 °C (KTH) auch im Jahr 2018 in einem ähnlichen Wertebereich, bei ebenfalls wärmeren Außentemperaturen. Die starke Abweichung bezogen auf die Mittelwerte im Jahr 2018 kann vermutlich auch auf die starke Beeinflussung des Jahresdurchschnitts der Außentemperatur infolge von extrem hohen Tagestemperaturen im Jahr 2018 zurückgeführt werden. Hingegen fällt diese Abweichung zwischen dem Median und Mittelwert im Jahr 2018 innerhalb beider Höhlen deutlich geringer aus, weshalb diese extremen Tagestemperaturen bei konduktiven und advektiven Transportprozessen weitestgehend herausgefiltert und abgedämpft werden müssen.

Den gesamten Monitoring-Zeitraum betrachtet sollten in diesem Fall also eher die jeweiligen Temperatur-Medianwerte als verlässlich angesehen und für einen direkten Vergleich herangezogen werden, welche bei Abweichungen von 0,33 (ZooH) und 0,58 °C (KTH) zwischen den Außen- und Höhlentemperaturen insgesamt höhere Temperaturen in beiden Höhlen andeuten. Wärmere Höhlentemperaturen können beispielsweise mit einer Erwärmung infolge der etwa viermal so hohen Körpertemperatur der innerhalb der Höhlen befindlichen bzw. tätigen Personen begründet werden. Vor allem die ZooH wird in der Regel mehrmals wöchentlich und gerade am Wochenende häufig von mehreren Personen besucht, wobei die Dauer der Höhlenarbeiten von wenigen Stunden bis zu einem gesamten Arbeitstag (≈ 8 h) reicht (Pers. Komm., MICHAEL CONRAD, FHKF). Die KTH war bzw. ist weniger frequentiert: Im Monitoring-Zeitraum fanden bis auf die im Rahmen dieser Forschungsarbeit durchgeführten 20 Feldbegehungen (mit mehreren Personen) meist nur die einzelnen Höhlenbesuche

für die Beprobung der Tropfwässer (meist 1-2 Personen) statt (Pers. Komm., DIETER PREU, FHKF). Dabei wurde in den Wintermonaten jedoch regelmäßig das im Aufenthaltsraum installierte Heizgerät sowie bei jeder Höhlenbegehung die in der Höhle installierte Beleuchtung für 1-2 Stunden eingeschaltet, was zusätzlich zu einer Erwärmung der Höhlenatmosphäre beigetragen haben könnte.

Die Temperatur innerhalb der KTH könnte weiterhin durch die Atmosphäre der GTH beeinflusst werden, deren Höhlentemperatur infolge der hohen Besucherzahlen möglicherweise zunimmt. Zwar ist der Höhlengang im südlichen Bereich der KTH als die einzige direkte begehbare Verbindung zwischen KTH und GTH durch die massive Eisentüre verschlossen, diese lässt jedoch einen deutlichen Luftaustausch zu, was anhand von Rauchexperimenten festgestellt wurde. Weiterhin können KTH und GTH über nicht einsehbare Klüfte hydraulisch miteinander verbunden sein und damit als großes gemeinsames Höhlennetz fungieren. DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2010) konnten in der Eagle Cave feststellen, dass der Temperaturanstieg in Zeiträumen mit erhöhten Besucherzahlen bei $< 0,1$ °C liegt, wobei die jeweils anthropogenen Temperaturanstiege noch über Zeiträume von $< 1-7$ Tagen in der Höhle festgestellt wurden. Die Eagle Cave weist eine ähnliche Größe wie die GTH auf, ist dabei jedoch weniger verzweigt. Während die Eagle Cave laut DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2010) jährlich aber nur von mehreren 10.000 Personen besucht wird, fällt die Besucherzahl im Fall der GTH mit 139.000 (2018) sehr viel größer aus. Zusätzlich dazu grenzt die KTH mit dem Riesensaal direkt an einen Höhlenraum der GTH an, in dem sich die Besucher im Rahmen von Führungen mehrere Minuten lang aufhalten, weshalb es durchaus möglich erscheint, dass neben der GTH auch die Atmosphäre der KTH eine anthropogene Temperaturzunahme erfährt. Während also im Falle der ZooH die Befahrungen als einzige potenzielle anthropogene Wärmequelle auftreten, müsste die Höhlentemperatur innerhalb der KTH stärker durch anthropogene Wärmequellen beeinflusst werden. Dies könnte die fast doppelt so hohe Abweichung der Temperaturmedianwerte innerhalb und außerhalb der Höhle im Vergleich zur ZooH erklären.

Trotzdem spiegeln beide Höhlentemperaturen mit Abweichungen von $< 0,60$ °C über einen Zeitraum von 38-39 Monaten die äußeren Bedingungen insgesamt sehr gut wider, weshalb für alle Prozesse und Proxies, die mit der Höhlentemperatur in Verbindung stehen, die jeweiligen Außentemperaturen auch als vorherrschende Höhlentemperaturen bzw. im Rahmen der Untersuchung der Proxies Variationen als mögliche Veränderung der Oberflächentemperatur interpretiert werden können. Trotzdem weicht die Höhlentemperatur etwas stärker von den Außentemperaturen ab, vergleicht man die Differenzwerte mit weiteren Literaturwerten ähnlich langer Monitoring-Programme, beispielsweise von KARMANN ET AL. (2007) (0,3 °C; Santana-Perólas Höhlensystem, Brasilien), RIECHELMANN ET AL. (2011) (0,2 °C; Bunkerhöhle) oder SMITH ET AL. (2016) (0,1 °C; Cueva de Asiul). Die Tatsache, dass bei diesen Monitoring-Programmen die Höhlentemperatur zum Großteil unter der Außentemperatur lag, deutet darauf hin, dass gerade die im Vergleich zu anderen Höhlen hohe Befahrungs- und

Forschungsintensität im Falle der ZooH und die direkte Verbindung der KTH zur GTH und damit vor allem die anthropogenen Wärmequellen für die registrierten größeren Temperaturdifferenzen verantwortlich sind.

Im Rahmen der von MEYER (2014) durchgeführten 13 punktuellen Temperaturmessungen (2010-2013) lagen die Mittelwerte im Bereich der Eingangshalle (ZooH) bei $8,21 \pm 0,4$ und im Bereich von TS 5 (KTH) bei $9,07 \pm 0,3$ °C. Auf Höhe der beiden Höhlen wurden Durchschnittswerte von $11,6 \pm 7,3$ °C (ZooH) und $11,3 \pm 7,1$ °C (KTH) gemessen (MEYER, 2014), was in Differenzen von 3,4 (ZooH) und 2,2 °C (KTH) resultiert. Diese großen Abweichungen deuten darauf hin, dass die von MEYER (2014) erhobenen Außentemperaturwerte nicht für einen verlässlichen Vergleich herangezogen werden können, da die geringe Anzahl an Punktmessungen nur die Temperatursituation am Tage im Rahmen der Höhlenbegehungen widerspiegelt, was insgesamt zu höheren Gesamtmittelwerten geführt haben dürfte. Hingegen hätte dieser Effekt im Rahmen der Bestimmung der Höhlentemperatur aufgrund der geringeren Temperaturvariationen einen geringeren Einfluss gehabt. Würde man auch für den Zeitraum 2010-2013 die durchschnittliche Außentemperatur auf Höhe der beiden Höhlen berechnen, so würde dies in Temperaturen von $7,73 \pm 7,82$ (ZooH) und $8,05 \pm 7,82$ °C (KTH) resultieren (DWD.DE/CDC, 2021). Demnach würden die Differenzen zwischen den Außen- und Höhlentemperaturen mit 0,48 (ZooH) und 1,02 °C (KTH) zwar deutlich geringer mit dann ebenfalls wärmeren Temperaturen in beiden Höhlen ausfallen, die Differenz wäre dabei für die ZooH aber deutlich höher und im Falle der KTH in etwa doppelt so hoch wie die Temperaturabweichungen im Rahmen des aktuellen Höhlenmonitorings. Zwar muss dabei die größere Messungenauigkeit aus nur 13 Punktmessungen berücksichtigt werden, trotzdem könnten die (deutlich) größeren Differenzen im Zeitraum 2010-2013 mit den damals noch stärkeren Forschungstätigkeiten der FHKF und den damit verbundenen (noch) höher frequentierten Höhlenbesuchen in Verbindung stehen (Pers. Komm., MICHAEL CONRAD, DIETER PREU, FHKF). Weiterhin nahmen die jährlichen Besucherzahlen in der GTH in den letzten 20-30 Jahren immer weiter ab, weshalb im Zeitraum 2010-2013 die Temperatur in der GTH und folglich auch die Temperatur in der KTH möglicherweise noch stärker anthropogen beeinflusst wurden.

Die Frage, warum die Temperatur über die gesamte Monitoring-Dauer in beiden Höhlen mithilfe der Logger Plus 2 zuverlässig aufgezeichnet werden konnte, die Aufzeichnung der rel. Feuchtigkeit hingegen zu Beginn einen konstanten Wert von 100 % ergab und gerade zum Ende des Monitorings die beschriebenen Probleme bereitete, kann nicht zuverlässig beantwortet werden. Die Tatsache, dass der Wert von 100 % auch jeweils von den beiden anderen Loggerfabrikaten registriert wurde, deutet zunächst darauf hin, dass die rel. Luftfeuchtigkeit tatsächlich über weite Teile des Monitoring-Zeitraums konstant bei 100 % lag. Aufgrund der registrierten advektiven Transportprozesse wurde jedoch weniger der Wert von 100 %, sondern vielmehr die Konstanz des Wertes nach einiger Zeit

angezweifelt. Gleichzeitig konnte aber eine vollständige Fehlfunktion der drei Logger aufgrund der registrierten geringeren rel. Feuchtwerte im Anschluss an die einzelnen Auslesevorgänge weitestgehend ausgeschlossen werden. Da der Betriebsfeuchtebereich für Logger DK660 mit 0-95 % und der Messbereich des Loggers LOG 32THP offiziell nur bis 99 % rel. Luftfeuchtigkeit angegeben wird, wird für diese beiden Logger vielmehr vermutet, dass die rel. Feuchtwerte gerade bei sehr hohen rel. Luftfeuchtigkeiten nicht mehr zuverlässig aufgezeichnet werden können und diese Loggerfabrikate damit für Höhlenmonitorings weitestgehend unbrauchbar sind. Hingegen war eine Messung während bzw. kurz nach den Auslesevorgängen bei nun deutlich geringeren rel. Feuchtwerten immer wieder möglich. Da für Plus 2 der Feuchtebereich mit 0-100 % angegeben wird und der Logger explizit für raue Umgebungen geeignet ist, kann hier keine Erklärung für den konstant hohen Messwert von 100 % innerhalb der Höhle gegeben werden. Die aufgezeichneten rel. Feuchtwerte von 0 % gegen Ende des Monitoring-Zeitraums könnten hingegen auf eine zu leere Batterie hindeuten, da für die Messung der rel. Feuchtigkeit im Vergleich zur Temperaturmessung vermutlich eine höhere Energie benötigt wird.

Die im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 in der Eingangshalle (ZooH) und an TS 5 (KTH) punktuell gemessene rel. Feuchtigkeit in Abbildung 4.2 beweist, dass die beobachtete Konstanz der rel. Feuchtigkeit und der Maximalwert von 100 % in beiden Höhlen nicht auftreten, und somit der Messwert von 100 % als (konstanter) Messfehler angesehen werden sollte. Die doppelt so hohe Schwankung der rel. Feuchtigkeit in der ZooH im Vergleich zur KTH unterstreicht dabei die bereits anhand der größeren Temperaturamplitude angestellte Vermutung, dass im Bereich der Eingangshalle der ZooH der Einfluss externer Luftmassen auf die Höhlenatmosphäre größer sein muss. Dass die Atmosphäre der KTH wie vermutet aber ebenfalls einen Einfluss externer Luftmassen erfährt, zeigt das sehr ähnliche Verhalten der rel. Feuchtigkeit in beiden Höhlen. Während jedoch außerhalb eine verringerte rel. Feuchtigkeit in der Regel mit einer erhöhten Temperatur im Sommerzeitraum zusammenfällt, treten innerhalb der Höhlen zwar zeitgleich dazu auch erniedrigte rel. Feuchtigkeiten, aber keine erhöhten Temperaturen auf. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass das Verhalten der rel. Feuchtigkeit in beiden Höhlen wohl weitestgehend von den Variationen der Höhlentemperaturen entkoppelt ist und die rel. Feuchtigkeit in der ZooH und KTH vor allem durch zirkulierende Luftmassen kontrolliert, die Temperatur wie beschrieben aber hauptsächlich über konduktive Wärmeprozesse gesteuert wird.

Die von DE FREITAS & SCHMEKAL (2003) gemachte Aussage, dass eine veränderte rel. Feuchtigkeit in Höhlen stärker mit der Temperatur als mit der rel. Feuchtigkeit einströmender Luftmassen zusammenhängt, kann somit nicht bestätigt werden, da das Verhalten der rel. Feuchtigkeit in beiden Höhlen besser mit dem Verlauf der rel. Feuchte als mit dem Verlauf der Temperatur der Außenluft übereinstimmt. Hingegen trifft die Aussage von WIGLEY & BROWN (1971) zu, dass, je stärker der rel. Feuchteunterschied zwischen den Luftmassen innerhalb und außerhalb von Höhlen ausfällt, die Werte

innerhalb der Höhlen umso stärker beeinflusst werden. Diese Feststellung wird dahingehend unterstützt, dass der Unterschied zwischen den rel. Feuchtwerten in der ZooH und KTH in den Wintermonaten deutlich geringer ist als in den Sommermonaten. Demnach ist der Einfluss externer Luftmassen auf die rel. Feuchtigkeitswerte im Winterzeitraum für beide Höhlen unabhängig von der Stärke der Ventilation oder der Entfernung zu den Eingangsbereichen zu bewerten, da der rel. Feuchte-Unterschied ohnehin zu gering ist, um eine stärkere Absenkung der rel. Feuchtigkeit innerhalb der Höhlen zu verursachen. Im Gegensatz dazu ist in den Sommermonaten die geringere Entfernung der Eingangshalle zum Eingangsbereich bei gleichzeitig sehr viel geringeren rel. Feuchtwerten einströmender Luftmassen entscheidend dafür, dass die rel. Feuchtigkeit in der ZooH stärker abgesenkt wird.

Mit den im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 ermittelten Durchschnittswerten von ca. 94 und 96 % treten sowohl in der ZooH als auch in der KTH die für Höhlen typischen hohen rel. Luftfeuchtigkeiten nahe 100 % auf (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012). In Anbetracht der Nähe der Messpunkte (Eingangshalle, TS 5) zu den Eingangsbereichen fällt diese mittlere rel. Feuchte vor allem in der ZooH erstaunlich hoch aus, was nochmals darauf hindeutet, dass im Bereich der beiden Höhleneingänge der Luftaustausch stark minimiert wird und diese nicht mehr als klassische (offene) Höhleneingänge zu bewerten sind. Aufgrund solch durchschnittlich hoher rel. Feuchtigkeiten werden Evaporationsprozesse bei der Präzipitation von Calcit im Rahmen von theoretischen Modellen meist vernachlässigt (DEININGER ET AL., 2012). DEININGER ET AL. (2012) untersuchten mithilfe des ISOLUTION-Modells (siehe Abschnitt 2.3.5.6) einen möglichen Einfluss von Evaporationsprozessen auf die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte präzipitierter Calcite und fanden heraus, dass die stärkste Evaporation (bei gleichbleibenden, ausreichend niedrigen Tropfraten) bei einer rel. Feuchte von 70 % und einer Windgeschwindigkeit von 0,2 m/s auftritt. DREYBRODT & DEININGER (2014) erweiterten diesen Forschungsansatz, indem sie auch das kinetische Modell nach DREYBRODT (2008) berücksichtigten, und schlussfolgerten, dass bei Windgeschwindigkeiten von $< 0,2$ m/s und rel. Feuchtigkeiten von ≥ 85 % Evaporationseffekte vernachlässigt werden können. Aufgrund der Tatsache, dass rel. Feuchtigkeiten von 70 bzw. < 85 % von MEYER (2014) in beiden Höhlen nicht registriert wurden und im Rahmen von Windgeschwindigkeitsmessungen während des aktuellen Monitoring-Zeitraums die maximalen Werte im Bereich der Eingangshalle und der KTH bei 0,06 und 0,05 m/s lagen, ist ein Auftreten von Evaporationsprozessen in der ZooH und KTH weitestgehend auszuschließen. Ohnehin können nach DREYBRODT & ROMANOV (2016) für alle klimatischen Bedingungen, welche in Höhlen auftreten, Evaporationsprozesse weitestgehend ausgeschlossen werden.

Die an der DWD-Station Bamberg aufgezeichneten rel. Feuchte-Werte im aktuellen Monitoring-Zeitraum (Abbildung 4.3) bestätigen die im Zeitraum 2010-2013 gemachten Beobachtungen, dass geringere rel. Feuchtigkeiten im Zusammenhang mit erhöhten Temperaturen vor allem in den

Sommermonaten auftreten. Im Vergleich mit den durchschnittlichen rel. Feuchtwerten von ca. 69 % auf Höhe der Höhlen im Zeitraum 2010-2013 fallen die rel. Feuchtigkeiten im jetzigen Monitoring-Zeitraum an der DWD-Station Bamberg im Mittel um etwa 10 % höher aus, obwohl die rel. Feuchtigkeit im damaligen Monitoring-Zeitraum aufgrund der geringeren Jahresdurchschnittstemperaturen eigentlich hätte höher ausfallen müssen. Diese zu niedrigen Messwerte der rel. Feuchtigkeit im Zeitraum 2010-2013 können ebenfalls mit der geringen Anzahl an Punktmessungen begründet werden, welche allesamt die Situation am Tage widerspiegeln. Folglich sollten die absoluten Messdaten der rel. Feuchtigkeit damals und heute nicht direkt miteinander verglichen werden. Berechnet man auch für den Monitoring-Zeitraum 2010-2013 die mittlere rel. Feuchtigkeit (DWD.DE/CDC, 2021), so liegt diese mit 78 ± 18 % (Median = 84 %) etwa 10 % über dem händisch ermittelten Durchschnitt. Damit liegen die mittleren rel. Feuchtigkeiten für beide Monitoring-Zeiträume in einem ähnlichen Wertebereich.

Betrachtet man die vollständigen Jahre des alten (2011, 2012) und aktuellen (2017, 2018) Höhlenmonitorings, dann fallen die rel. Feuchtwerte auf Höhe der Höhlen für die Jahre 2011 (78 ± 19 %) und 2012 (77 ± 19 %) nahezu identisch zu den rel. Feuchtwerten des Jahres 2017 aus, da beide Jahre mit 9,63 (2011) und 9,30 °C (2012) vergleichbare Jahresmittelwerte wie das Jahr 2017 aufweisen (DWD.DE/CDC, 2021). Folglich weicht auch die mittlere rel. Feuchtigkeit des Jahres 2018 relativ stark von den mittleren rel. Feuchtwerten der Jahre 2011 und 2012 ab, weshalb im Jahr 2018 innerhalb der Höhlen mögliche Evaporationsprozesse aufgetreten sein könnten. Um den von DEININGER ET AL. (2012) festgelegten Grenzwert zu erreichen, müssten die jeweiligen Minimalwerte der rel. Feuchte jedoch nochmals um 16 (ZooH) und ca. 22 % (KTH) weiter und zusätzlich dazu auch für längere Zeit absinken, was nur schwer vorstellbar scheint. Hingegen lag das jeweilige rel. Feuchte-Minimum im Zeitraum 2010-2013 nur 1 (ZooH) und ca. 7 % (KTH) unter dem von DREYBRODT & DEININGER (2014) genannten Grenzwert, weshalb dieser im Jahr 2018 vor allem im Bereich der Eingangshalle der ZooH durchaus hätte unterschritten werden können. Zeitgleich hätten aber auch Windgeschwindigkeiten von $> 0,2$ m/s geherrscht haben müssen, die Maximalwerte der Windgeschwindigkeiten wurden im aktuellen Monitoring-Zeitraum jedoch nur auf 0,13 (ZooH) und 0,09 m/s (KTH) bemessen. Demnach müssten nochmals deutlich höhere Windgeschwindigkeiten aufgetreten sein, damit auch der Grenzwert der Windgeschwindigkeit überschritten worden wäre. Dieses Szenario scheint gerade für längere Zeiträume auch für das Jahr 2018 eher unwahrscheinlich, im Bereich der Eingangshalle der ZooH aber keinesfalls unrealistisch gewesen zu sein.

Genau wie für die beschriebenen Messprobleme des Loggers DK660 bezüglich der Bestimmung der rel. Feuchtigkeit ist der angegebene Betriebsfeuchtebereich des Loggers höchstwahrscheinlich auch der Grund dafür, dass eine zuverlässige kontinuierliche Logger-Aufzeichnung der CO₂-Konzentration in

beiden Höhlen über die gesamte Monitoring-Dauer nicht möglich war. Die Messprobleme können demnach vermutlich auf Störungen des in den Loggern verwendeten (gängigen) CO₂-Messprinzips der nichtdispersiven Infrarottechnologie (NDIR) (WWW.DRIESEN-KERN.DE, 2021) bei einer zu hohen rel. Feuchtigkeit zurückgeführt werden. Im Rahmen von IR-Technologien werden Adsorptionsbanden atmosphärischer Gase (Wasserdampf, Methan, CO₂ etc.) dafür genutzt, deren Konzentration in der Luft festzustellen (VAISALA, 2019). Während aber die meisten atmosphärischen Gase ihre eigenen spezifischen Wellenlängenbereiche aufweisen, in denen sie Energie (IR-Strahlung) adsorbieren, kommt es hinsichtlich der Adsorptionsbanden von Wasserstoff und CO₂ in einigen Wellenlängenbereichen zu Überschneidungen (EARTH OBSERVATORY.NASA.GOV, 2009), weshalb vermutet wird, dass die CO₂-Messung aufgrund zu hoher rel. Luftfeuchtigkeiten gestört bzw. verfälscht wird bzw. wurde. Als vermeintliche Problemlösung wurde für den CO₂-Logger in der KTH testweise eine Heizbox entwickelt, in der die Temperatur über eine Heizplatte und zwei Messfühler immer konstant über der Höhlentemperatur gehalten wurde, um die rel. Luftfeuchtigkeit innerhalb der Heizbox abzusenken, wobei die Anbringung wasserundurchlässiger Membrane an den Seiten der Box dennoch eine ausreichend hohe Luftzirkulation gewährleisten sollte. Allerdings konnte auch der Einsatz der Heizbox die CO₂-Messung nicht merklich verbessern. Im Gegensatz dazu wird die Messgenauigkeit des CO₂-Handgerätes (+ CO₂-Sonde) aufgrund spezieller Messsensoren laut Herstellerangaben nicht durch Wasserdampf beeinträchtigt (DATENBLATT VAISALA GM70, 2016).

Die mittels Handmessgerät in der ZooH und KTH aufgezeichneten CO₂-Konzentrationen zeigen den typischen saisonalen Verlauf eines temperaturgesteuerten Ventilationsprozesses mit erhöhten Gehalten in den Sommer- und erniedrigten Gehalten in den Wintermonaten infolge von offenen und stagnierenden Bedingungen (siehe Abschnitt 2.5.3.2). Dafür spricht, dass die erniedrigten CO₂-Konzentrationen in Abbildung 4.4 genau in den Zeiträumen auftreten, in denen die Außentemperatur längerfristig unter die der Höhlenatmosphäre fällt, und diese mit Werten von ca. 500-550 ppmv in beiden Höhlen nahezu das CO₂-Niveau der Außenatmosphäre widerspiegeln. Demnach strömt in den Wintermonaten die kältere und dichtere Außenluft in die Höhlen hinein, um die an CO₂ angereicherte Höhlenluft auszutauschen. Im Gegensatz dazu kann sich CO₂ über die Sommermonate in beiden Höhlen anreichern. Eine solche Saisonalität der CO₂-Konzentration konnte bereits in einer Vielzahl von Höhlen, beispielsweise von SPÖTL ET AL. (2005) in der Obir Höhle (Österreich), von BALDINI ET AL. (2008B) in der Crag Höhle (Irland), von VERHEYDEN ET AL. (2008) in der Père Noël Höhle (Belgien), von WONG ET AL. (2011) in der Natural Bridge Cavern (Texas, USA) oder von VAN RAMPENBERGH ET AL. (2014) in der Hansur-Lesse Höhle (Belgien) festgestellt werden. In der Bunkerhöhle treten ebenfalls geringere CO₂-Konzentrationen in den Wintermonaten auf (RIEHELMANN ET AL., 2011). Während hier jedoch Ventilationsprozesse vor allem durch das Vorhandensein zweier Höhleneingänge verursacht (siehe Abschnitt 2.5.3.2) und damit ganzjährig CO₂-Gehalte von maximal nur rund 900 ppmv erreicht werden

(RIEHELMANN ET AL., 2011), kann ein solcher Schornstein-Effekt in der ZooH und KTH (eigentlich) nicht stattfinden. Da der Großteil der ZooH tiefer liegt als deren Eingangsbereich, fällt hier die dichtere Luft in den Wintermonaten größtenteils in die Höhle hinein, wobei der Ventilationsprozess zusätzlich dazu über nicht einsehbare Verbindungen zur Oberfläche verstärkt werden kann. Im Fall der hauptsächlich horizontal ausgebildeten bzw. angelegten KTH ist ein solches Hineinfallen der Höhlenluft über den auf gleicher Höhe vorhandenen künstlichen Höhleneingang folglich nicht möglich, weshalb hier die Ventilationsprozesse vor allem über nicht einsehbare Poren-, Kluft- oder Röhrennetzwerke vorstättengehen müssten.

Mit Wertebereichen zwischen 530 und 1.662 ppmv bei einem Mittelwert von 867 ± 290 ppmv ($n = 13$) in der ZooH und 518 und 1.039 ppmv bei durchschnittlich 738 ± 175 ppmv ($n = 13$) in der KTH, stimmen die von MEYER (2014) im Zeitraum 2010-2013 ermittelten CO₂-Konzentrationen sehr gut mit den CO₂-Gehalten des aktuellen Monitorings überein. Auch im Zeitraum 2010-2013 konnte ein saisonaler Verlauf der CO₂-Gehalte festgestellt werden, wobei auch damals die geringsten CO₂-Gehalte zu den Zeitpunkten ermittelt wurden, an denen die Außentemperatur unterhalb der Höhlentemperatur lag. Die Wintermittel lagen mit 656 ppmv (ZooH) und 630 ppmv (KTH) auch damals deutlich unter den Sommermitteln von 998 ppmv (ZooH) und 806 ppmv (KTH). (MEYER, 2014)

Die Vermutung, dass im Bereich der Eingangshalle der ZooH ein zusätzlicher Austausch mit der Außenluft über den am nördlichen Ende der Eingangshalle befindlichen kleinen Durchgang stattfinden muss, konnte auch durch das Verhalten der CO₂-Gehalte an dem Messpunkt „Alter Eingang“ in Abbildung 4.5 bestätigt werden. Dabei fällt der CO₂-Konzentrationsunterschied zwischen der Messposition „Alter Eingang“ und den beiden anderen Messpunkten gerade in den Sommermonaten, in denen der PCO₂ der Höhlenatmosphäre durch Arbeiten anthropogen erhöht ist und sich die CO₂-Gehalte aufgrund von stagnierenden Ventilationsbedingungen ohnehin auf einem höheren Niveau bewegen, besonders hoch aus. Dies deutet darauf hin, dass im Bereich der kleinen Verbindung nach außen ein ganzjähriger CO₂-Austausch zwar stattfinden kann, dieser gleichzeitig aber zu gering ausfällt, um auch im Bereich der beiden anderen Messpositionen eine Absenkung der CO₂-Konzentrationen in den Sommermonaten zu verursachen. Dagegen können in den Wintermonaten bei nun offenen Ventilationsbedingungen auch die CO₂-Gehalte an den Messpositionen „Logger-Position“ und „Höhlenabgang“ in etwa auf das CO₂-Niveau der Außenluft absinken, was die sehr ähnlichen CO₂-Konzentrationen an allen drei Messpunkten beweisen. Zwar stimmt das Verhalten der CO₂-Gehalte an den beiden Messpositionen „Logger-Position“ und „Höhlenabgang“ aufgrund der berechneten hohen Korrelation sehr gut überein, trotzdem werden an dem Messpunkt „Höhlenabgang“ meist noch (deutlich) höhere CO₂-Gehalte registriert. Es kann daher vermutet werden, dass bereits an diesem Messpunkt oberhalb des Aufzugsschachtes die noch CO₂-reichere Höhlenluft aus den tieferen Höhlenbereichen registriert wird, welche sich in den Sommermonaten dort anreichert, und die

aufgrund der Tatsache, dass CO₂ schwerer ist als Luft (FORD & WILLIAMS, 2007), gerade im Bereich des nahezu vertikalen Aufzugsschachtes „stecken bleibt“. Solch höhere CO₂-Gehalte von > 4.000 ppm wurden von MEYER (2014) im Zeitraum 2010-2013 in den tieferen Höhlenbereichen nachgewiesen.

Im Hinblick auf die Absenkung der CO₂-Gehalte in den Wintermonaten kann zwischen der Eingangshalle der ZooH und der KTH kein eindeutiger Unterschied festgestellt werden, obwohl der Einfluss der CO₂-armen Außenluft nach FAIRCHILD & BAKER (2012) gerade in der Umgebung von Eingangsbereichen besonders stark ausgeprägt sein müsste. Zwar ist der Luftaustausch im Eingangsbereich der ZooH stark minimiert, trotzdem wurde die Temperatur und die rel. Feuchte der Höhlenluft im Bereich der Eingangshalle der ZooH im Vergleich zur Höhlenluft der KTH stärker durch die Außenluft beeinflusst. Demnach könnte die CO₂-Konzentration innerhalb der KTH über die Wintermonate möglicherweise infolge eines zweiten Ventilationsprozesses noch stärker abgesenkt werden: Aufgrund der Tatsache, dass GTH und KTH neben dem mit der Eisentüre verschlossenen Verbindungsgang möglicherweise auch über nicht einsehbare Klüfte hydraulisch miteinander verbunden sind und sich der Eingang der KTH rund 10 m über dem der GTH befindet, könnte sich in der GTH und KTH als nun zusammenhängendes Höhlensystem ein Schornstein-Effekt ausbilden, welcher sich aufgrund der vergleichsweise nur geringen Höhendifferenz zwischen den beiden Höhleneingängen dann nur untergeordnet auf die CO₂-Gehalte innerhalb der KTH auswirken sollte.

Während dieser mögliche zusätzliche Ventilationsprozess lediglich eine Vermutung darstellt, kann eine Beeinflussung der CO₂-Gehalte innerhalb der KTH durch erhöhte CO₂-Konzentrationen innerhalb der GTH infolge der Besucherströme mithilfe der an der Messposition „Eisentüre“ registrierten, stark erhöhten CO₂-Gehalte (Abbildung 4.6) eindeutig bewiesen werden. Der Einfluss von Besuchern auf die CO₂-Konzentration von Besucherhöhlen wurde beispielsweise bereits von FAIMON ET AL. (2012) in der Balcarka Höhle (Tschechien), von COWAN ET AL. (2013) in der Inner Space und Natural Bridge Cavern (Texas, USA) oder von UFRICHT (2014) in der Laichinger Tiefenhöhle (Schwäbische Alb, Deutschland) untersucht. Während COWAN ET AL. (2013) keinen anthropogenen Anstieg der CO₂-Gehalte durch Besucher feststellen konnten, wiesen FAIMON ET AL. (2012) eindeutig einen (anthropogenen) Anstieg der CO₂-Konzentrationen durch erhöhte Besucherströme nach. Ebenso lassen erhöhte, aber unvollständige CO₂-Daten, welche zeitgleich zu einem erhöhten Besucheraufkommen auftraten, UFRICHT (2014) einen Zusammenhang vermuten.

Die Beobachtung, dass der CO₂-Gehalt an der Messposition „Eisentüre“ in den Sommermonaten durchgängig die höchsten Werte aufweist und die Werte in den Wintermonaten wieder auf dem Niveau aller anderen Messpositionen liegen, bestätigt, dass auch in der GTH in den Wintermonaten eine erhöhte Ventilation auftritt bzw. KTH und GTH möglicherweise als großes zusammenhängendes Höhlennetzwerk fungieren. Dennoch würde man aufgrund des anthropogenen Einflusses an der

Position „Eisentüre“ im Vergleich zu allen anderen Messpunkten auch in den Wintermonaten höhere CO₂-Gehalte erwarten. Dieser starke Konzentrationsunterschied zwischen den Sommer- und Wintermonaten ist zusätzlich darauf zurückzuführen, dass die GTH im Zeitraum April bis Oktober täglich und ganztägig geöffnet ist, von Oktober bis April aber überwiegend nur am Wochenende Führungen angeboten werden (FRÄNKISCHE-SCHWEIZ.COM, 2021). Folglich werden die über die Sommermonate ohnehin schon erhöhten CO₂-Konzentrationen in der GTH infolge einer Vielzahl von Besuchern zusätzlich anthropogen erhöht. Im Gegensatz dazu ist der anthropogene Einfluss über die Wintermonate stark reduziert, wobei die CO₂-Gehalte aufgrund einer erhöhter Ventilation ohnehin geringer ausfallen. Neben den Rauchexperimenten kann somit auch mithilfe dieser CO₂-Variationen an der Messposition „Eisentüre“ ein erhöhter Luftaustausch am Übergang zur KTH bewiesen werden.

Da der CO₂-Datensatz der Messposition „Eisentüre“ stark mit den Datensätzen der Messpunkte „Position Logger“, „Schienengang“ und „Rad“ korreliert wird vermutet, dass auch die CO₂-Gehalte an diesen drei weiteren Messpunkten und damit die CO₂-Gehalte der gesamten Höhlenatmosphäre der KTH durch die erhöhten CO₂-Konzentrationen in der GTH beeinflusst werden. Vor allem die hohe Korrelation zwischen den Messpositionen „Eisentüre“ und „Position Logger“ würden demnach auch die Vermutung bestätigen, dass nicht nur der CO₂-Gehalt, sondern auch die Temperatur der Atmosphäre der KTH durch die anthropogen erhöhte Höhlentemperatur der GTH beeinflusst wird. Für eine anthropogene Erhöhung der CO₂-Gehalte an der Messposition „Position Logger“ würde außerdem sprechen, dass der CO₂-Gehalt in der KTH bei einem direkten Vergleich mit den Messwerten in der ZooH (Abbildung 4.4) in den Zeiträumen, in denen die CO₂-Gehalte in der ZooH nicht anthropogen verfälscht wurden, überwiegend deutlich höhere Werte aufweist. Somit würden sowohl die CO₂-Konzentrationen in der ZooH als auch die Gehalte in der KTH einen anthropogenen Einfluss aufweisen, wobei die CO₂-Gehalte in der ZooH aufgrund des „direkteren“ Einflusses der anthropogenen CO₂-Quelle noch stärker beeinflusst werden.

Im Gegensatz dazu deutet der CO₂-Verlauf an der Messposition „Gitter“ in der KTH aufgrund des geringsten Mittelwerts und der geringsten Übereinstimmung mit den CO₂-Verläufen aller weiteren Messpositionen darauf hin, dass hier entgegen der Einschätzung der FHKF möglicherweise doch eine Verbindung an die Oberfläche existiert, über die – ähnlich wie an dem Messpunkt „Alter Eingang“ in der ZooH – lokal Frischluft zu- und erhöhte CO₂-Gehalte abgeführt werden. Gerade in den Sommermonaten der Jahre 2016 und 2017 fallen die CO₂-Gehalte am Messpunkt „Gitter“ im Vergleich zu an allen weiteren Messpunkten deutlich geringer aus. Unklar ist hingegen, warum an der Messposition „Gitter“ im Jahr 2018 dann an zwei Messpunkten plötzlich die zweithöchsten CO₂-Gehalte gemessen werden. Eine Begründung könnte sein, dass der lokale Luftaustausch stark mit der Windrichtung zusammenhängt: Während also in den Jahren 2016 und 2017 Frischluft aufgrund einer günstigen Windrichtung in die Höhle eindringen konnte, war dies im Jahr 2018 nicht möglich. Ein

Einfluss der Windrichtung auf den lokalen Luftaustausch kann auch der Grund dafür sein, dass am Messpunkt „Alter Eingang“ in der ZooH der CO₂-Gehalt im Sommer 2017 zweimal über der CO₂-Konzentration der Messposition „Logger-Position“ und einmal über dem CO₂-Gehalt der Messposition „Höhlenabgang“ liegt.

Die CO₂-Variationen in beiden Höhlen können zusätzlich dadurch verstärkt werden, dass in den Sommermonaten aufgrund der erhöhten mikrobiellen Aktivität mehr CO₂ in der Bodenzone und im Epikarst produziert und in gasförmiger Form zur Höhle transportiert wird (FAIRCHILD & BAKER, 2012; RIECHELMANN ET AL., 2019B), wie es beispielsweise von BALDINI ET AL. (2008B) in der Crag Höhle gezeigt oder von Riechelmann (2010) in der Bunkerhöhle nachgewiesen werden konnte. Vergleicht man die Variationen der CO₂-Gehalte in der ZooH und KTH mit CO₂-Variationen in anderen Höhlen, dann kann in beiden Fällen von gut bewetterten Höhlen ausgegangen werden. Im Falle von sehr gut bewetterten Höhlen, wie beispielsweise die Obir Höhle, gehen die CO₂-Konzentrationen in den Wintermonaten etwa bis auf den CO₂-Gehalt der Atmosphäre zurück (SPÖTL ET AL., 2005). Trotzdem liegen die CO₂-Konzentrationen in der Eingangshalle der ZooH und der KTH in einem insgesamt relativ niedrigen Bereich, vor allem wenn man die im Vergleich zu anderen Höhlen hohe anthropogene Beeinflussung der CO₂-Gehalte berücksichtigt. Während die CO₂-Konzentrationen relativ zu den CO₂-Gehalten der Bunkerhöhle (580-920 ppmv; RIECHELMANN ET AL., 2011) deutlich höher ausfallen, können die registrierten Werte gut mit dem von SPÖTL ET AL. (2005) ermittelten Wertebereich von 442-1.473 ppmv verglichen werden. Gleichzeitig liegen die ermittelten CO₂-Wertebereiche deutlich unter den von BALDINI ET AL. (2008B) (1.100-8.900 ppm) oder WONG ET AL. (2011) (380-37.000 ppm) registrierten saisonalen Konzentrationsschwankungen in der Crag Höhle und Natural Bridge Cavern.

Nach RIECHELMANN (2010) wird aufgrund der relativ niedrigen CO₂-Gehalte in der Bunkerhöhle die Ausgasung von CO₂ aus dem Tropfwasser und damit die Ausfällung von Calcit ganzjährig begünstigt, wobei vor allem in den Wintermonaten eine hohe Präzipitationsrate erwartet wird. SPÖTL ET AL. (2005) konnten zeigen, dass der geringere PCO₂ der Wintermonate in der Obir Höhle in einer stärkeren CO₂-Entgasung und Übersättigung der Tropfwässer und in einer höheren Ausfällungsrate im Winter resultiert, was in dieser Form auch für die ZooH und KTH erwartet werden könnte. Das ungleichmäßige ganzjährige Auftreten des frischen Calcitmaterials an den Tropfstellen (siehe Abschnitt 4.3.6) zeigt jedoch, dass ein eindeutiges Präzipitationsmuster nicht und eine Ausfällung ganzjährig auftritt.

Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass die erhöhten CO₂-Konzentrationen in den Sommermonaten in beiden Höhlen vor allem auch durch anthropogene Einflüsse verstärkt werden, die sowohl in der Eingangshalle der ZooH als auch der KTH über das Jahr hinweg stärker variieren können. Weiterhin muss man im Rahmen der Interpretation etwaiger Tropfstein-Proxies berücksichtigen, dass ein solcher anthropogener Einfluss auf die CO₂-Gehalte der Höhlenatmosphäre im Falle der Eingangshalle der

ZooH erst ab dem Zeitpunkt einer erhöhten Befahrungsintensität etwa ab dem 18. und 19. Jh. vermutet werden kann (siehe Abschnitt 3.2.1.1), die Ventilationsbedingungen mit der baulichen Veränderung und dem Verschluss des Eingangsbereichs Anfang der 1970er Jahre (Pers. Komm., MICHAEL CONRAD, FHKF) gleichzeitig aber nochmals grundlegend verändert wurden. Da der Großteil der KTH erst mit der Erschließung der GTH ab ca. 1920-1930 entstanden ist (siehe Abschnitt 3.2.1.2), wurden in den natürlich entstandenen und zuvor bereits vorhandenen Höhlenbereichen, welche durch die Anlegung der Stollen angeschnitten bzw. freigelegt wurden, die Ventilationsbedingungen ebenfalls stark verändert. Weiterhin hat die Veränderung der KTH im Eingangsbereich, wie etwa die Errichtung der Mauer zur Rankehöhle oder der Bau des Technik- und Aufenthaltsraums der FHKF im Rahmen der Errichtung des Höhlenlabors um das Jahr 1970, sicherlich ebenfalls zu einer starken Veränderung der Höhlenventilation beigetragen.

Während damit temperaturgesteuerte Ventilationsprozesse in beiden Höhlen eindeutig nachgewiesen wurden, sind anhand der Luftdruck-Variationen in Abbildung 4.7 keine Anzeichen für das Auftreten möglicher luftdruckgesteuerter Ventilationsprozesse zu finden. Die zahlreichen Messunterbrechungen sind darauf zurückzuführen, dass die Luftdruck-Logger aufgrund von starker Korrosion keine Messwerte mehr aufzeichnen konnten, was nochmals zeigt, dass die Logger LOG 32THP für die raue Höhlenumgebung wohl nicht geeignet sind und folglich der Messbereich der rel. Feuchte nur bis 99 % angegeben wird. Luftdruckgesteuerte Ventilationsprozesse entwickeln sich dann, wenn sich Luftdruckvariationen zwischen großen Höhlen und der Atmosphäre nur über sehr wenige und kleine, meist vertikale Eingänge ausgleichen (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Aufgrund dieses Unterschiedes können sich Ventilationsprozesse entwickeln (SHERWIN & BALDINI, 2011), welche aber in der Regel nur eine sehr kurze Wirkungsdauer von Stunden bis Tagen aufweisen (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Zwar wäre es nicht möglich gewesen, solch kurze Zeiträume mithilfe der punktuell vorliegenden CO₂-Daten überhaupt zu erfassen, da aber die Luftdruckveränderungen in den Höhlen zeitgleich zu den berechneten Luftdruckänderungen außerhalb der Höhlen auftreten, kann das Auftreten von luftdruckgesteuerten Luftströmungen ohnehin weitestgehend ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung wird auch von den von MEYER (2014) durchgeführten Luftdruckmessungen bestätigt, die ebenfalls auf keine größeren Unterschiede zwischen den Luftdrücken innerhalb und außerhalb der Höhlen hindeuten.

4.4.2 Hydrologische Reaktion der Tropfstellen auf (saisonal) variierende Infiltrationshöhen und die vermutete Geschwindigkeit der Signalübertragung

Das Niederschlagsverhalten an der DWD-Klimastation Gößweinstein in Abbildung 3.3 mit einem primären Maximum in den Sommer- und einem sekundären Maximum in den Wintermonaten zeigt den von MÜLLER-HOHENSTEIN (1971) für die Nördliche Frankenalb vorhergesagten Verlauf. Die

registrierte Jahresgesamtniederschlagsmenge im Untersuchungsgebiet (1961-1990) liegt dabei im oberen Drittel des von HÜMMER & SAMIMI (2002) für die Nördliche Frankenalb angegebenen Wertebereichs. Ebenso übersteigt diese Jahresgesamtniederschlagsmenge deutlich die von MÜLLER-HOHENSTEIN (1971) und dem BAYLFU (2011) vorhergesagten Niederschlagshöhen, weshalb sich das Untersuchungsgebiet für den Zeitraum 1961-1990 im Vergleich zu den Literaturwerten als regenreicheres Gebiet in der Nördlichen Frankenalb darstellt. Gegenüber dem bundesweiten 30-Jahres-Mittel ist die Jahresgesamtniederschlagsmenge im Projektgebiet ebenfalls erhöht.

Der Niederschlagsverlauf an der DWD-Station Bamberg in Abbildung 3.3 zeigt hingegen, dass aufgrund der geringeren Höhenlage in jedem Monat und damit über das gesamte Jahr hinweg geringere Regenmengen als an der DWD-Station Gößweinstein auftreten. Trotzdem zeigt die hohe Korrelation zwischen beiden Datensätzen, dass das Niederschlagsverhalten an beiden DWD-Stationen im Zeitraum 1914-2003 sehr ähnlich ausfällt. Dieser Eindruck eines ähnlichen Niederschlagsverhaltens in der Region Bamberg und im Projektgebiet wird zusätzlich mithilfe der hohen Korrelation zwischen den Datensätzen des Niederschlagssammlers und der DWD-Station Bamberg in Abbildung 4.8 bestätigt. Damit kann das Niederschlagsverhalten im Projektgebiet mit dem Niederschlagssammler sehr gut nachgebildet werden, obwohl dieser keiner DIN-Norm entspricht.

Hingegen passen die identischen Niederschlagsmittelwerte und -gesamtwerte in Tabelle 4.8 nicht zu der gerade beschriebenen Beobachtung, dass in der Region Bamberg weniger Niederschlag im Vergleich zum Projektgebiet auftreten sollte. Bezieht man hier die Gesamtniederschlagsmengen der Einzeljahre mit ein, so fällt auf, dass in den Jahren 2017 und 2019 die Niederschlagsmenge am Sammler höher ausfällt, in den Jahren 2016 und 2018 am Sammler hingegen weniger Niederschlag registriert wurde. Diese geringeren Niederschlagsmengen im Jahr 2018 könnten auf mögliche Verdunstungsprozessen in/an den Bauteilen des Niederschlagssammlers außerhalb/innerhalb der ZooH infolge der erhöhten Temperaturen hindeuten, weshalb in diesem Zeitraum weniger Niederschlagsvolumen registriert worden wäre. Die geringeren Niederschlagsmengen im Jahr 2016 sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass das Niederschlagsvolumen aufgrund der stetigen Weiterentwicklung der Sammel-Konstruktion zu Beginn der Niederschlagsbeprobung wohl noch zu ungenau erfasst wurde. Die beiden zu geringen registrierten Gesamtniederschlagsmengen der Jahre 2016 und 2018 konnten damit die erhöhten, korrekt aufgezeichneten Mengen der Jahre 2017 und 2019 ausgleichen.

Die in Abbildung 4.8 dargestellten Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler und an der DWD-Station Bamberg weisen den für Deutschland beschriebenen extremen Unterschied zwischen einem nassen Jahr 2017 und einem extrem trockenen Jahr 2018 auf. Die Jahresniederschlagswerte an der DWD-Station Bamberg besitzen außerdem im Vergleich zu dem bundesweiten Durchschnitt ein

ähnliches Verhalten: Das Jahr 2017 kann mit 699 mm Niederschlagsmenge auch an der DWD-Station Bamberg als eines der nassesten Jahre seit 2010 beschrieben werden, wobei im Jahr 2016 (633 mm) ebenfalls weniger Niederschlag als im Jahr 2017 auftrat. Das Jahr 2018 war mit 441 mm Niederschlagsmenge auch in Franken extrem trocken und wurde an der DWD-Station Bamberg als das viert trockenste Jahr seit der dortigen Wetteraufzeichnung (ab 1949) registriert. Das Jahr 2019 war mit 602 mm Gesamtniederschlagshöhe ebenfalls wieder deutlich feuchter, im Gegensatz zum bundesweiten Durchschnitt aber weniger nass als das Jahr 2016. (DWD.DE/CDC, 2021) Adäquat zu den extremen Temperaturunterschieden der beiden Jahre können damit auch die stark unterschiedlichen Niederschlagsmengen in 2017 und 2018 und die Tatsache, dass beide Jahre durch das Monitoring-Programm erfasst wurden, im klimatischen Kontext der letzten 5-10 Jahre als außergewöhnlich beschrieben werden.

Aufgrund des saisonalen Jahrestemperaturverlaufs an der Oberfläche und den extremen Temperaturunterschieden der Jahre 2017 und 2018 zeigen die berechneten Werte für ET_{pot} in Abbildung 4.9 den erwarteten Verlauf mit höheren Werten in den Sommer- und geringeren Werten in den Wintermonaten sowie die vermuteten besonders hohen Werte im Jahr 2018 im Vergleich zu 2017. Dieser Effekt einer erhöhten pot. Evapotranspiration wird durch die höheren (2017) und extrem geringen Jahresniederschlagsmengen (2018) nochmals zusätzlich verstärkt. Erst aus dieser Kombination verhältnismäßig stark erhöhter Temperaturen und vergleichsweise stark verringerter Niederschlagsmengen im Jahr 2018 kann der große Unterschied in der Infiltrationshöhe zwischen den Jahren 2017 und 2018 zustande kommen und in einem Wasserüberschuss in 2017 sowie einem starken Wasserdefizit in 2018 resultieren. Während dabei die stark reduzierten ET_{pot} -Werte in Kombination mit den vergleichbaren Niederschlagsmengen in jeweils ähnlichen Infiltrationsraten im Winter resultieren, sind es vor allem die Sommermonate, die sowohl im Jahr 2017 als auch im Jahr 2018 für den großen Infiltrationsunterschied maßgebend sind. Dabei spielen im Jahr 2017 vor allem die Monate April/Mai und August/September mit verhältnismäßig hohen Niederschlagswerten bei vergleichsweise geringen Temperaturen für die erhöhten Infiltrationsraten eine entscheidende Rolle. Im Gegensatz dazu ist im Jahr 2018 vor allem der Zeitraum Mai-August mit extrem hohen Temperaturen bei gleichzeitig stark verringerter Niederschlagsmenge für das starke Wasserdefizit entscheidend. Der leichte Wasserüberschuss für das gesamte Monitoring-Programm ist schlussendlich auf die Jahre 2016 und 2019 zurückzuführen: Während das Höhlen-Monitoring nur bis Mai 2019 reicht und die hohe Jahresdurchschnittstemperatur in diesem Jahr damit weniger ins Gewicht fällt, sind hier vor allem die hohen Niederschlagsmengen 2018/2019 für die hohen Infiltrationsraten verantwortlich. Im Gegensatz dazu wäre bei einer Datenverfügbarkeit ab Juni 2016 und insgesamt geringeren Niederschlagsmengen eigentlich ein hohes Wasserdefizit zu erwarten. Aufgrund der geringeren Temperaturen fallen jedoch auch die ET_{pot} -Werte in diesem Jahr und damit auch das Wasserdefizit vergleichsweise gering aus.

Die starken Infiltrationsunterschiede zwischen dem Winter- und Sommerhalbjahr können größtenteils auf das in Abbildung 4.10 gezeigte Tropfverhalten der Tropfstellen mit stärkeren Tropfratenvariationen übertragen werden: So resultieren die an TS 1, 4 und 5 jeweils in der ersten Jahreshälfte registrierten jährlichen Tropfratenmaxima aus den erhöhten Infiltrationsraten in den Wintermonaten. Gleichzeitig ist die generelle Abnahme der Tropfrate in der zweiten Jahreshälfte auf die geringere Infiltration im Sommerhalbjahr zurückzuführen, wobei auch hier der extreme Unterschied zwischen den Jahren 2017 und 2018 deutlich erkennbar ist: Während im Jahr 2017 die Tropfraten aufgrund der höheren Infiltration insgesamt deutlich weniger zurückgehen und sehr viel früher wieder zu steigen beginnen, fallen die Tropfraten an TS 1, 4 und 5 im Jahr 2018 aufgrund der stark verringerten Infiltration noch im Jahr 2018 bzw. zu Beginn des Jahres 2019 auf das jeweilige Gesamtminimum ab. Im Gegensatz dazu stellt das Auftreten des jeweiligen Gesamtmaximums (ab Aufzeichnung der Niederschlagsmenge) an TS 1, 4 und 5 im Winterhalbjahr 2017/2018 eine Kombination aus dem infiltrationsreichen Sommerhalbjahr 2017 und den höchsten Infiltrationsraten aller drei Winterzeiträume im Winter 2017/2018 dar. Die verhältnismäßig großen Tropfratenvariationen an TS 1, 4 und 5 stehen nach BALDINI ET AL (2006) unter anderem wohl mit der vergleichsweise geringen Gesteinsüberdeckung oberhalb der Höhlen in Verbindung.

Die nahezu zeitgleiche und häufig extrem starke Reaktion der Tropfrate auf auftretende Infiltrationsereignisse an Tropfstelle 1 in Abbildung 4.10 deutet darauf hin, dass diese Tropfstelle durch kluftorientiertes Karstwasser entlang von größeren Schwächezonen gespeist wird. Die Reaktionszeit zwischen den Infiltrationsevents und den Tropfratenanstiegen liegt bei einer erkennbaren Reaktion der Tropfstelle meist bei wenigen Stunden. Aufgrund der Tatsache, dass der Wiederabfall der Tropfrate häufig nur geringfügig langsamer abläuft als der Tropfratenanstieg, ist der Einfluss des Niederschlagswassers auf die Tropfrate an TS 1 zeitlich stark begrenzt und beläuft sich meist auf 4-5 Wochen. Treten mehrere Infiltrationsereignisse direkt hintereinander auf, wird der Tropfratenabfall durch neu infiltrierendes Niederschlagswasser unterbrochen, was zu einem erneuten Anstieg der Tropfrate und meist zu noch höheren Tropfraten führt. Ein Anzeichen auf Klüfte und Schwachstellen im Frankendolomit in diesem Höhlenbereich könnte die größere Einwölbung an der Höhlendecke oberhalb von TS 1 darstellen, die sich möglicherweise aufgrund einer stärkeren Verkarstung infolge des geschwächten Gesteinsverbunds gebildet hat. Des Weiteren würde die Anwesenheit des einzelnen dickeren Stalaktiten, durch den die Tropfstelle gespeist wird, vor allem für einen konzentrierten kluftorientierten Fluss sprechen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Tropfrate an TS 1 jedoch auch Zeiträume ohne prägnante Peaks und mit langsam abnehmenden Werten aufweist, muss die Tropfstelle neben dem kluftorientierten Karstwasser zusätzlich aber auch durch vergleichsweise schnell fließendes matrixorientiertes

Sickerwasser entlang von größeren Poren gespeist werden, wodurch gerade in den Zeiträumen, in denen keine Infiltrationsereignisse auftreten, ein Trockenfallen der Tropfstelle verhindert wird. An Tropfstellen, welche sowohl von matrix- als auch kluftorientiertem Karstwasser gespeist werden, spiegelt die Tropfrate somit die hydrologischen Bedingungen an der Oberfläche und im Aquifer wider, Zeiträume geringerer Infiltration können aber durch die Zwischenspeicherung des Matrixanteils gepuffert werden (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Ähnliche Tropfstellen wurden beispielsweise bereits von GENTY & DEFLANDRE (1998) in der Père Noël Höhle oder von TOOTH & FAIRCHILD (2003) und BALDINI ET AL. (2006) in der Crag Höhle beschrieben. Demnach wird gegen Mitte/Ende der Sommerzeiträume, in denen keine auffälligen Tropfratenpeaks mehr auftreten, TS 1 vor allem durch matrixorientiertes Sickerwasser gespeist, wobei auch dieses Wasserreservoir mit zunehmender Dauer bei abnehmenden Tropfraten immer stärker reduziert wird, was auf eine nur vergleichsweise geringe Speicherfähigkeit der größeren Gesteinsporen hindeutet. Die mit Beginn der infiltrationsreichen Wintermonate auftretenden starken Infiltrationsevents scheinen dabei keinen direkten Einfluss auf die Tropfrate zu besitzen, sodass die Tropfrate erst nach dem Auftreten mehrerer Infiltrationsereignisse und nach einer Dauer von 3-4 Monaten wieder ansteigt. Nach BAKER ET AL. (1997) und GENTY & DEFLANDRE (1998) kann dieser zeitliche Verzug auf die nach den Sommermonaten trockengefallene Bodenzone und die leergelaufenen Poren im Karstgestein zurückgeführt werden. Treten erneut Infiltrationsereignisse auf, werden zuerst die Poren der Bodenzone wieder aufgefüllt, die damit als Zwischenspeicher dienen (BAKER ET AL., 1997). Anschließend kommt es zur Wassersättigung der Poren und Klüfte des Frankendolomits, was den hydraulischen Druck im Karstaquifer zunehmend erhöht. Wird dabei ein Schwellenwert erreicht, kommt es zum Anstieg der Tropfrate. (GENTY & DEFLANDRE, 1998; FAIRCHILD & BAKER, 2012)

Der zeitliche Verzug von 3-4 Monaten zwischen dem Auftreten der ersten Infiltrationsereignisse und dem Anstieg der Tropfrate passt dabei sehr gut mit der von SCHMIDT (2017) ermittelten Transitzeit auftretender Niederschläge durch die Bodenzone von ca. 3,6-3,7 Monaten oberhalb der ZooH zusammen. Demnach muss nach der vollständigen Wassersättigung der Bodenzone das Boden- bzw. Karstwasser aufgrund der verhältnismäßig geringen Gesteinsüberdeckung und der in diesem Bereich vermehrt ausgebildeten Klüfte im Frankendolomit zügig den hydraulischen Druck im Karstaquifer erhöhen und über die kluftorientierten Fließwege einen Anstieg der Tropfrate verursachen. Der Einfluss des matrixorientierten Sickerwassers wird über die Dauer des Tropfratenpeaks zwar überprägt, ist aber dennoch daran zu erkennen, dass die Tropfrate nach den Tropfratenpeaks höher ausfällt als vor dem Tropfratenanstieg. Ohne eine erhöhte Infiltration sind die kluftorientierten Fließwege hingegen nicht aktiv und das gesamte Tropfwasser entstammt dem matrixorientierten Karstwasserreservoir. Nach GENTY & DEFLANDRE (1998) stellen Tropfwässer solcher Tropfstellen im Falle einer erhöhten Infiltration folglich eine Mischung aus neuen Niederschlagswässern mit

Aufenthaltszeiten von Stunden bis Tagen und im Aquifer gespeicherten alten Sickerwässern mit Aufenthaltszeiten von mehr als einem Jahr dar.

Die geringen Tropfraten an Tropfstelle 2 in Abbildung 4.10 deutet darauf hin, dass die Tropfstelle durch matrixorientiertes Sickerwasser gespeist wird. Für die Beteiligung matrixorientierter Karstwässer würde die große Anzahl an kleinen strohhalmförmigen Stalaktiten im Bereich von TS 2 sowie die geringe aber stetige Tropfrate und die überwiegend geringen Tropfratenvariationen sprechen. Jedoch zeigen die beiden relativ abrupten Tropfratenanstiege möglicherweise auch eine zeitweise beteiligte kluftorientierte Tropfwasserkomponente an. Für eine Beteiligung kluftorientierter Karstwässer spricht, dass die Tropfrate an TS 2 im Frühjahr 2017 zeitgleich zur Tropfrate an TS 1 ansteigt, was auf eine ähnlich schnelle Reaktionszeit der beiden Tropfstellen über wassererfüllte Klüfte hindeutet. Die Tatsache, dass dieser erste abrupte Tropfratenanstieg nach dem infiltrationsreichen Frühjahr 2017 auftritt und die Tropfrate nach dem niederschlagsreichsten Winterzeitraum 2017/2018 ein zweites Mal stärker ansteigt, könnte ein Indiz dafür sein, dass die Kluftkomponente nur bei besonders hohem hydraulischen Druck aktiv wird. Gegen die Beteiligung eines direkten kluftorientierten Tropfwassers spricht allerdings, dass die Reaktion im Jahr 2018 deutlich später als an TS 1 und ohne eine direkte Beteiligung eines zuvor aufgetretenen Infiltrationsevents beobachtet wird. Folglich könnte die Tropfrate an TS 2 in Zeiträumen besonders hoher Infiltration auch infolge des Piston-Effekts kurzzeitig ansteigen, indem das matrixgebundene Karstwasser aufgrund des höheren hydraulischen Drucks stärker aus dem Karstaquifer herausgedrückt wird. Ein solcher Piston-Effekt wurde beispielsweise bereits von GENTY & DEFLANDRE (1998) in der Père Noël Höhle, von TOOTH & FAIRCHILD (2003) in der Crag Höhle oder von FORD & WILLIAMS (2007) beschrieben. Demnach muss der Piston-Effekt aufgrund starker Infiltration im Frühjahr 2017 stärker und zeitgleich zur Tropfratenreaktion an TS 1 aufgetreten sein.

Aufgrund extrem langsamer Tropfraten und geringer Tropfratenvariationen in Abbildung 4.10 muss Tropfstelle 3 durch ein extrem langsames kluftorientiertes Sickerwasser gespeist werden. Eine solch konstante Tropfrate (fast) ohne eine hydrologische Reaktion auf auftretende Infiltrationsereignisse wurde bereits von SMART & FRIEDERICH (1987) in der G.B. Höhle (England) oder von BALDINI ET AL. (2006) in der Crag Höhle an Tropfstellen beschrieben. Auf einen matrixorientierten Sickerfluss deuten die zahlreichen strohhalmförmigen Stalaktiten oberhalb von TS 3 hin. Da außerdem auch in der gesamten Tropfsteinnische die strohhalmförmigen Stalaktiten vertreten sind und eine aktivere Tropfstelle auch hier nicht zu finden ist, ist davon auszugehen, dass alle in der Tropfsteinnische ausgebildeten Speläotheme durch Tropfstellen mit matrixorientiertem Sickerwasserfluss gespeist werden, was auf einen weitestgehend homogen ausgebildeten Frankendolomit in diesem Bereich hindeutet.

Zwar kann über die gesamte Monitoring-Dauer an TS 3 keine hydrologische Reaktion auf auftretende Niederschläge beobachtet werden, die Tatsache, dass erst zur Zeit der höchsten Infiltration wieder

eine Tropfaktivität registriert wird, zeigt hingegen, dass die Tropfstelle sehr wohl auf veränderte hydrologische Bedingungen im Grundwasserleiter reagiert haben muss. Folglich war gerade das besonders infiltrationsreiche Jahr 2017 und die erhöhte Infiltration im Winterzeitraum 2017/2018 dafür verantwortlich, dass neben dem Erreichen der jeweiligen Tropfratenmaxima an TS 1, 4 und 5 auch TS 3 wieder aktiv wurde. Dadurch, dass an TS 3 relativ plötzlich wieder eine Tropfrate beobachtet werden kann, kann das Tropfverhalten neben dem matrixorientierten Sickerwasserfluss möglicherweise auch mit dem Vorhandensein eines größeren Grundwasserreservoirs oberhalb der Tropfstelle in Verbindung gebracht werden. Wird ein solches Reservoir nach den Beschreibungen von FAIRCHILD & BAKER (2012) über einen Unterlauf entleert, dann läuft das Karstwasser so lange ab, bis kein Grundwasser mehr im Reservoir vorhanden ist. Ist das Reservoir dabei sehr viel größer als die abzugebende Wassermenge, zeigt die Tropfrate nur die beobachteten geringfügigen Variationen, ähnlich zu der Situation bei matrixorientiertem Sickerwasser (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Demnach müsste das vorhandene Wasserreservoir erst im Laufe des besonders infiltrationsreichen Jahres 2017 (wieder) befüllt und damit (wieder) aktiviert worden sein, was auch zu der plötzlich wieder einsetzenden Tropfaktivität an TS 3 führte. Das Vorhandensein eines größeren Reservoirs oberhalb der Tropfsteinnische könnte auch die gleichmäßige Verbreitung der zahlreich vorhandenen strohhalmförmigen Stalaktiten mit größtenteils übereinstimmender extrem geringer hydrologischer Aktivität erklären, welche dann alle von diesem einen Grundwasserreservoir gespeist werden müssten.

Tropfstelle 4 zeigt in Abbildung 4.10 die typische Tropfratencharakteristik einer Tropfstelle, welche sowohl von einem matrixorientierten als auch von einem kluftorientierten Karstwasser gespeist wird. Eine solche insgesamt geringere bis mittlere Schüttungsrate und solche größeren (saisonalen) Tropfratenvariationen an Tropfstellen konnten beispielsweise bereits von BALDINI ET AL. (2006) in der Crag Cave, von MATTEY ET AL. (2008) in der St. Michaels Höhle (Gibraltar) oder von RIECHELMANN ET AL. (2011) in der Bunkerhöhle festgestellt werden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Tropfraten nach Infiltrationsereignissen nur gemächlich ansteigen und ebenso gleichmäßig wieder abnehmen, kann eine etwas höhere prozentuale Beteiligung des matrixorientierten Karstwassers vermutet werden. Für einen stärkeren Einfluss des diffusen Sickerwasserflusses spricht außerdem, dass die Tropfrate über die Sommermonate zwar deutlich abnimmt, aber selbst im Sommerzeitraum 2018 noch Werte $> 0 \text{ Tr}/5$ anzeigt und TS 4 damit als einzige Tropfstelle nicht trockenfällt. Dennoch macht sich die kluftorientierte Sickerwasserkomponente anhand der Größe der Tropfratenvariationen und der Ansprechzeit der Tropfstelle auf infiltrierende Niederschläge bemerkbar. Die Reaktionszeit von TS 4 kann dabei mit mehreren Stunden bis Tagen abgeschätzt werden. Aufgrund der deutlich langsameren Reaktionszeit und der schwächeren Reaktion im Vergleich zu TS 1 müsste die kluftorientierte Komponente oberhalb von TS 4 vor allem von kleineren und feineren Klüften und aufgrund der deutlich

größeren Speicherkapazität im Vergleich zu TS 1 die matrixorientierte Komponente vor allem von feineren Poren repräsentiert werden.

Die starken Infiltrationsevents gegen Ende der Sommerzeiträume besitzen auch an TS 4 keinen größeren Einfluss auf die Tropfrate. Dementsprechend müssten auch hier die trockenen Poren der Bodenzone und des karbonatischen Grundgesteins als Zwischenspeicher fungiert haben. Aufgrund des nahezu zeitgleichen Tropfratenanstiegs an TS 1 und 4 im Frühjahr 2017 dürfte die Erhöhung des hydraulischen Drucks und das Erreichen des Schwellenwertes im Aquifer oberhalb von TS 1 und 4 hier nahezu zeitgleich vonstattengegangen sein, auch wenn aufgrund der geringmächtigeren Bodenzone und Gesteinsüberdeckung oberhalb der KTH eine etwas schnellere Reaktion von TS 4 zu erwarten wäre. Diese verspätete Reaktion ist dadurch zu begründen, dass an TS 4 im Gegensatz zu TS 1 vor allem die matrixorientierte Komponente das Tropfgeschehen dominiert, und daher mehr Zeit benötigt wird, um über die feinen Poren einen ausreichend hohen hydraulischen Druck aufzubauen. Im Winterzeitraum 2018/2019 ist außerdem zu erkennen, dass nach dem trockenen Sommerhalbjahr 2018 eine Erstreaktion der Tropfrate an TS 1 deutlich früher auftritt. Demnach wurde hier mehr Zeit benötigt, um die leergelaufene Gesteinsmatrix oberhalb von TS 4 wieder aufzufüllen und erst dann einen Anstieg der Tropfrate zu verursachen, wobei der Anstieg geringer ausfällt, da vermutlich der Großteil des Niederschlagswassers in den Poren des Frankendolomits zwischengespeichert wurde. Im Gegensatz dazu kann die Tropfrate an TS 1 über die dominierende kluftorientierte Komponente schneller und aufgrund der fehlenden Speichermöglichkeit in den Klüften auch deutlich stärker reagieren. Eine solche unterschiedliche Auswirkung von (unterschiedlich ausgebildeten) kluft- und matrixorientierten Komponenten auf das Tropfverhalten von Tropfstellen wurde beispielsweise bereits von TOOTH & FAIRCHILD (2003) in der Crag Höhle beschrieben.

Da Tropfstelle 5 häufig durch mehr als nur einen Stalaktit gespeist wird, repräsentiert die aufgezeichnete Tropfrate an TS 5 eine Kombination aus (ähnlichen) Tropfraten mehrerer Stalaktiten, aus der das vergleichsweise hohe Signalrauschen der Tropfrate in Abbildung 4.10 resultiert. Auffällig ist, dass die Tropfrate an TS 5 relativ zur Tropfrate an TS 4 zwar häufiger, schneller und meist auch deutlicher auf auftretende Infiltrationsereignisse reagiert, die Tropfrate an TS 5 gleichzeitig aber über lange Zeiträume unter der Tropfrate von TS 4 liegt und das Maximum um mehr als die Hälfte geringer ausfällt. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Tropfrate an TS 5 in Zeiträumen erhöhter Infiltration in jedem Jahr etwa auf den gleichen Maximalwert ansteigt, unabhängig von der Menge an zuvor infiltriertem Niederschlagswasser. Dementsprechend könnte TS 5 ebenfalls von einem Grundwasserreservoir gespeist werden, welches eine relativ direkte Verbindung zur Oberfläche besitzt. Gleichzeitig müsste das Reservoir aber ein räumlich begrenztes Volumen aufweisen und sein Wasser über einen Unterlauf und die Gesteinsmatrix zügig an die Tropfstelle abgeben. Demnach würde das Reservoir im Falle von auftretenden Infiltrationsereignissen schnell befüllt werden, die Tropfrate

aufgrund des schnell zunehmenden hydraulischen Druckes zügig ansteigen und im Anschluss infolge eines gleichmäßigen Leerlaufens des Reservoirs sowohl der hydraulische Druck als auch die Tropfrate stetig abnehmen. Bei immer wiederkehrender Infiltration wäre das Leerlaufen und ein Abfallen der Tropfrate hingegen immer wieder unterbrochen. Im Vergleich zu der vermuteten Situation oberhalb von TS 3 wäre das Wasservolumen des Reservoirs oberhalb von TS 5 somit limitiert und im Vergleich zu der abzugebenden Wassermenge vergleichsweise gering, weshalb es gemäß den Beschreibungen von FAIRCHILD & BAKER (2012) bei fehlender Infiltration zu dem beobachteten Leerlaufen des Reservoirs kommt. Im Gegensatz dazu ist das begrenzte Volumen des Reservoirs dafür verantwortlich, dass bei hohen Infiltrationsraten nur eine maximale Wassermenge aufgenommen werden kann. Aufgrund der begrenzten Füllmenge kann unabhängig von der Infiltrationshöhe damit auch der hydraulische Druck und folglich auch die Tropfrate nur auf einen bestimmten Maximalwert ansteigen, was die ähnlichen Maximalwerte der Tropfrate in Zeiträumen (unterschiedlich) erhöhter Infiltration erklären würde.

In Anbetracht der stärker variierenden Tropfraten war zu erwarten, dass die Tropfstellen 1, 4 und 5 in Abbildung 4.11 in das Feld des „saisonalen Tropfsignals“ eingeordnet werden, wobei selbst die geringen Schwankungen an TS 2 und 3 noch dafür ausreichen, um auch diese Tropfstellen dieser Kategorie zuzuordnen. Die fünf Tropfstellen in der ZooH und KTH folgen damit dem Trend vergangener Tropfraten-Studien (vgl. z.B. TOOTH & FAIRCHILD, 2003; RIECHELMANN ET AL., 2011; PRACNÝ ET AL., 2015), dass ein Großteil von untersuchten Tropfstellen in diese Kategorie einsortiert wird. Eine zweite Kategorie, der Tropfstellen häufig zugeordnet werden, ist das Feld „Sickerwasser“ (vgl. z.B. BAKER ET AL., 1997; BALDINI ET AL., 2006; FAIRCHILD ET AL., 2006B), weshalb auch die Datenpunkte von TS 4 und 5 des Jahres 2017 gewöhnliche Tropfratenvariationen aufweisen. Dass der Datenpunkt von TS 2 am weitesten rechts eingeordnet wurde und TS 2 damit die höchste rel. Standardabweichung aufweist, kann wohl auf die beiden kurzen, verhältnismäßig starken Tropfratenanstiege zurückgeführt werden. Gleichzeitig fallen die sehr viel stärkeren, aber dafür häufiger auftretenden Tropfratenvariationen an TS 1 weniger ins Gewicht. Trotzdem wird der gesamt-Datenpunkt von TS 1 am zweitweitesten rechts einsortiert, während die gesamt-Datenpunkte von TS 4 und 5 aufgrund der geringeren und meist relativ gleichbleibenden Tropfraten-Variationen deutlich näher am „Sickerwasser“-Feld liegen. Da TS 3 im Vergleich zu TS 4 und 5 noch weiter rechts eingeordnet wird, scheint auch der einmalige Anstieg auf 2 Tr/5 an TS 3 ausreichend für eine höhere rel. Standardabweichung gewesen zu sein.

Die Tatsache, dass alle drei Datenpunkte von TS 1 in Abbildung 4.11 auf einer Linie liegen, zeigt, dass trotz der stark unterschiedlichen hydrologischen Bedingungen die Tropfratenmaxima in 2017 und 2018 ähnlich hoch ausgefallen sind. Die Einordnung des Datenpunktes des Jahres 2017 ganz rechts kann damit begründet werden, dass in 2017 nicht nur in der ersten Jahreshälfte, sondern auch zum Jahresende hin starke Tropfratenvariationen auftraten. Im Gegensatz dazu resultieren die

vergleichsweise geringen Tropfratenvariationen in der ersten und die gleichmäßig abnehmenden Tropfraten in der zweiten Jahreshälfte darin, dass für das Jahr 2018 eine geringere rel. Standardabweichung berechnet wird. An TS 4 steht die geringere rel. Standardabweichung im Jahr 2017 mit den gleichmäßigen Tropfraten-Variationen in Verbindung. Hingegen liegt die höhere rel. Standardabweichung für das Jahr 2018 in dem starken Tropfratenanstieg zu Beginn und dem starken Tropfratenabfall zum Ende dieses Jahres begründet. Für TS 5 kann die Kategorisierung des Datenpunktes von 2017 im Feld „Sickerwasser“ ebenfalls mit den relativ gleichbleibenden Tropfraten dieses Jahres begründet werden. Hingegen wird im Jahr 2018 sowohl das Tropfratenmaximum als auch ein Trockenfallen der Tropfstelle registriert, was in einer höheren rel. Standardabweichung resultiert.

Im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 ermittelten MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) für TS 1 eine mittlere Tropfrate von 126 ± 238 Tr/5 ($n = 13$) bei einem Wertebereich zwischen 6 und 900 Tr/5. Da keine andere Tropfstelle in der Eingangshalle im größeren Umkreis eine so hohe und variable Tropfrate aufweist, kann mit diesen Aufzeichnungen bestätigt werden, dass es sich im Rahmen des damaligen Monitoring-Programms um die identische Tropfstelle 1 gehandelt haben muss. TS 4 weist im Zeitraum 2010-2013 Tropfratenvariationen zwischen 10 und 300 Tr/5 mit einem Mittelwert von 73 ± 85 Tr/5 ($n = 13$) und TS 5 Tropfratenvariationen von 7,5 bis 60 Tr/5 mit einem Mittelwert von 27 ± 15 Tr/5 ($n = 10$) auf. (MEYER, 2014; RIECHELMANN ET AL., 2014) Genau wie im aktuellen Monitoring-Zeitraum wurden auch im Zeitraum 2010-2013 die höchsten Tropfraten überwiegend in den ersten Jahreshälften gemessen, was die festgestellte Saisonalität aufgrund von infiltrationsreichen Winter- und infiltrationsarmen Sommerzeiträumen bestätigt. Weiterhin wurden auch von MEYER (2014) alle drei Tropfstellen in das Feld des „saisonalen Tropfsignals“ eingeordnet. Die jeweils höheren Mittelwerte und Maximalwerte an allen drei Tropfstellen deuten jedoch auf eine höhere Infiltration im Zeitraum 2010-2013 hin. Bezieht man die an der DWD-Station Bamberg registrierten Gesamtniederschlagsmengen der Jahre 2010 (868 mm), 2011 (605 mm), 2012 (631 mm) und 2013 (762 mm) (DWD.DE/CDC, 2021) mit ein, dann können vor allem die Jahre 2010 und 2013 als vergleichsweise feucht bezeichnet werden. Zusätzlich dazu weisen auch die Jahre 2011 und 2012 im Vergleich zu 2018 und 2019 (deutlich) höhere Gesamtniederschlagsmengen auf. In Kombination mit den geringeren Jahresdurchschnittstemperaturen kann eine höhere Infiltration im damaligen Monitoring-Zeitraum demnach als wahrscheinlich erachtet und damit die höheren Tropfraten begründet werden.

Für die Übertragung von Klimasignalen bedeutet dies, dass die Informationen an der Oberfläche umso schneller durch die Bodenzone und das Karstgestein hin zur Tropfstelle übermittelt werden, je höher die Tropfrate ausfällt (WONG & BREECKER, 2015). Während also die Signalübertragung durch kluftorientierte Karstwässer nur kurze Zeit benötigt, besitzen matrixorientierte Sickerwässer in der

Regel eine lange Transitzeit, weshalb Klimasignale nur sehr langsam und zeitverzögert zur Tropfstelle übertragen und dabei hochfrequente kurzzeitige Klimainformationen meist herausgefiltert werden (KLUGE ET AL., 2010). Tropfstellen mit matrixorientierten Sickerwässern können somit dafür genutzt werden, Klimaveränderungen auf der Basis mehrjähriger, dekadischer oder längerfristiger Zeiträume zu untersuchen; das Erfassen kurzzeitiger Extreme ist dabei jedoch nicht zuverlässig möglich (FAIRCHILD ET AL., 2006A; KLUGE ET AL., 2010). Im Falle einer hohen Infiltration und hohen Wassersättigung im Aquifer würde das Tropfwasser an Tropfstelle 1 über die Kluftkomponente demnach Klimasignale mit hoher Geschwindigkeit übertragen, wobei auch über das vergleichsweise schnell fließende matrixorientierte Sickerwasser eine zügige Übertragung immer noch möglich wäre, dabei jedoch wohl mit einer größeren Vermischung der Informationen. Gleichzeitig würde es bei länger anhaltenden Trockenphasen und einem Trockenfallen der Tropfstelle zu einer Unterbrechung der Informationsübertragung kommen. Klimainformationen an den Tropfstellen 2 und 3 könnten aufgrund des langsamen matrixorientierten Sickerwassers und/oder der Beteiligung eines Grundwasserreservoirs sehr viel langsamer übertragen werden und sich zusätzlich dazu sehr viel stärker durchmischen. Aufgrund der größtenteils fehlenden hydrologischen Reaktion auf Infiltrationsereignisse würden kurzfristige Änderungen damit herausgefiltert werden, wobei an TS 2 bei besonders hoher Infiltration aufgrund der am Fließverhalten möglicherweise beteiligten Kluftkomponente auch eine höher aufgelöste Signalübertragung möglich wäre. Eine Übertragung von Klimainformationen an Tropfstelle 4 würde aufgrund der Mischung aus kluft- und matrixorientiertem Sickerwasser ebenfalls vergleichsweise schnell vonstattengehen, wobei TS 4 aufgrund verhältnismäßig großer Tropfratenvariationen und der durchgehenden Wasserführung wohl am besten für die zuverlässige und lückenlose Übertragung von Signalen geeignet wäre. Das mögliche Karstwasser-Reservoir oberhalb von Tropfstelle 5 hätte wegen des schnellen Ausfließens des Sickerwassers ebenfalls eine verhältnismäßig schnelle Signalübertragung zur Folge, wobei aufgrund der begrenzten Füllmenge Klimainformationen auch verloren gehen könnten. Weiterhin würde es bei einem Leerlaufen des Reservoirs auch hier zu einer Unterbrechung der Signalübertragung kommen.

Die Dauer des durchgeführten Höhlenmonitorings von etwas über drei Jahren kann insgesamt als ausreichend hoch und durchschnittlich beschrieben werden, lagen die Zeitspannen vergangener Monitoring-Programme im Vergleich doch meist bei 1 bis 2,5 (BAKER ET AL., 2000; FULLER ET AL., 2008; BALDINI ET AL., 2012; TREMAINE & FROELICH, 2013; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014; CASTEEL & BANNER, 2015; BORSATO ET AL., 2016), 3 bis 4,5 (SPÖTL ET AL., 2005; BALDINI ET AL., 2006; KARMANN ET AL., 2007; MATTEY ET AL., 2008; RIECHELMANN ET AL., 2011; OSTER ET AL., 2012; PARTIN ET AL., 2013; MISCHER ET AL., 2015) oder > 5,5 (MCDONALD ET AL., 2007; GENTY, 2008; TREBLE ET AL., 2015; RIECHELMANN ET AL., 2017) Jahren. In Bezug auf die Probenahmeauflösung von Tropf- und Niederschlagswasserproben wurde das Tropf- und

Niederschlagswasser dabei mit einer halbjährigen (BORSATO ET AL., 2016), mehrmonatigen (FULLER ET AL., 2008), monatlichen (BAKER ET AL., 2000; SPÖTL ET AL., 2005; BALDINI ET AL., 2006; KARMANN ET AL., 2007; MATTEY ET AL., 2008; RIECHELMANN ET AL., 2011; FENG ET AL., 2014; BREITENBACH ET AL., 2015; RIECHELMANN ET AL., 2017) oder zweiwöchigen (OSTER ET AL., 2012; PARTIN ET AL., 2013; VAN RAMPPELBERGH ET AL., 2014) Auflösung beprobt, weshalb die wöchentliche bis zweiwöchige Probenahmeauflösung im Rahmen dieses Monitoring-Programms damit als hoch bis sehr hoch beschrieben werden kann.

4.4.3 (Saisonal) variierende Haupt- und Spurenelementmuster im Tropfwasser und die dafür verantwortlichen wasserchemischen und hydrologischen Prozesse

Bezogen auf die Geochemie der Gesteinsproben (siehe Abschnitt 4.3.7.2) weisen die Gesteinsproben in/oberhalb der Höhlen im Vergleich zu der von TREMAINE & FROELICH (2013) beschriebenen Inhomogenität karbonatischer Grundgesteine verhältnismäßig ähnliche Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Gehalte auf, wobei die vier Gesteinsproben in/oberhalb der KTH eine deutlich größere Schwankungsbreite der Ca-Konzentration und der Gehalte der SE der Gruppe 1 anzeigen. Die Mg-Gehalte können dabei insgesamt sehr gut mit den von WURTH (2002) in/oberhalb der ZooH ermittelten Mg-Gehalte verglichen werden. Die Sr-Konzentrationen fallen im Vergleich zu den von WURTH (2002) und RIECHELMANN ET AL. (2020) ermittelten Sr-Gehalten des Frankendolomits insgesamt geringer und nahezu identisch aus. Die Ba-Gehalte liegen deutlich über den von RIECHELMANN ET AL. (2020) analysierten Ba-Konzentrationen. Die Ca- und Mg-Konzentrationen der Gesteinsproben deuten außerdem darauf hin, dass es sich bei dem Frankendolomit im Bereich der ZooH und KTH bei einer fast doppelt so hohen Ca-Konzentration nicht um ein stöchiometrisch zusammengesetztes Dolomitgestein handelt, obwohl dieser anhand der XRD-Ergebnisse (im Bereich der ZooH) eindeutig als dolomitisches Gestein identifiziert werden konnte (siehe Abschnitt 4.3.7.3) und es sich nach RICHTER ET AL. (2014) bei dem Frankendolomit um einen nahezu idealen Dolomit handeln soll.

Die größeren Variationen der Ca-Konzentration und der Gehalte der SE der Gruppe 1 in den Gesteinsproben in/oberhalb der KTH deuten auf einen geochemisch inhomogeneren Frankendolomit im Bereich der KTH hin, weshalb Tropfwässer gerade mit (zeitweise) stärker abweichenden Ca- und Mg-Gehalten an den Tropfstellen 3 bis 5 auch aus Ca- oder Mg-reicheren/-ärmeren Bereichen des Aquifers stammen könnten (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; TREMAINE & FROELICH, 2013; BORSATO ET AL., 2016). Trotzdem kann der Frankendolomit insgesamt in geochemischer Sicht als recht ähnlich beschrieben werden, weshalb auch die Feststellung, dass es sich bei dem Frankendolomit im Bereich der ZooH und KTH um keinen idealen Dolomit handeln soll, als verlässlich angesehen werden kann.

Die mittleren Ca- und Mg-Gehalte der Bodenproben (siehe Abschnitt 4.3.7.2) sind gegenüber den Konzentrationen im Frankendolomit bei einer gleichzeitig erhöhten Schwankungsbreite deutlich reduziert. Vergleichsweise höhere Ca- und Mg-Gehalte treten dabei in den Bodenproben oberhalb der

KTH auf. Reduzierte Ca- und Mg-Konzentrationen bei gleichzeitig sehr viel größeren Schwankungen wurden bereits von RIECHELMANN ET AL. (2020) in der Bodenzone oberhalb der ZooH festgestellt. Der Hauptanteil der Mg-Ionen im Tropfwasser müsste also vor allem zusammen mit dem Großteil der Ca-Ionen durch die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins generiert werden (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; NAGRA ET AL., 2017). Die mittleren Sr- und Ba-Gehalte der Bodenproben fallen im Vergleich zu den Gehalten der Gesteinsproben bei gleichzeitig stärkeren Variationen sehr ähnlich (Sr) bzw. deutlich (Ba) höher aus. Sehr viel höhere Ba-Konzentrationen in der Bodenzone im Vergleich zum karbonatischen Grundgestein bei einem gleichzeitig breiten Konzentrationsbereich wurden (bereits) von RIECHELMANN ET AL. (2020) beschrieben, wohingegen die Sr-Gehalte in den Bodenproben hier etwas geringer ausfielen. Demnach können die Sr-Ionen sowohl durch die Auswaschung aus der Bodenzone als auch infolge der Auflösung des karbonatischen Grundgesteins in das Karst- und Tropfwasser gelangen. Im Gegensatz dazu müsste die Ba-Konzentration im Tropfwasser vor allem über Verwitterungs- und Auswaschungsprozesse in der Bodenzone gesteuert werden.

Die beobachteten Bodenhorizonte oberhalb der ZooH entsprechen in Mächtigkeit und Auftreten etwa der von WURTH (2002) beschriebenen Horizontabfolge. Angesichts der Ausbildung und Identifikation eines B-Horizontes könnte es sich dabei um einen Boden aus der Gruppe der Braunerden handeln, was auch die in Abbildung 3.9 gezeigte Bodenübersichtskarte bestätigen würde (siehe Abschnitt 3.1.5). Weiterhin lässt die Ausbildung eines B-Horizontes und die optisch (noch) fehlenden Anzeichen auf das darunter anstehende Festgestein eine mächtigere Bodenzone vermuten. Ein fehlender geochemischer Einfluss des Frankendolomits ist auch an den insgesamt sehr geringen Ca- und Mg-Gehalten sowie den mit zunehmender Bodentiefe abnehmenden Ca-Konzentrationen, nur leicht zunehmenden Mg-Gehalten und stetig ansteigenden Sr- und Ba-Konzentrationen erkennbar. Die von RIECHELMANN ET AL. (2020) beschriebene Anreicherung von Sr und Ba in tieferen Bodenhorizonten wird damit bestätigt, die Anreicherung von Mg ist hingegen weniger deutlich ausgeprägt.

Die Tatsache, dass in den Bodenschichten oberhalb der KTH bereits ab 15-30 cm vermehrt Karbonatgestein-Stückchen und ab 40-55 cm angewittertes bzw. kompaktes Festgestein angetroffen wird, zeigt, dass die Bodenzone oberhalb der KTH – wie bereits mehrfach im Rahmen dieser Diskussion erwähnt – deutlich geringmächtiger ausgebildet sein muss. Aufgrund der geringen Mächtigkeit und des Fehlens eines B-Horizontes könnte es sich demnach um die von REITHER ET AL. (1988) beschriebene, gering ausgebildete Rendzina bzw. um einen Bodentyp aus der Gruppe der Rendzinen handeln (siehe Abschnitt 3.1.5), was der in Abbildung 3.9 gezeigten Bodenverteilung ebenfalls entsprechen würde. Der deutlich stärkere Einfluss des karbonatischen Grundgesteins auf die Geochemie der Bodenzone oberhalb der KTH ist neben den höheren Ca- und Mg-Konzentrationen auch daran zu erkennen, dass die Ca- und Mg-Gehalte in den drei Bodenprofilen mit zunehmender Bodentiefe deutlich ansteigen, und die Sr- und Ba-Gehalte im Gegensatz dazu gleichbleibende oder abnehmende Werte aufweisen.

Im Hinblick auf die SE der Gruppe 2 sind die Elementgehalte von Na, K, Al, Fe und Zn in den Gesteinsproben gegenüber den Elementkonzentrationen in den Bodenproben deutlich reduziert, weshalb diese Elemente im Tropfwasser hauptsächlich der Bodenzone entstammen müssen (vgl. z.B. HARTLAND ET AL., 2012; NAGRA ET AL., 2017). Einzig und allein das SE P ist sowohl im Frankendolomit als auch in den beiden Bodenzone in einem ähnlichen Ausmaß vertreten. Die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 fallen dabei entweder in den Gesteinsproben in/oberhalb der Höhlen recht ähnlich oder in den Gesteinsproben in/oberhalb der KTH etwas höher aus. Dabei deutet auch hier der meist größere Konzentrationsbereich auf die ungleichmäßigere geochemische Ausbildung des Frankendolomits im Bereich der KTH hin. Im Falle der Bodenproben ist hingegen keine eindeutige Tendenz mit höheren Gehalten in einer der beiden Bodenzone zu erkennen. Bezüglich der tiefenabhängigen Entwicklung der Elementgehalte ist auch hier der unterschiedliche Einfluss des Frankendolomits eindeutig zu beobachten, wonach die Gehalte der SE der Gruppe 2 (mit Ausnahme von P) in der Bodenzone oberhalb der ZooH nach unten überwiegend zu- und in der Bodenzone oberhalb der KTH überwiegend abnehmen. Diese Konzentrationsverläufe ähneln folglich stärker den Verläufen der Sr- und Ba-Gehalten, was den (zusätzlichen) Einfluss der Bodenzone auf die Sr- und Ba-Gehalte unterstreicht. Da P als einziges SE der Gruppe 2 in der Bodenzone oberhalb der ZooH deutlich ab- und in den Bodenschichten oberhalb der KTH eindeutig zunimmt und damit einen ähnlichen Verlauf wie die Ca-Gehalte besitzt, dürften die P-Gehalte stärker durch die P-Konzentrationen des Frankendolomits beeinflusst werden.

Die von SCHMID (2017) und RIECHELMANN ET AL. (2020) identifizierten Minerale in der Bodenzone oberhalb der ZooH stimmen sehr gut überein, weshalb vor allem Quarz, Feldspäte (Orthoklas sowie Plagioklase mit den Endgliedern Albit und Anorthit), Kaolinit, Illit/Muskovit und Chlorit vertreten sind. Laut den Leaching-Experimenten von RIECHELMANN ET AL. (2020) würden im Hinblick auf Ca und die SE der Gruppe 1 Ca-, Mg- und Sr-Ionen in der Bodenzone demnach vor allem durch den Ionenaustausch an Tonmineraloberflächen freigesetzt werden. Weiterhin können fest verbaute Ca-Ionen über die Verwitterung von Ca-reichem Plagioklas und strukturell gebundene Mg-Ionen über die Verwitterung von Chlorit und Illit in das Boden- und Karstwasser gelangen. Im Kristallgitter gebundene Sr- und Ba-Ionen werden ebenfalls über die Verwitterung von Feldspäten freigesetzt. (RIEHELMANN ET AL., 2020) Bezüglich der SE der Gruppe 2 können Na und K über den Austausch an Tonmineralen oder die Verwitterung von Feldspäten in das Boden- und Karstwasser gelangen. Die Freisetzung von Al und Fe aus der Bodenzone würde vor allem aus der Auswaschung von Tonmineralen oder Goethit resultieren. Zn kann auch an Tonminerale oder Goethit gebunden sein. (GERTH & BRÜMMER, 1983; HORST ET AL., 1991) Über den Einfluss maritimer Aerosole und den (zusätzlichen) Eintrag von Mg-, Sr- und Na-Ionen in den Karstkörper kann anhand der ermittelten, (deutlich) erhöhten Konzentrationen von Ca sowie der SE der Gruppe 1 und 2 keine Aussage getroffen werden (siehe Abschnitt 4.3.4.8). Dadurch, dass die

Niederschlagsproben händisch aus dem Eimer des Niederschlagssammlers entnommen wurden, wurden die Proben vermutlich stärker durch Gesteins- und Sedimentmaterial sowie org. Material verunreinigt. Neben den stark erhöhten Gehalten der SE Ba, Zn und P fallen auch die Mg-, Ca-, K- und Sr-Konzentrationen zu hoch aus, vergleicht man diese Gehalte mit weiteren Ca- und SE-Konzentrationen im Niederschlag: FAIRCHILD ET AL. (2000) konnten beispielsweise Mg-, Ca-, K- und Sr-Konzentrationen von 0,8, 7, < 0,2-0,6 und 0,003 mg/L ermitteln, welche allesamt deutlich unter den hier vorgefundenen Gehalten liegen. Zwar liegt die von FAIRCHILD ET AL. (2000) ermittelte Na-Konzentration im Niederschlag (3,1 mg/L) rund 40 % über dem hier beobachteten Na-Gehalt, was somit einem realistischeren Wertebereich entspräche, aufgrund der höheren Gehalte aller weiterer SE sollte jedoch auch dieser Wert als unzuverlässig eingestuft werden. In Anbetracht der geographischen Lage der ZooH und KTH würde man aber ohnehin nicht davon ausgehen, dass maritime Aerosole einen stärkeren Einfluss auf die Na- und Mg-Gehalte der Tropfwässer haben, weshalb eine Aerosol-Korrektur in zahlreichen Monitoring-Studien erst gar nicht berücksichtigt wird. So verzichteten beispielsweise auch RIECHELMANN ET AL. (2011) auf eine Aerosol-Korrektur, obwohl die Bunkerhöhle mit ca. 250 km Entfernung zum Atlantik bzw. der Nordsee eine deutlich geringere Distanz zum Meer aufweist.

Im Hinblick auf die Ca-Gehalte und die Konzentrationen der SE der Gruppe 1 im Tropfwasser an TS 1-5 (siehe Abschnitt 4.3.4) ist die Tatsache, dass die mittlere Ca-Konzentration im Tropfwasser an TS 1 am höchsten und ca. 15-30 % höher ausfällt als im Tropfwasser an TS 2-5, vor allem auf die höhere Karstwasserverfügbarkeit an dieser Tropfstelle und damit auf die höhere Lösungsrate zurückzuführen (vgl. z.B. CASTEEL & BANNER, 2015; BORSATO ET AL., 2016). Durch die von MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) untersuchten Tropfwasserproben wird die Reihenfolge der Ca-Konzentrationen im Tropfwasser mit dem höchsten Wert von $93,3 \pm 7,17$ mg/L ($n = 11$) an TS 1, dem zweithöchsten Wert von $79,8 \pm 9,58$ mg/L ($n = 10$) an TS 5 sowie einem geringsten Wert von $60,2 \pm 10,4$ mg/L an TS 4 bestätigt. Dass Mg das zweithäufigste Kation und an TS 2 sogar das häufigste Kation im Tropfwasser repräsentiert, kann in Verbindung mit dolomitischen Karstaquiferen erwartet werden (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; BORSATO ET AL., 2016). Die Mg-Konzentrationen im Tropfwasser an TS 1 und 2 sind ähnlich und liegen ca. 45-65 % über den Mg-Gehalten an TS 3-5. Die Wertebereiche und Trends der Mg-Konzentrationen werden anhand der von MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) untersuchten Tropfwasserproben ebenfalls bestätigt: Auch im Zeitraum 2010-2013 war Mg das dominierende SE in den Tropfwässern. Des Weiteren lag die Mg-Konzentration im Tropfwasser an TS 1 auch damals mit einem Mittel von 54,6 mg/L ($n = 11$) deutlich über den durchschnittlichen Mg-Gehalten der Tropfwässer an TS 4 und 5 von 32,6 und 33,8 mg/L ($n = 13/10$).

Der relativ gleichmäßige Verlauf der Sr-Konzentration im Tropfwasser an allen fünf Tropfstellen deutet darauf hin, dass auch dieses SE zum Großteil aus der Auflösung des karbonatischen Grundgesteins

resultieren dürfte. Der Wertebereich, die Reihenfolge sowie der gleichmäßige Werteverlauf der Sr-Gehalte im Tropfwasser an TS 1, 4 und 5 wird zusätzlich mithilfe der von MEYER (2014) ermittelten Sr-Konzentrationen bestätigt: Auch im Zeitraum 2010-2013 tritt die höchste mittlere Sr-Konzentration mit 32,2 µg/L (n = 10) im Tropfwasser an TS 5, der zweithöchste mittlere Gehalt mit 26,1 µg/L (n = 11) im Tropfwasser an TS 1 und die geringste Konzentration mit 20,2 µg/L (n = 13) im Tropfwasser an TS 4 auf. Die Ba-Konzentration zeigt ebenso größtenteils einen recht gleichmäßigen Werteverlauf im Tropfwasser an, was – im Gegensatz zu der eigentlichen Erwartung – den Ursprung der Ba-Ionen neben der Bodenzone auch im karbonatischen Grundgestein vermuten lässt. Die von MEYER (2014) erhobenen Messdaten zeigen im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 ebenfalls recht gleichmäßige Durchschnittswerte der Ba-Konzentrationen im Tropfwasser mit 17,7 µg/L (n = 11) an TS 1, 18,3 µg/L (n = 13) an TS 4 und 14,8 µg/L (n = 10) an TS 5 an.

Mithilfe der Ca-, Mg- und Sr-Gehalten bzw. den Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen konnte im Tropfwasser an TS 1, 2 und 4 ein Auftreten von PCP anhand der drei Tests eindeutig identifiziert werden (siehe Abschnitt 4.3.4.7). Ein erstes Anzeichen auf PCP stellen die berechneten hohen positiven Korrelationen zwischen den Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen sowie die hohen negativen Korrelationen zwischen den Ca-Konzentrationen und den Mg/Ca-Verhältnissen in Tabelle 4.33 dar (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; BALDINI ET AL., 2006; VERHEYDEN ET AL., 2008; PARTIN ET AL., 2012). Im Gegensatz dazu wurde PCP im Tropfwasser an TS 3 und 5 aufgrund der fehlenden hohen Korrelationen zwischen den Ca-Gehalten und den Mg/Ca-Verhältnissen nicht eindeutig identifiziert. Das Auftreten von PCP im Tropfwasser an TS 1, 2 und 4 kann weiterhin mit der sehr guten Anordnung der Datenpunkte entlang der für die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse modellierten PCP-Kurven in Abbildung 4.32, Abbildung 4.33 und Abbildung 4.35 gezeigt werden (vgl. z.B. TOOTH & FAIRCHILD, 2003; FAIRCHILD ET AL., 2006B; McDONALD ET AL., 2007; WONG ET AL., 2011). Auch hier deutet die nicht vorhandene Anordnung der Datenpunkte entlang der modellierten Kurven in Bezug auf die Tropfwässer an TS 3 (Abbildung 4.34) und TS 5 (Abbildung 4.36) an, dass an diesen Tropfstellen kein PCP auftritt. Im Rahmen des dritten und letzten Tests liegen die Steigungen±Standardfehler der an die Datenpunkte des Tropfwassers von TS 1, 2 und 4 angelegten Anpassungsgeraden genau in dem von SINCLAIR ET AL. (2012) festgelegten Wertebereich, was ebenfalls das Auftreten von PCP bestätigt (vgl. z.B. CASTEEL & BANNER, 2015; TREBLE ET AL., 2015). Die Geradensteigungen für die Datensätze der Tropfwässer von TS 3 und 5 liegen ebenfalls in dem angegebenen Wertebereich, jedoch mit deutlich höheren Standardfehlern und geringeren r_p 's. Des Weiteren liegt der Wertebereich der Steigung±Standardfehler an TS 3 mit 0,680-0,790 zum Teil unterhalb der von SINCLAIR ET AL. (2012) festgelegten unteren Grenze. Trotzdem müsste nach diesem dritten Test auch im Tropfwasser an TS 3 und 5 PCP auftreten, gerade wenn man zum Vergleich sehr viel niedrigere Geradensteigungen wie $0,25\pm 0,09$, $0,35\pm 0,08$ oder $0,38\pm 0,09$ miteinbezieht, durch die z.B. CASTEEL & BANNER (2015) ein Auftreten von PCP an Tropfstellen eindeutig ausschließen konnte.

Ein (saisonales) Auftreten von PCP konnte im Rahmen zahlreicher Monitoring-Programme im Tropfwasser nachgewiesen werden. Dabei wurden erhöhte SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser aufgrund von PCP vor allem mit trockeneren Bedingungen und/oder langsameren Tropfraten und damit infolge von PCP-Faktor 1 (z.B. TOOTH & FAIRCHILD, 2003; MUSGROVE & BANNER, 2004; BALDINI ET AL., 2006; KARMANN ET AL., 2007; VERHEYDEN ET AL., 2008; RIECHELMANN ET AL., 2011; TREMAINE & FROELICH, 2013; BORSATO ET AL., 2016), aber auch mit einem geringeren PCO_2 der Höhlenatmosphäre in den Wintermonaten und damit infolge von PCP-Faktor 2 (z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; SPÖTL ET AL., 2005; MATTEY ET AL., 2008; WONG ET AL., 2011; CASTEEL & BANNER, 2015; TREBLE ET AL., 2015) in Verbindung gebracht.

Die höheren Ca-Gehalte im Tropfwasser an Tropfstelle 1 in Abbildung 4.17 in den Zeiträumen erhöhter Tropfraten zeigen, dass bei höheren Tropfraten mehr Ca-Ionen gelöst werden, wobei zeitgleich dazu die Mg- und Sr-Gehalte stark zurückgehen. Bezieht man die Mg/Ca-Verhältnisse in Abbildung 4.27 mit ein, so deuten diese in den Zeiträumen erhöhter Tropfraten durch das Abfallen der Werte auf das Mg/Ca-Niveau des Wirtsgesteins eine kongruente Lösung des Frankendolomits an, weshalb zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten die SE/Ca-Verhältnisse durch zusätzliche Prozesse eine Zunahme erfahren müssten. Eine kongruente Auflösung eines dolomitischen Wirtsgesteins wurde von BORSATO ET AL. (2016) in mehreren Höhlen in Italien beschrieben, wobei hier das Mg/Ca-Verhältnis des Wirtsgesteins und des Tropfwassers ungefähr 1 betrug. Dass es sich bei dem Frankendolomit nicht um ein ideales Dolomitgestein handelt und damit auch die Tropfwässer bei kongruenter Auflösung keine Mg/Ca-Verhältnisse von ca. 1 aufweisen, konnte anhand der insgesamt ähnlichen Elementgehalte der Gesteinsproben gezeigt werden. Dass eine kongruente Auflösung des Wirtsgesteins an TS 1 bei erhöhter Wasserverfügbarkeit und erhöhten Tropfraten auftreten muss, zeigen vor allem die Zeiträume Gelb 1 und 4 in Abbildung 4.27, in denen die Mg/Ca-Verhältnisse der Tropfwasserproben über längere Zeiträume verhältnismäßig konstant und nahezu deckungsgleich auf dem Mg/Ca-Niveau des Wirtsgesteins verlaufen. Die Sr/Ca-Verhältnisse des Tropfwassers nähern sich bei erhöhten Tropfraten ebenfalls dem Sr/Ca-Niveau des Wirtsgesteins an, stimmen dabei jedoch deutlich schlechter mit dem Orientierungswert überein. Dies kann vor allem mit den stärker variierenden Sr/Ca-Verhältnissen der Gesteinsproben begründet werden, wodurch das Sr/Ca-Niveau des Wirtsgesteins insgesamt ungenauer festgelegt werden konnte.

Zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten treten in Abbildung 4.17 meist verhältnismäßig geringe Ca- und etwas höhere Mg- und Sr-Gehalte auf, was in Abbildung 4.27 in deutlich höheren Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen zeitgleich zu verringerten Tropfraten resultiert. Neben einer längeren WRI und einer damit verbundenen erhöhten Freisetzung von Mg- und Sr-Ionen kann in diesen Zeiträumen bevorzugt vor allem PCP-Faktor 1 auftreten und damit die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse erhöht werden. Nach KARMANN ET AL. (2007) tritt der erste PCP-Faktor vor allem an Tropfstellen mit erhöhten

variablen Tropfraten auf, da hydrologische Änderungen hier besonders ins Gewicht fallen. PCP-Faktor 1 dürfte an TS 1 also vor allem entlang der (kluftorientierten) Fließwege stattfinden. Die PCP-Rate kann sich durch PCP-Faktor 2 in den Wintermonaten zusätzlich verstärken, was vor allem anhand der höchsten SE/Ca-Verhältnisse im Winterzeitraum 2016/2017 gezeigt werden kann: Da in diesem Winterzeitraum fast durchgängig geringe Tropfraten vorherrschten, konnte hier bei einem geringeren PCO_2 noch mehr CO_2 ausgasen und PCP noch stärker auftreten. In den Winterzeiträumen 2017/2018 und 2018/2019 traten erhöhte Tropfraten hingegen deutlich früher auf, weshalb hier ein zusätzlicher Einfluss durch PCP-Faktor 2 nicht stattfinden konnte. Zusätzlich könnten die SE-Gehalte bzw. SE/Ca-Verhältnisse über die Sommermonate durch die von RIECHELMANN ET AL. (2020) vermutete erhöhte Silikatverwitterungsrate bei warmen Bedingungen im Tropfwasser weiter ansteigen. Dieser Einfluss der Bodenzone würde durch die gleichmäßig erhöhte Silikatverwitterungsrate ebenfalls in gleichmäßigen Elementverläufen im Tropfwasser resultieren, weshalb bei erhöhten Mg- und Sr-Gehalten in Tropfsteinen nicht mehr zwischen den Prozessen Silikatverwitterung und PCP unterschieden werden könnte (RIECHELMANN ET AL., 2020).

Weiterhin sind kurz vor dem Bereich Gelb 2 in Abbildung 4.17 kurzzeitige erhöhte Mg-, Sr- und Ba-Gehalte zu beobachten, welche mit dem Auftreten des Piston-Effekts begründet werden können: Demnach muss das ältere Karstwasser, welches bei geringen Tropfraten, längeren Aufenthaltszeiten und wärmeren Temperaturen durch eine längere WRI, durch das Auftreten von PCP und durch eine erhöhte Silikatverwitterungsrate über die Sommermonate an Mg-, Sr- und Ba-Ionen angereichert wurde (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; RIECHELMANN ET AL., 2020), infolge des extrem starken und scharfen Tropfratenanstieges im Frühjahr 2017 besonders stark an TS 1 herausgedrückt worden sein (vgl. z.B. GENTY & DEFLANDRE, 1998; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014; TREMAINE & FROELICH, 2013). Zeitgleich dazu tritt jedoch auch eine kurzzeitig eine erhöhte Ca-Konzentration im Tropfwasser auf, welche wohl ebenfalls auf die erhöhte Silikatverwitterungsrate zurückzuführen ist. Nach BALDINI ET AL. (2006) tritt ein solcher Piston-Effekt gerade an Tropfstellen mit einer schnellen Reaktion der Tropfrate auf infiltrierende Niederschläge auf, sodass es durch das von oben infiltrierende, gering-mineralisierte Karstwasser nicht zuerst zu einer Verdünnung des älteren, höher-mineralisierten Karstwassers kommt und das höher-mineralisierte Karstwasser kurzzeitig zuerst an der Tropfstelle ausfließen kann.

Mit einem vergleichsweise deutlich länger gezogenen Piston-Effekt könnte auch das gegensätzliche Verhalten der Mg- und Sr-Konzentration zu Beginn von Zeitraum Gelb 3 in Abbildung 4.17 erklärt werden, bei dem zeitgleich zum Tropfratenanstieg nicht nur die Ca-, sondern auch die Mg- und Sr-Gehalte im Tropfwasser ansteigen und es damit zu einer vergleichsweise geringen Absenkung der SE/Ca-Verhältnisse in Abbildung 4.27 kommt. Demnach könnte hier aufgrund der besonders starken Infiltration und den über längere Zeit stark erhöhten Tropfraten älteres Karstwasser an TS 1 über längere Zeit herausgedrückt worden sein, welches vor allem aufgrund einer erhöhten

Silikatverwitterung im zweiten Halbjahr 2017 an Ca-, Mg-, Sr-Ionen angereichert wurde. Da an diesem Zeitpunkt auch die Ba-Gehalte besonders stark ansteigen, könnte es sich dabei auch um einen direkten Einfluss von Sickerwasser aus der Bodenzone handelt, welcher dann nur bei besonders hoher Infiltration auftreten würde. Weiterhin könnte das abweichende Verhalten der Mg- und Sr-Gehalte bei erhöhten Tropfraten auch auf einen temporären Einfluss einer zweiten, etwas höher an Mg-, Sr- und Ba-mineralisierten Karstwasserquelle hindeuten, welche erst bei den besonders hohen Infiltrationsraten im Winterzeitraum 2017/2018 aktiv wird (vgl. z.B. GENTY & DEFLANDRE, 1998; TOOTH & FAIRCHILD, 2003). Dies würde allerdings gegen die Annahme eines geochemisch weitestgehend homogen ausgebildeten Frankendolomit im Bereich der ZooH sprechen.

Die meist höheren Ca-Gehalte im Tropfwasser an Tropfstelle 2 in Abbildung 4.19 zeitgleich zu erhöhten Tropfraten zeigen auch hier, dass die Ca-Ionen gerade bei erhöhter Wasserverfügbarkeit in Lösung gehen. Die Mg- und Sr-Gehalte weisen etwas unterschiedlichere Verläufe auf, wobei die Sr-Gehaltsverläufe hier mehr den Ca-Gehaltsverläufen ähneln, was durch die hohe Korrelation zwischen den Elementen angezeigt wird. Die optisch extrem hohe Übereinstimmung der Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse in Abbildung 4.28 und die extrem hohen (negativen) Korrelationen zwischen den Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen sowie den Ca-Gehalten und Mg/Ca-Verhältnissen deuten aber auch an TS 2 die Dominanz und Überprägung der Konzentrations- und SE/Ca-Verläufe durch PCP an. Der Anstieg der Ca-Gehalte bei einem Anstieg der Tropfraten im Bereich der Zeiträume Gelb 2 und 4, die Abnahme der Mg-Konzentration (siehe Abbildung 4.19) und der daraus resultierende Abfall der Mg/Ca-Gehalte in Richtung des Mg/Ca-Niveaus des Frankendolomits (siehe Abbildung 4.28), zeigt, dass auch an TS 2 vor allem bei erhöhten Tropfraten und erhöhten Lösungsraten eine kongruente Lösung des Frankendolomits auftreten muss. Dadurch, dass die Ca-Gehalte zwar ähnlich, aber deutlich stärker als die Sr-Gehalte variieren, zeigen die Sr/Ca-Verhältnisse in diesen Zeiträumen eine nahezu identische Reaktion und fallen ebenfalls in Richtung des Sr/Ca-Niveaus des Wirtsgesteins ab, wobei das Sr/Ca-Orientierungsniveau des Wirtsgesteins auch in Abbildung 4.28 als nicht verlässlich eingestuft werden kann. Genauso liegen die Mg/Ca-Verhältnisse aber auch kurz vor dem Zeitraum Gelb 1 in Abbildung 4.28 und zeitgleich zu geringeren Tropfraten im Bereich des Mg/Ca-Niveaus des Frankendolomits, weshalb die Lösung an TS 2 generell bei einer aktiven Wasserführung der Tropfstelle (Tropfrate > 0 Tr/5) nahezu kongruent ablaufen muss. Folglich müssen auch im Tropfwasser an TS 2 die SE/Ca-Verhältnisse in Zeiträumen mit verringerter Tropfrate durch zusätzliche Prozesse erhöht werden.

Zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten (Tropfraten von ca. 0 Tr/5) können in Abbildung 4.19 zwar auch bereichsweise erhöhte Ca-, aber vor allem erhöhte Mg- und Sr-Gehalte im Tropfwasser beobachtet werden, was in der starken Zunahme der Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse in Abbildung 4.28 resultiert und welche im Durchschnitt insgesamt höher ausfallen als an TS 1. Diese erhöhten Mg/Ca- und Sr/Ca-Gehalte im Tropfwasser können adäquat zur Situation an TS 1 neben einer längeren WRI vor

allem mit dem Auftreten des ersten PCP-Faktors erklärt werden. Nach der Einschätzung von KARMANN ET AL. (2007) müsste PCP dann vor allem in der Höhle selbst auftreten, was bei der Vielzahl an ausgebildeten strohhalmförmigen Stalaktiten an TS 2 bei gleichzeitig geringer Tropfrate als sehr wahrscheinlich gilt. Trotzdem kann auch entlang des Fließweges der vermuteten zusätzlichen kluftorientierten Komponente oder aber auch in bereichsweise luftegefüllten Poren PCP bereits im Aquifer stattfinden. Die Verläufe der SE/Ca-Verhältnisse zeigen außerdem, dass die PCP-Rate an TS 2 höchstwahrscheinlich durch PCP-Faktor 2 verstärkt wird, da die höchsten SE/Ca-Verhältnisse im Jahr 2017 und 2018 vor allem in den Wintermonaten auftreten. PCP-Faktor 2 hätte infolge der meist geringen Tropfrate und den zahlreichen ausgebildeten strohhalmförmigen Stalaktiten damit einen starken Einfluss auf die SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser an TS 2. Dadurch, dass 2017 und 2018 die SE/Ca-Verhältnisse gerade ab der Mitte des Jahres ab den Sommerzeiträumen zunehmen und etwa mit Beginn des Winterzeitraums wieder abnehmen, könnte demnach auch an TS 2 eine erhöhte Silikatverwitterungsrate und ein erhöhter Eintrag an Mg- und Sr-Ionen in den Sommermonaten in einer zusätzlichen Erhöhung der SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser resultieren.

Der starke Abfall der Ca-, der moderate Abfall der Sr- und der starke Anstieg der Mg-Gehalte sowie der daraus resultierende scharfe Anstieg der Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse zeitgleich zu dem ersten Tropfratenanstieg im Zeitraum Gelb 1 in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.28 könnte auch an TS 2 auf einen temporären Einfluss einer zweiten Karstwasserquelle mit hydrochemisch abweichender Signatur und in diesem Fall vergleichsweise hohem Mg-Gehalt hindeuten, wobei eine stärker abweichende Hydrochemie auch hier gegen die geochemische Homogenität des Wirtsgesteins im Bereich der ZooH sprechen würde. Der starke Abfall der Ca- und der starke Anstieg der Mg-Konzentration zeitgleich zum Tropfratenanstieg mit einer anschließend raschen Wiederzu- (Ca) und Wiederabnahme (Mg) der Gehalte könnte aber auch ein Indiz dafür sein, dass hier durch infiltrierende Niederschläge zu Beginn gerade älteres Karstwasser, welches vor allem durch PCP an Mg angereichert und an Ca abgereichert wurde, bevorzugt an TS 2 ausfließen konnte. Im Gegensatz dazu deutet der nahezu parallele Abfall der Ca-, Mg- und Sr-Gehalte, welcher aufgrund der stärkeren Abnahme der Ca-Gehalte in einem deutlichen Peak in den SE/Ca-Verhältnissen resultiert und in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.28 parallel mit dem besonders prägnanten und kurzen Tropfratenpeak im Zeitraum Gelb 3 auftritt, auf einen Verdünnungseffekt hin: Demnach kommt es aufgrund des starken und direkten Einflusses infiltrierender Niederschläge zu einer direkten Vermischung des älteren, höher-mineralisierten mit dem insgesamt noch jüngeren, geringer-mineralisierten Karstwassers, weshalb sowohl die Ca- als auch die SE-Gehalte abnehmen (vgl. z.B. BALDINI ET AL., 2006; FAIRCHILD ET AL., 2006B; McDONALD ET AL., 2007). Das Auftreten eines solchen Verdünnungseffektes zeigt, dass wie vermutet auch eine kluftorientierte Karstwasserkomponente am Tropf- und wasserchemischen Verhalten von TS 2 beteiligt sein könnte.

Die relativ gleichmäßig abnehmenden Ca- und SE-Gehalte im Tropfwasser sowie der simultane Anstieg der Elementkonzentrationen bei einer zunehmenden Tropfrate an Tropfstelle 3 in Abbildung 4.21 deuten darauf hin, dass die Elementgehalte im Tropfwasser hier vor allem über eine variierende Wasserverfügbarkeit im Aquifer gesteuert werden und eine höhere Wasserverfügbarkeiten, meist angezeigt durch höhere Tropfraten, in einem stärkeren Lösungsverhalten und höheren Ca- und SE-Gehalten resultiert. Das ähnliche Verhalten der vier Elemente wird dabei durch die hohen Korrelationen zwischen Ca und Sr, Mg und Sr sowie Ba und Sr bestätigt. Dies zeigt erneut, dass Bationen nicht nur aus der Bodenzone, sondern vor allem auch aus dem karbonatischen Grundgestein stammen können. Der Verlauf der Tropfrate ist bei minimalen Tropfratenvariationen zwischen 0 und 1 Tr/5 dabei nur bedingt interpretierbar, stimmt insgesamt aber gut mit den Verläufen der Elementgehalte überein. Demnach wäre es denkbar, dass nach dem besonders infiltrationsreichen Winterhalbjahr 2017/2018 und einer gleichzeitigen Reaktivierung der Tropfstelle bei einer höheren Wasserverfügbarkeit auch eine höhere Lösungsrate geherrscht hat, weshalb die Elementgehalte kurz nach dem Winterhalbjahr 2017/2018 bzw. bei Sammelstart am höchsten ausfallen. Im Anschluss daran dürften die Lösungsraten und damit auch die Elementgehalte bei nun deutlich geringerer Infiltration und Wasserverfügbarkeit immer weiter zurückgegangen sein, wobei mit der höheren Infiltration im Winterzeitraum 2018/2019 wieder eine höhere Lösungsrate auftritt. Zusätzlich dazu könnte das im Aquifer noch vorhandene, ältere und höher-mineralisierte Karstwasser durch neueres geringer-mineralisiertes Karstwasser zunehmend verdünnt worden sein bzw. sich beide Karstwässer miteinander vermischen. Ein solcher Mischungs-/Verdünnungseffekt und das daraus resultierende ähnliche Verhalten der Ca-, Mg- und Sr- Gehalte wäre zusätzlich an der bereichsweisen vertikalen Anordnung der Datenpunkte bei dem Test auf PCP in Abbildung 4.34 ersichtlich (vgl. BALDINI ET AL., 2006).

Die Mg/Ca-Verhältnisse des Tropfwassers, welche in Abbildung 4.29 konstant unterhalb des Mg/Ca-Niveaus des Wirtsgesteins verlaufen, deuten darauf hin, dass die Lösung des Frankendolomits an TS 3 nicht kongruent abläuft. Im Gegensatz dazu liegen die Sr/Ca-Verhältnisse oberhalb des Sr/Ca-Niveaus des Wirtsgesteins. Diese Diskrepanz zwischen den SE/Ca-Verhältnissen des Tropfwassers und dem SE/Ca-Niveau des Frankendolomits kann vermutlich auf die stärker schwankenden Elementkonzentrationen in den Gesteinsproben in/oberhalb der KTH zurückgeführt werden, weshalb auch das Mg/Ca- und Sr/Ca-Niveau des Wirtsgesteins eine größere Schwankungsbreite aufweist. Eine genaue Festlegung des SE/Ca-Orientierungsniveaus im Bereich der KTH ist damit mit einem größeren Fehler behaftet. Weiterhin ist es möglich, dass aufgrund der größeren geochemischen Inhomogenität des Frankendolomits das Tropfwasser an TS 3 aus einem vergleichsweise calcitischeren Aquiferbereich stammt. Dies würde die im Vergleich zu TS 4 ähnlichen mittleren Ca-, aber geringeren mittleren Mg-

Gehalte und damit auch die geringeren Mg/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser im Vergleich zum Mg/Ca-Niveau des Frankendolomits erklären.

Erhöhte Tropfraten und Tropfratenanstiege gehen auch an Tropfstelle 4 mit einer Erhöhung der Ca-Konzentration einher (siehe Abbildung 4.23). Zusätzlich dazu zeigen die Ca-Gehalte über die Sommermonate höhere Werte an, was auf eine erhöhte Lösungsrate aufgrund von erhöhten Boden-CO₂-Gehalten hindeutet (vgl. z.B. BALDINI ET AL., 2006; FRISIA & BORSATO, 2010; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014; CASTEEL & BANNER, 2015; BORSATO ET AL., 2016). Auch die Verläufe der Mg- und Sr-Gehalte zeigen vereinzelt erhöhte Werte über die Sommerzeiträume an, was die erhöhte Lösungsrate teilweise bestätigen würde. Die optisch hohe Übereinstimmung der beiden SE-Verläufe wird durch die berechnete hohe Korrelation bestätigt. Die Tatsache, dass nur an TS 4 ein verstärkter Einfluss einer erhöhten Lösungsrate über die Sommermonate anhand von erhöhten Ca-Konzentrationen erkannt werden kann, ist vermutlich auf die über das Jahr meist gleichmäßige Tropf- und Lösungsrate sowie den dadurch weniger stark variierenden Elementgehalten zurückzuführen. Ein stärkerer Einfluss aus der Bodenzone infolge einer stärkeren Silikatverwitterung über die Sommerzeiträume kann hingegen nicht identifiziert werden, da die Ba-Gehalte keine auffälligen Variationen aufweisen. Da an TS 4 PCP ebenfalls auftreten muss, ein Auftreten von PCP-Faktor 1 aufgrund der gleichmäßigen Tropfrate jedoch nur einen kleinen Einfluss hätte, muss hier vor allem PCP-Faktor 2 für eine zusätzliche Modifizierung der Ca- und SE-Gehalte verantwortlich sein, was zu einer stärkeren Saisonalität der Ca-Gehalte führen und die fehlende hohe Korrelation zwischen den Verläufen der Ca- und SE-Gehalte erklären könnte.

Bezieht man die Mg/Ca-Verhältnisse an TS 4 in Abbildung 4.30 mit ein, dann ist zu erkennen, dass die Auflösung des Frankendolomits vor allem über die Sommerzeiträume nahezu kongruent ablaufen muss. Das Mg/Ca-Niveau des Wirtsgesteins stimmt damit an TS 4 im Vergleich zu TS 3 deutlich besser mit den Mg/Ca-Verhältnissen des Tropfwassers überein. Hingegen liegen auch an TS 4 die Sr/Ca-Verhältnisse des Tropfwassers fast vollständig über dem Orientierungswert, sodass auch hier von einem in Wirklichkeit höheren Sr/Ca-Niveau des Wirtsgesteins ausgegangen werden sollte. In den beiden Winterzeiträumen 2016/2017 und 2018/2019 sind deutlich höhere SE/Ca-Verhältnisse zu beobachten, welche mit dem Auftreten des zweiten PCP-Faktors begründet werden können. Aufgrund der überwiegend gleichmäßigen Tropfrate und des geringen Einflusses von PCP-Faktor 1 tritt der Einfluss des zweiten PCP-Faktors an TS 4 damit am deutlichsten auf. Hingegen können im Winterzeitraum 2017/2018 keine erhöhten SE/Ca-Verhältnisse und damit auch kein Einfluss von PCP beobachtet werden. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 3 zurückzuführen, durch die der Einfluss einer stärkeren CO₂-Entgasung infolge eines geringeren PCO₂ der Höhlenatmosphäre und damit der Einfluss von PCP am Stalaktiten abgeschwächt wurde.

An Tropfstelle 5 werden die Ca- und SE-Konzentrationen in Abbildung 4.25 aufgrund eines ähnlichen Verlaufs der Tropfrate hauptsächlich über eine variierende Wasserverfügbarkeit gesteuert, wobei die Korrelationen vor allem eine hohe Übereinstimmung zwischen der Tropfrate und den Verläufen der Mg- und Sr-Gehalte anzeigen. Eine höhere Wasserverfügbarkeit und höhere Tropfraten resultieren damit in höheren Ca-, Mg- und Sr-Gehalten. Die Mg/Ca-Verhältnisse in Abbildung 4.31 zeigen dabei fast über den gesamten Sammelzeitraum eine nahezu kongruente Lösung des Frankendolomits an. Hingegen tritt auch an TS 5 wieder der Fall auf, dass die Sr/Ca-Verhältnisse fast deckungsgleich zu den Mg/Ca-Verhältnissen verlaufen, die Sr/Ca-Verhältnisse aber deutlich über dem Orientierungsniveau des Frankendolomits liegen, weshalb auch hier das mittlere Sr/Ca-Verhältnis des Wirtsgesteins als nicht verlässlich beschrieben und etwas höher angesetzt werden müsste. Vor allem über die Wintermonate 2016/2017 und 2017/2018 werden zeitgleich zu erhöhten Tropfraten etwas höhere SE/Ca-Verhältnisse als das SE/Ca-Niveau des Wirtsgesteins registriert. Hier könnten die SE/Ca-Verhältnisse möglicherweise durch das Auftreten des zweiten PCP-Faktors zusätzlich erhöht worden sein. Zwar fielen die Tests auf PCP an TS 5 weitestgehend negativ aus, anhand des Tests nach SINCLAIR ET AL. (2012) kann ein Auftreten aber nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Während damit die Tropfwasserchemie an TS 3 und 5 fast ausschließlich über eine variierende Wasserverfügbarkeit gesteuert wird, werden die SE/Ca-Verhältnisse an TS 1, 2 und 4 vor allem über variierende PCP-Raten aufgrund von Faktor 1 und/oder 2 beeinflusst. Im Hinblick auf die beschriebenen erhöhten PCP-Raten an den Tropfstellen 1, 2 und 4 kann die Tatsache, dass die Mg/Ca-Verhältnisse im Gegensatz zu den Sr/Ca-Verhältnissen immer grundsätzlich stärker reagieren, mit den geringeren Variationen der Sr-Konzentration im Tropfwasser aufgrund des sehr viel größeren K_{SE} von Sr begründet werden (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; FAIRCHILD & BAKER, 2012; RIECHELMANN ET AL., 2020). Die Anreicherung der Sr-Ionen im Tropfwasser aufgrund von PCP wirkt sich folglich geringer auf die Tropfwasserchemie aus. Die deutlich höheren Mg-Gehalte im Tropfwasser an TS 1 und 2 im Vergleich zu den Tropfstellen 3 bis 5 können daher also vor mit dem starken Einfluss von PCP und der dadurch bedingten zusätzlichen Anreicherung von Mg-Ionen im Tropfwasser begründet werden. Dabei spielt im Hinblick auf das Auftreten von PCP an TS 1, 2 und 4 auch der Einsatz der TWS bei der kontinuierlichen Tropfwasserbeprobung eine entscheidende Rolle: Dadurch, dass das Tropfwasser vor dem eigentlichen Sammelprozess (ganzjährig) zuerst auf den Tropfratenlogger auftrifft, kann CO_2 nicht nur bei trockenen Bedingungen, langsameren Tropfraten und geringeren PCO_2 -Werten vermehrt im Aquifer und am Stalaktiten, sondern ganzjährig auch am TWS entgasen. Somit spiegelt auch die Bildung des frischen Calcit-Materials auf dem Tropfratenlogger (ganzjährig) eine vorzeitige Calcitpräzipitation wider. Folglich müsste durch die Verwendung des TWS und des Tropfratenloggers das Auftreten von PCP anthropogen verstärkt werden.

Dass dabei trotz der eindeutigen Identifikation von PCP an TS 1, 2 und 4 eine hohe negative Korrelation zwischen dem Mg/Ca-Verhältnis und der Tropfrate als dritte wichtige und oft genannte Bedingung für PCP an den drei Tropfstellen nicht berechnet werden kann (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; VERHEYDEN ET AL., 2008; RIECHELMANN ET AL., 2011; TREMAINE & FROELICH, 2013), ist mit zwei Argumenten zu begründen: Erstens zeigen die Ca- und SE-Gehalte an allen drei Tropfstellen aufgrund der genannten zusätzlichen Prozesse bereichsweise auch ähnliche Verhaltensweisen an, welche dem klassischen Ansatz des ersten PCP-Faktors widersprechen und folglich der beschriebenen negativen Korrelation entgegenwirken. Zweitens spielt an allen drei Tropfstellen und gerade an TS 4 auch der zweite PCP-Faktor eine wichtige Rolle, der jedoch nicht primär von der Tropfrate abhängig ist. Damit ist der besagte Zusammenhang zwischen den Mg/Ca-Verhältnissen und der Tropfrate an allen drei Tropfstellen zwar negativ, aufgrund der genannten Gründe jedoch insgesamt zu wenig deutlich ausgebildet. An den Tropfstellen 1 und 4 konnte mithilfe der genannten Korrelationen (siehe Abschnitt 4.3.4.7) bereits von MEYER (2014) und RIECHELMANN ET AL. (2014) ein Auftreten von PCP eindeutig nachgewiesen werden. Hingegen wurde die Wasserchemie an TS 5 auch bereits im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 vor allem über die verfügbare Wassermenge gesteuert.

An allen vier Tropfstellen ist HCO_3^- in Abbildung 4.16 das dominierende Anion im Tropfwasser, da es aufgrund der hohen Korrelation mit der elektrischen Leitfähigkeit für den Großteil der Lösungsfracht im Tropfwasser verantwortlich sein muss (vgl. z.B. SPÖTLE ET AL., 2005; RIECHELMANN, 2010). Die pH-Werte der Tropfwässer in Abbildung 4.15 liegen dabei mit einer Wertespanne zwischen 7,3 und 8,2 genau in dem von FORD & WILLIAMS (2007) genannten Wertebereichen, weshalb HCO_3^- die dominierende Karbonat-Spezies darstellt. Die beobachtete Reihenfolge der HCO_3^- -Gehalte mit den jeweils höchsten mittleren Werten an TS 1 und den geringsten mittleren Werten an TS 4 konnte bei Konzentrationen von $523 \pm 36,7$ mg/L ($n = 12$), $393 \pm 48,5$ mg/L ($n = 10$) und $322 \pm 46,4$ mg/L ($n = 13$) an TS 1, 5 und 4 bereits MEYER (2014) im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 feststellen. Weiterhin bestätigt die von MEYER (2014) durchgeführte Anionen-Analyse, dass die HCO_3^- -Gehalte die Konzentrationen aller weiteren untersuchten Anionen (F^- (Fluorid), Cl^- (Chlorid), Br^- (Bromid), NO_3^- (Nitrat), SO_4^{2-} (Sulfat)) deutlich übersteigen (vgl. z.B. McDONALD ET AL., 2007; RIECHELMANN ET AL., 2011).

Die höchsten HCO_3^- -Konzentrationen an TS 1 deuten darauf hin, dass genau wie für die Ca-Gehalte vor allem hohe verfügbare Wassermengen, hohe Tropfraten und damit hohe Lösungsraten entscheidend für hohe HCO_3^- -Gehalte im Tropfwasser sind (vgl. z.B. McDONALD ET AL., 2007; TREBLE ET AL., 2015; BORSATO ET AL., 2016; VIERS & OLIVA, 2017) und die Konzentrationen an TS 1 – adäquat zu den Ca-Gehalten – damit die Gehalte an TS 2, 4 und 5 deutlich übersteigen. Der Zusammenhang zwischen erhöhten Tropfraten und erhöhten HCO_3^- -Gehalten ist auch an der hohen Korrelation beider Messgrößen an TS 5 erkennbar, was gut mit dem optisch beobachteten und berechneten

Zusammenhang zwischen der Tropfrate und den Ca- und SE-Gehalten zusammenpasst. An TS 4 können die höheren Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der HCO_3^- -Konzentration in den Sommermonaten – adäquat zu den erhöhten Ca-Gehalten – vor allem mit einem Einfluss eines erhöhten Boden- CO_2 -Gehalts in Verbindung gebracht werden. Dieser Zusammenhang wird zusätzlich mit den hohen Korrelationen zwischen den elektrischen Leitfähigkeitswerten bzw. den HCO_3^- -Gehalten und der KTH-Oberflächentemperatur bestätigt. Diese Saisonalität kann sich durch das beobachtete Auftreten des zweiten PCP-Faktors an TS 4 verstärken, indem HCO_3^- -Ionen über die Wintermonate aufgrund einer vorzeitigen Calcitpräzipitation aus dem Tropfwasser entfernt werden (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; TREBLE ET AL., 2015). Ein saisonaler Verlauf der HCO_3^- -Konzentration an TS 4 wurde bereits im Zeitraum 2010-2013 von MEYER (2014) festgestellt.

Dieser beschriebene natürliche PCP-Effekt wird möglicherweise auch durch die Art der Tropfwasserprobenahme für die Bestimmung der Vor-Ort-Parameter anthropogen verstärkt: Während das Tropfwasser an TS 1 direkt aufgefangen wird, wird das Tropfwasser an TS 2, 4 und 5 nur indirekt über das am TWS angeschlossene Pathogefäß beprobt, was damit der Situation im Rahmen der zuvor beschriebenen kontinuierlichen Tropfwasserbeprobung gleichkommt: Aufgrund des Aufpralls des Tropfwassers auf den Tropfratenlogger kommt es zu einer zusätzlichen CO_2 -Entgasung, einer zusätzlichen Calcit-Präzipitation und folglich zu einer Verringerung der Anzahl der HCO_3^- -Ionen in der Lösung. Dies würde die Differenz zwischen dem HCO_3^- -Gehalt an TS 1 und den HCO_3^- -Konzentrationen an TS 2, 4 und 5 ganzjährig und gerade in den Wintermonaten zusätzlich vergrößern. Weiterhin wurde an TS 2, um den Sammelprozess etwas zu beschleunigen, das Pathogefäß zeitweise direkt unter die einzelnen Stalaktiten gehalten und damit das Tropfwasser bereits vor einem Aufprall auf den Tropfratenlogger beprobt. Damit könnten die vergleichsweise höheren HCO_3^- -Gehalte an TS 2 trotz der geringeren Tropfraten im Vergleich zu den HCO_3^- -Konzentrationen an TS 4 und 5 erklärt werden, da in diesen Zeiträumen keine HCO_3^- -Ionen anthropogen aus dem Tropfwasser entfernt wurden.

Bei einer bevorzugten Calcit-Präzipitation bzw. einem Auftreten von PCP in den Wintermonaten wie an TS 4 würde man aufgrund der stärkeren CO_2 -Entgasung auch eine saisonale Variation des pH-Wertes mit höheren Werten in den Wintermonaten und damit einen gegensätzlichen Verlauf zwischen der HCO_3^- -Konzentration (bzw. der elektrischen Leitfähigkeit) und dem pH-Wert erwarten (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; MATTEY ET AL., 2008; RIECHELMANN, 2010). Würde hingegen wie an TS 1 und 2 in den Sommermonaten eine erhöhte PCP-Rate auftreten, würden sich die pH-Werte eher in den Sommermonaten erhöhen (vgl. z.B. VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014). Zwar zeigt der pH-Wert an TS 4 den für eine erhöhte PCP-Rate im Winter beschriebenen Verlauf mit höheren Werten in den Wintermonaten an, die Differenzen zwischen dem Sommer- und Winterhalbjahr sind jedoch vergleichsweise gering und gerade bei pH-Wert-Messungen im Feld als nicht verlässlich zu bezeichnen.

Genauso verhält es sich mit den pH-Werten an TS 2 und 5. Während damit die pH-Werte an TS 2, 4 und 5 als weitestgehend konstant beschrieben werden können, schwanken die pH-Werte an TS 1 deutlich stärker. Auch diese sehr ähnlichen, nur wenig schwankenden pH-Werte an den Tropfstellen 2, 4 und 5, die mit 8-8,2 ganzjährig im oberen Bereich der in der Literatur angegebenen pH-Wertspannen für Karst- und Tropfwässer liegen, können dabei vermutlich ebenfalls mit der bereits beschriebenen unterschiedlichen Durchführung der Tropfwasserprobenahme im Rahmen der Bestimmung der Vor-Ort-Parameter begründet werden: Dadurch, dass die Tropfwässer vor der Beprobung ganzjährig zuerst auf den Tropfratenlogger aufprallen, würde hier (ganzjährig) eine hohe CO₂-Entgasung stattfinden, die den pH-Wert entsprechend erhöhen und damit mögliche natürliche pH-Wert-Veränderungen größtenteils überprägen würde. An TS 1 wäre dieser Vorgang deutlich reduziert und damit die natürlich induzierten pH-Wert-Veränderungen noch eindeutiger registrierbar.

Zwar weist der pH-Wert an TS 1 den bei einem Auftreten des ersten PCP-Faktors vermuteten höheren Wert über die Sommermonate auf, jedoch muss genau wie an TS 4 auch hier der zu geringe Unterschied als nicht verlässlich bewertet werden. Hingegen könnte gerade die hohe negative Korrelation zwischen dem pH-Wert und der Tropfrate bestätigen, dass der pH-Wert an TS 1 vor allem durch PCP-Faktor 1 beeinflusst wird: Damit wäre PCP-Faktor 1 bei erhöhten Tropfraten reduziert, was aufgrund der geringeren CO₂-Entgasung in geringeren pH-Werten resultiert. Der Zusammenhang zwischen einem geringen pH-Wert bei gleichzeitig erhöhter Infiltration bzw. Tropfrate könnte darüber hinaus durch den direkten Einfluss schnell infiltrierender Niederschlagswässer verstärkt werden: Dadurch, dass Niederschlagswasser einen vergleichsweise deutlich geringeren pH-Wert von ca. 5,5 besitzt (DWD.DE, 2021) und die Tropfrate an TS 1 häufig nahezu zeitgleich auf erhöhte Infiltrationsraten reagiert, würde auch gering-mineralisiertes, natürlich saures Niederschlagswasser (FAIRCHILD & TREBLE, 2009; VIERS & OLIVA, 2017), dessen pH-Wert über die Karbonatlösung noch nicht (ausreichend) gepuffert wurde (FRISIA & BORSATO, 2010), für eine (zusätzliche) Verringerung des pH-Wertes sorgen. Nach BÖGLI (1978) und LERMAN & MACKENZIE (2016) wäre HCO₃⁻ aber auch noch bei einem pH-Wert von 7,4 mit > 90 % Anteil bei Weitem die dominierende Spezies im Tropfwasser.

Bezüglich der berechneten Ionenbilanzen fällt auf, dass nahezu alle Wasserproben, für die die Ionenbilanzen an TS 1, 4 und 5 schlechter ausfallen als die festgelegte Fehlergrenze von ±20 %, zu Beginn des Monitoring-Zeitraums im Jahr 2016 entnommen wurden (siehe Abschnitt 4.3.4.10). Weiterhin weisen sämtliche Tropfwasserproben, für die eine zu hohe Ionenbilanz berechnet wurde, stark erhöhte Ca-Konzentrationen und alle Tropfwasserproben an TS 5, die eine zu geringe Ionenbilanz aufweisen, neben vergleichsweise geringen Ca- auch geringe Mg-Gehalte auf. Neben der HCO₃⁻-Konzentration ist die Ionenbilanz damit vor allem von den Ca- und Mg-Gehalten abhängig. Alle erhöhten Ca-Konzentrationen an TS 1, 4 und 5 befanden sich bei der graphischen Darstellung mittels

Box-Whisker-Plots (Origin Pro) außerhalb des dreifachen Quartilsabstandes und wurden demnach als extreme Ausreißer identifiziert (vgl. z.B. HANDL & KUHLENKASPER, 2018). Im Falle von TS 1 wurden sieben weitere erhöhte Ca-Gehalte ($> \approx 130$ mg/L) zu Beginn des Monitoring-Zeitraums ebenfalls als extreme Ausreißer erkannt, aufgrund der Ionenbilanzfehler von < 15 % die davon betroffenen Tropfwasserproben im Rahmen der wasserchemischen Analyse aber nicht eliminiert.

Die erhöhten Ca-Konzentrationen in den 14 Tropfwasserproben an TS 1, 4 und 5 sind vermutlich auf einen zu Beginn des Monitoring-Programms etwas abgeänderten Präparationsschritt bezüglich der im Labor durchgeführten Probenvorbereitung zurückzuführen: Demnach wurden die Pathogefäße aus der Höhle zu Beginn der Probenahme-Kampagne nach der Filterung im Labor nicht durch neue saubere Pathogefäße ausgetauscht, sondern lediglich mit bidestilliertem Wasser äußerlich und innerlich gereinigt. Da in den betroffenen Proben zusätzlich zu den erhöhten Ca-Gehalten bereichsweise auch erhöhte Sr- und Ba-Gehalte und/oder erhöhte/erniedrigte Mg-Konzentrationen registriert, aber auch zum Teil stark erhöhte Gehalte der SE der Gruppe 2 beobachtet werden, dürften bei diesem Präparationsschritt Calcit- und/oder Dolomit- und/oder Sedimentpartikel im Pathogefäß verblieben und im Rahmen der ICP-MS-Analyse mitgemessen worden sein. In Anbetracht dieses festgestellten Verunreinigungspotentials können die Ionenbilanzen insgesamt trotzdem als sehr gut beschrieben werden. Dabei verdeutlichen die zum Großteil negativen (korrigierten) Ionenbilanzen auch hier, dass HCO_3^- das mit Abstand häufigste Anion repräsentiert und die nahezu gesamte negative Hälfte der Ladungsbilanz abdeckt bzw. an TS 1, 2, 3 und 5 die negative Ladung allein mithilfe der HCO_3^- -Konzentration sogar überwiegt. Hätte man demnach alle Kationen der ICP-MS-Analyse im Rahmen der Bilanzierung miteinbezogen, hätte das zu noch geringeren Fehlern geführt.

Die berechneten durchgängigen $\text{SI}_{\text{Calcit}} > 0$ zeigen, dass das Tropfwasser an TS 1-5 zu jeder Zeit an Calcit übersättigt ist (siehe Abschnitt 4.3.6). Da Tropfwasser nach FAIRCHILD & BAKER (2012) eigentlich nur an Calcit gesättigt sein dürften, muss eine CO_2 -Entgasung bereits im Bereich der Fließwege oberhalb der Tropfstellen, am Stalaktiten (vgl. z.B. McDONALD ET AL., 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012) und ganz besonders infolge des Aufpralls der Tropfen auf den Tropfratenlogger stattgefunden haben. Da der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ stark von dem pH-Wert der Tropfwässer abhängt und geringere pH-Werte in geringeren Sättigungsindizes resultieren (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; TREBLE ET AL., 2015), treten an TS 1 aufgrund der stärksten pH-Wert-Variationen auch die stärksten Variationen des $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ auf. Durch den starken Einfluss des pH-Wertes ist der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 1 von variierenden Ca- und SE-Gehalten weitestgehend entkoppelt. Die deutlich reduzierten Sättigungsindizes der Wintermonate im Vergleich zu den Sommermonaten in Abbildung 4.45 resultieren an TS 1 demnach aus den erhöhten Tropfraten (sowie geringeren pH-Werten) im Winterzeitraum. Die neun von 12 ganzjährig vorgefundenen Calcitproben lassen eine ganzjährige hohe Präzipitation von Calcitmaterial an TS 1 vermutet.

Da im Gegensatz dazu der pH-Wert im Tropfwasser an TS 2, 4 und 5 weitestgehend konstant und auf hohem Niveau verläuft, wird der SI_{Calcit} an diesen drei Tropfstellen (und ebenso an TS 3) vor allem über die variierenden Ca- und SE-Konzentrationen gesteuert. An TS 2 ist der Sättigungsindex in Abbildung 4.46 vor allem von der Ca-Konzentration abhängig (vgl. z.B. TREBLE ET AL., 2015; BORSATO ET AL., 2016), wobei die ganzjährig hohen, saisonal-unabhängigen SI_{Calcit} -Werte eine ganzjährige Calcitausfällung vermuten lassen. Diese Vermutung wird durch die hohe Anzahl an frischen Calcitpräzipitaten bestätigt. An TS 3 wird der Sättigungsindex ebenfalls vor allem über die Ca-Gehalte gesteuert, wobei hier berücksichtigt werden muss, dass für die Berechnung die hydrochemischen Parameter und die Alkalinität des Tropfwassers an TS 4 verwendet wurde. Das Fehlen frischer Calcitpräzipitate zeigt, dass an TS 3 eine Ausfällung von Calcit ganzjährig nicht möglich zu sein scheint, obwohl der durchschnittliche SI_{Calcit} mit dem an TS 4 identisch und relativ konstant ist. Ein vermindertes Kristallwachstum aufgrund der Anwesenheit bestimmter SE der Gruppe 1 (Sr, Ba) oder 2 (Fe, Zn, P) kann aufgrund fehlender, auffällig hoher Gehalte weitestgehend ausgeschlossen werden, weshalb Huminsäuren oder weitere org. Verbindungen für ein gehemmtetes Wachstum verantwortlich sein könnten. Die äußerste verfärbte Wachstumszone von Stal-KTH-2 in Abbildung 3.24 würde eine Beteiligung org. Komponenten im Tropfwasser in jüngster Zeit anzeigen.

An TS 4 wird der Sättigungsindex ebenfalls über variierende Ca-Konzentrationen gesteuert. Die deutlich höheren SI_{Calcit} -Werte an TS 4 in den Sommermonaten in Abbildung 4.48 resultieren vor allem aus den höheren Ca- und HCO_3^- -Konzentrationen über den Sommerzeitraum (Abbildung 4.23). Außerdem kann diese Saisonalität durch eine erhöhte PCP-Rate infolge des zweiten PCP-Faktors verstärkt werden, indem das Tropfwasser im Winterzeitraum zusätzlich an Ca-Ionen (und HCO_3^- -Ionen) abgereichert wird (vgl. z.B. GENTY & DEFLANDRE, 1998; FAIRCHILD ET AL., 2000; SPÖTL ET AL., 2005). Demnach kann an TS 4 eine bevorzugte Calcitpräzipitation am Stalagmiten selbst vor allem in den Sommermonaten erwartet werden (vgl. z.B. BORSATO ET AL., 2016). Hingegen zeigt das Auftreten frischer Calcitpräzipitate, dass Calcit an TS 4 ganzjährig ausfallen kann, wobei mit nur drei von 12 möglichen Calcitpräzipitaten die Ausfällung auch an TS 4 stark reduziert ist. Dies ist wohl auf die insgesamt sehr geringen Elementgehalte im Tropfwasser an TS 4 zurückzuführen.

An TS 5 hängt der Sättigungsindex in Abbildung 4.49 fast zu gleichen Teilen von der Ca- und Mg-Konzentration ab. Der Zusammenhang höherer SI_{Calcit} bei höheren Tropfraten und höheren Mg-Gehalten wird durch den Verlauf der HCO_3^- -Konzentration verstärkt. Anhand der ähnlichen saisonal-unabhängigen SI_{Calcit} -Werte kann eine ganzjährige Calcit-Präzipitation erwartet werden. Da an TS 5 jedoch vier der fünf Calcitpräzipitate im Winterzeitraum auftreten, könnte hier zusätzlich der geringere PCO_2 der Höhlenatmosphäre über die Wintermonate eine Calcitausfällung begünstigen (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2000; SPÖTL ET AL., 2005). Diese Beobachtung würde jedoch nicht zu der Vermutung passen, dass das Tropfwasser an TS 5 über die Wintermonate möglicherweise auch durch PCP-Faktor

2 beeinflusst wird, damit das Tropfwasser über die Wintermonate an Ca- und HCO_3^- -Ionen abgereichert werden müsste und folglich Calcit weniger stark ausfallen dürfte. Jedoch zeigt auch hier die vergleichsweise geringe Anzahl frischer Calcitpräzipitate, dass die Ausfällungsrate bei geringeren Elementkonzentrationen im Tropfwasser, ähnlich wie an TS 4, reduziert ist. Dabei dürften gerade die geringeren HCO_3^- -Konzentrationen an TS 3-5 im Vergleich zu TS 1 und 2 ausschlaggebend für die geringere Calcit-Ausfällungsrate sein.

Nach den Untersuchungen von RIECHELMANN ET AL. (2014) fällt die Wachstumsrate an TS 1 mit 0,3 bis 329 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 mit Abstand am höchsten aus, was die größte Anzahl an frischen Calcitpräzipitaten im aktuellen Monitoring-Zeitraum bestätigt. Zwar wird die Wachstumsrate von Zoo-rez bzw. Zoo-rez-1 von RIECHELMANN ET AL. (2019A) und RIECHELMANN ET AL. (2020) nicht direkt angegeben, diese kann aber beispielsweise für Zoo-rez-1 bei einer Höhe von 3 cm und einem Wachstumszeitraum von 149 Jahren grob mit ca. 200 $\mu\text{m}/\text{a}$ berechnet werden. Bei dieser ähnlich hohen Wachstumsrate wie die von RIECHELMANN ET AL. (2014) berechneten Wachstumsrate kann somit auch bestätigt werden, dass sich der von RIECHELMANN ET AL. (2019A) und RIECHELMANN ET AL. (2020) untersuchte Stalagmit Zoo-rez höchstwahrscheinlich unterhalb von TS 1 gebildet haben muss und die Calcitpräzipitation an TS 1 – gerade im Vergleich zu den Tropfstellen in der KTH – damals wie heute am stärksten auftritt, auch wenn im Tropfwasser an TS 1 eindeutig PCP festgestellt wurde, das Auftreten von PCP für Zoo-rez-1 und -2 hingegen nicht nachgewiesen werden konnte. Da die Wachstumsrate an TS 4 mit 0,1-51 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ nochmals deutlich geringer ausfällt als die Wachstumsrate an TS 5 (0,3-144 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$), kann damit auch die nochmals geringere Anzahl an Calcitpräzipitaten an TS 4 begründet werden. Der Fakt, dass sich in der Vergangenheit sowohl unter TS 1 als auch unter TS 2 Speläotheme bilden konnten und an diesen beiden Tropfstellen über den Monitoring-Zeitraum die größte Menge an frisch präzipitiertem Calcitmaterial abgeschieden wurde, zeigt, dass sich Tropfsteine vor allem an saisonalen Tropfstellen mit zum Teil geringeren Schüttungen aber größeren saisonalen Variationen bilden (vgl. z.B. BALDINI ET AL., 2006; MATTEY ET AL., 2008; RIECHELMANN ET AL., 2011). Weiterhin werden dadurch die Aussagen von BAKER ET AL. (1997) und FAIRCHILD & BAKER (2012) bestätigt, dass Speläotheme vor allem bei höherer Durchflussrate und mittelstarker Variation entstehen und gerade Tropfstellen, die in Verbindung mit primärer und sekundärer Porosität stehen, für die Bildung von Stalagmiten verantwortlich sind. Da sich Tropfsteine aber auch unter langsamen Tropfstellen mit geringem Durchfluss und geringen Variationen bilden können (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2006B; CAMPBELL ET AL., 2017), scheint auch die Bildung von Stalagmit KTH-2 unterhalb von TS 3 keine Seltenheit zu sein.

Im Hinblick auf eine Freisetzung der SE der Gruppe 2 aus der Bodenzone und einen Transport über das Karstwasser hin zu den fünf Tropfstellen werden nach HARTLAND ET AL. (2012) gelöste Stoffe und kleineren Kolloide (< 100 nm) wahrscheinlich stärker durch Matrixdiffusion beeinflusst, dadurch eher

im Karstaquifer zurückgehalten und folglich größere Kolloide (> 100 nm) und Partikel schneller transportiert. Im Gegensatz dazu werden Partikel bei einem Transport jedoch häufig auch in Poren eingeschlossen, was einer größeren Transportstrecke entgegenwirkt (HARTLAND ET AL., 2012). Aus diesem Grund sind Tropfwässer (und Speläotheme) im Vergleich zu Karstwässern im Allgemeinen an Partikeln verarmt (FAIRCHILD & TREBLE, 2009). Gleichzeitig werden Kolloide beim Transport durch den Karstkörper schnell destabilisiert, wenn sie längere Zeit im Karstwasser mittransportiert werden oder vermehrt an festen Oberflächen adsorbieren (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Gelangen die org. und anorg. Bestandteile dennoch an TS 1-5, verbleiben nach einer $0,45 \mu\text{m}$ -Filterung der Wasserproben laut den Größenangaben und Beschreibungen von FAIRCHILD & TREBLE (2009) in Abbildung 2.4 lediglich sehr kleine Silikate und kleine organo-metallische Komplexe aus Huminstoffen und Metallionen in der Lösung. Im Gegensatz dazu können laut LEAD & WILKINSON (2006A) und Abbildung 2.3 theoretisch alle genannten Anteile in der Wasserprobe erwartet und registriert werden.

Die Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 (siehe Abschnitt 4.3.4) zeigen an den fünf Tropfstellen den erwarteten Verlauf mit einem mäßig schwankenden Grundniveau, welches bereichsweise durch gering bis extrem stark ausgebildete Peaks unterbrochen wird (vgl. z.B. BALDINI ET AL., 2012). Das Auftreten vereinzelt stark erhöhter SE-Konzentrationen ist an allen fünf Tropfstellen zusätzlich auch anhand der teilweise stark unterschiedlichen Mittel- und Medianwerte ersichtlich, weshalb die Medianwerte für einen direkten Vergleich in diesem Fall robuster erscheinen. Weiterhin zeigen auch die zum Teil starken Unterschiede zwischen dem r_p und r_{sp} das Auftreten von Ausreißerwerten an. Während also die fünf Tropfstellen für die jeweiligen SE untereinander stärker variierende Mittelwerte aufweisen, können die Medianwerte als vergleichsweise ähnlich beschrieben werden, was mit den insgesamt ebenfalls recht ähnlichen SE-Gehalten der Bodenproben zusammenpasst. Folglich ist anhand der Medianwerte kein auffälliger Trend hin zu insgesamt deutlich höheren SE-Konzentrationen im Tropfwasser in der ZooH oder KTH erkennbar. Hingegen tritt in Bezug auf die SE-Konzentrationen selbst eine eindeutige Reihenfolge auf, nach der das Auftreten der SE der Gruppe 2 an fast allen Tropfstellen als $P > Zn > Al > Fe > Na > K$ beschrieben werden kann. Ein vermuteter direkte Zusammenhang zwischen erhöhten Tropfraten und erhöhten Gehalten der SE der Gruppe 2 (vgl. z.B. SCHIMPF ET AL., 2011; HARTLAND ET AL., 2012; NAGRA ET AL., 2017) kann an keiner der fünf Tropfstellen beobachtet werden. Dass erhöhte Konzentrationen der SE der Gruppe 2 jedoch auch ohne erhöhte Infiltrations- oder Tropfraten im Tropfwasser bzw. schlussendlich im Stalagmiten auftreten können, konnte ebenfalls bereits von BORSATO ET AL. (2007) oder BALDINI ET AL. (2012) gezeigt werden.

An Tropfstelle 1 können die etwa ab dem Sommerzeitraum 2018 durchgängig etwas höheren Na- und K-Konzentrationen in Abbildung 4.18 möglicherweise ebenfalls auf eine erhöhte Silikatverwitterung in der Bodenzone aufgrund höherer Temperaturen im Jahr 2018 zurückgeführt werden, was demnach vor allem die Auflösung von Feldspäten betreffen würde. Genauso wären die Ionen auch über den

Ionenaustausch an freien Tonmineralplätzen mobilisierbar. Die gemeinsame Freisetzung und der gemeinsame Transport der SE in gelöster Form kann mithilfe der extrem hohen Korrelationen zwischen den Na- und K- sowie Na- und Sr-Gehalten untermauert werden. Erhöhte Gehalte bestimmter Elemente infolge einer erhöhten Silikatverwitterungsrate im Tropfwasser an TS 1 würden außerdem gut zu den von RIECHELMANN ET AL. (2020) gemachten Beobachtungen in Zoo-rez-1 und -2 passen. Das gemeinsame Auftreten der SE kann nach den Vorgaben von LEAD & WILKINSON (2006A) aber genauso auch einen Partikeltransport von kleinen Silikaten (vor allem in Form von Feldspäten) und/oder Tonmineralen anzeigen. Für einen solchen ungleichmäßigeren partikulären Transport würden die vereinzelt gemeinsamen Konzentrationspeaks, welche teilweise zeitgleich zu erhöhten Tropfraten auftreten, sprechen. Die hohe Korrelation zwischen den Al- und Fe-Gehalten würde ein Auftreten von Tonmineralen im Tropfwasser untermauern. Die Ca- und Mg-Gehalte werden dagegen vor allem über die zuvor beschriebenen Karbonatlösungsprozesse gesteuert und der (punktuelle) Einfluss der Bodenzone für diese beiden SE damit weitestgehend überprägt. Die Ausnahme stellt der Konzentrationspeak im September 2016 dar, welcher in allen Konzentrationsverläufen der SE der Gruppe 1 und 2 zu sehen ist. Dabei deuten die stark negativen Mg-Gehalte einen Einfluss möglicher (Mg-armer) Bodenbestandteile an.

Da Al und Fe im Jahr 2016 insgesamt deutlich stärker vertreten sind als in dem restlichen Monitoring-Zeitraum, gleichzeitig aber die Na- und K-Gehalte in 2016 keine stärker erhöhten Werte aufweisen, könnten die korrelierenden Al- und Fe-Gehalte auch auf ein Auftreten von Kolloiden oder organometallischen Komplexen hindeuten. Das erhöhte Vorkommen dieser Kolloide bzw. organometallischen Komplexe und die damit einhergehenden erhöhten Konzentrationen der beiden SE im Jahr 2016 sind dabei möglicherweise auch auf die bereits beschriebene, etwas abgeänderte Probenvorbereitung zurückzuführen, sodass in diesem Zeitraum vor allem solche Bestandteile bei der Probenvorbereitung im Probenahmegefäß verblieben sind. Unterstützt werden kann ein Auftreten von Kolloiden dadurch, dass auch P in diesem Zeitraum erhöhte Konzentrationen anzeigt. Einerseits wird dadurch ein erhöhter Einfluss org. Verbindungen und das Auftreten von P in gelöster Form verdeutlicht, andererseits könnte P zusätzlich auch über die Anlagerung an die Kolloide an die Tropfstelle transportiert worden sein. Da bei einem P-Transport in gelöstem Zustand die Art der Probenvorbereitung weniger eine Rolle spielt und P somit auch in den Jahren 2017-2019 vermehrt im Tropfwasser auftreten sollte, kann hier ein dominierender kolloidaler P-Transport vermutet werden. Auf einen kolloidalen P-Transport können ebenfalls die bereichsweise ähnlich erhöhten P- und Zn-Gehalte hindeuten, da Zn ebenfalls bevorzugt über Kolloide transportiert werden kann (vgl. z.B. BORSATO ET AL., 2007). Anzeichen auf einen gemeinsamen kolloidalen Transport von Al, Fe und P (vgl. z.B. NAGRA ET AL., 2017), P und Zn (vgl. z.B. BORSATO ET AL., 2007; BALDINI ET AL., 2012) oder Zn und Fe (HARTLAND ET AL., 2012) konnte bereits mehrfach im Tropfwasser oder in Form von

Spurenelementmuster in Speläothemen nachgewiesen werden. Genauso könnten aber auch alle SE in Form von Tonmineralen transportiert werden. Ein gemeinsames Auftreten der SE P und Al infolge der Anwesenheit von Kolloiden würde auch das von RIECHELMANN ET AL. (2020) beobachtete ähnliche Verhalten beider SE der Gruppe 2 in Zoo-rez-1 und -2 bestätigen.

Die erhöhten P-Konzentrationen im Anschluss an das Jahr 2016, welche im Jahr 2017 bzw. im Winterhalbjahr 2017/2018 und im Winterhalbjahr 2018/2019 größtenteils zeitgleich zu den Zeiträumen erhöhter Tropfraten und/oder vor allem zum Jahresende ab dem Übergang Sommer/Herbst auftreten, deuten auf ein Absterben der Vegetation, den Transport von P in gelöster Form sowie die bevorzugte Bildung von Kolloiden und die Adsorption von P hin (vgl. z.B. BAKER ET AL., 1997; FAIRCHILD ET AL., 2001; HUANG ET AL., 2001; TREBLE ET AL., 2003; BORSATO ET AL., 2007; BALDINI ET AL., 2012). Dabei wurde der verstärkte kolloidale Transport von P und den weiteren genannten SE meist auch mit einer höheren Tropfrate in Verbindung gebracht und erhöhte Konzentrationen kolloidal transportierter SE im Tropfwasser und im Speläothem vor allem mit erhöhten Infiltrationsereignissen im Herbst begründet. Diese Vermutung kann durch das beschriebene Auftreten erhöhter P-Konzentrationen an TS 1 bestätigt werden, wobei infolge der verzögerten Reaktion der Tropfrate auf infiltrierende Niederschläge in den Jahren 2017 (bzw. 2016) und 2019 (bzw. 2018) erhöhte P-Konzentrationen nicht wie in der Literatur beschrieben im Herbst, sondern erst im Frühling auftreten. Damit wird die Aussage bestätigt, dass die P-Konzentration im Tropfwasser ein Proxy für paläohydrologische Bedingungen und – aufgrund der Aufnahme von Orthophosphat als Pflanzen-Nährstoff – der P-Gehalt ein wichtiges Paläotemperatur-Proxy darstellen könnte (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2001; TREBLE ET AL., 2003).

Das bevorzugte Auftreten von Kolloiden zeitgleich zu erhöhten Tropfraten kann dabei auch anhand der erhöhten Zn-Konzentration vor allem im Zeitraum Gelb 3 in Abbildung 4.18 beobachtet werden. Genauso treten erhöhte P-Konzentrationen zu Beginn und in den Winterzeiträumen jedoch auch zeitgleich zu geringen Tropfraten auf, was gerade im Jahr 2016 am Übergang Sommer/Herbst gut zu beobachten ist. Weiterhin werden erhöhte Zn-Gehalte vor allem im Winterhalbjahr 2016/2017 auch zeitgleich zu geringen Tropfraten registriert. Demnach wird eine erhöhte P- oder Zn-Konzentration und das Auftreten von Kolloiden im Tropfwasser bereichsweise weniger durch höhere Infiltrationsraten, sondern vielmehr durch (mikrobielle und biologische) Bodenprozessen und die Bildung der Kolloide (als Transportmittel) gesteuert (vgl. BALDINI ET AL., 2012), was auch die fehlenden hohen Korrelationen zwischen den Gehalten der kolloidal transportierten SE und der Tropfrate erklären würde. Erhöhte P-Gehalte an TS 1 treten damit vor allem ab dem Übergang Sommer/Herbst auf und werden bevorzugt zeitgleich zu erhöhten Tropfraten im Tropfwasser registriert.

Auch an Tropfstelle 2 deuten die etwas höheren Na- und K-Gehalte in Abbildung 4.20 etwa ab dem Sommerzeitraum 2018 auf eine möglicherweise erhöhte Silikat- bzw. Feldspatverwitterungsrate hin. Neben der (weitestgehend gleichmäßigen) Freisetzung der SE in gelöster Form kann auch an TS 2 ein mögliches temporäres Auftreten von Silikaten und/oder Tonmineralen – vereinzelt zeitgleich zu erhöhten Tropfraten – im Tropfwasser in Form von stärkeren Konzentrationspeaks optisch erkannt werden. Erhöhte P-Gehalte treten vor allem im Frühling und zeitgleich zu den ersten starken Tropfratenanstiegen auf, was auch hier auf eine bevorzugte Freisetzung von P im Herbst und eine erhöhte zeitversetzte Mobilisierung mit den ersten erhöhten Infiltrationsraten hindeutet. Damit kann P auch an TS 2 als Paläohydrologie- und Paläotemperatur-Proxy verwendet werden. Die (stark) erhöhten Gehalte aller SE zeitgleich zu den kurzzeitig erhöhten Tropfraten im Zeitraum Gelb 3 in Abbildung 4.20 deuten hier auf einen starken Einfluss der Bodenzone und hohe Infiltrationsraten hin. Dies passt gut mit dem zu diesem Zeitpunkt deutlich registrierten Verdünnungseffekt bezüglich der SE der Gruppe 1 in Abbildung 4.19 zusammen: Demnach konnten mit dem schnell infiltrierenden, geringer mineralisierten Niederschlagswasser auch (gelöste, kolloidale oder partikuläre) Bodenbestandteile zügig an die Tropfstelle herantransportiert werden.

Die hohe Korrelation zwischen den Na- und Mg-Gehalten im Tropfwasser an Tropfstelle 3 (siehe Abbildung 4.22) deuten auf eine gemeinsame Freisetzung der Ionen in gelöster Form infolge einer Feldspat-Verwitterung in der Bodenzone hin. Zusätzlich dazu kann ein mögliches Auftreten von Feldspatpartikeln und/oder Tonmineralen in den Tropfwasserproben anhand von ähnlichen Peaks der SE Mg, Sr, Ba, Na, K, Al und Fe und damit vor allem auch ein partikulärer Transport dieser SE vermutet werden. Vor allem die erhöhten Na-, K- und Al-Gehalte zeitgleich zu den Zeiträumen erhöhter Tropfraten Gelb 1 und 2 in Abbildung 4.22 lassen dabei ebenfalls einen erhöhten kolloidalen und/oder partikulären Transport aufgrund erhöhter Wasserverfügbarkeiten vermuten.

Ein leichter Anstieg der Na- und K-Konzentrationen in Abbildung 4.24 etwa ab dem Jahr 2018 könnte auch im Tropfwasser an Tropfstelle 4 eine etwas höhere Silikatverwitterung andeuten, was die hohe Korrelation zwischen der Na- und K-Konzentration bestätigen würde. Auch an TS 4 zeigen die deutlich höheren Konzentrationen von Al und Fe im Jahr 2016, dass aufgrund der abweichenden Probenvorbereitung gerade diese beiden SE wieder in Form von Kolloiden oder organo-metallischen Komplexen in den Tropfwasserproben verblieben sein könnten. Die Tatsache, dass Kolloide und/oder organo-metallische Komplexe vor allem am Übergang Sommer/Herbst gebildet werden und nach BALDINI ET AL. (2012) erst ab diesem Zeitpunkt – unabhängig von der Tropfrate – als Transportmedium zur Verfügung stehen, wird auch durch die besonders hohen Al- und Fe-Konzentrationen im September/Oktober 2016 und die vergleichsweise höheren Konzentrationen jeweils in den Winterzeiträumen 2017/2018 und 2018/2019 verdeutlicht. Der vermehrte Einfluss org. Bestandteile kann zusätzlich dazu auch anhand der vor allem ab September/Oktober und über die Winterzeiträume

vereinzelt zeitgleich zu erhöhten Tropfraten auftretenden erhöhten P-Gehalten im Tropfwasser an TS 4 untermauert werden.

An Tropfstelle 5 (siehe Abbildung 4.26) deutet die hohe Korrelation zwischen den Al- und Fe-Gehalten auf das Vorhandensein von Tonmineralen und/oder Kolloiden und/oder organo-metallischen Komplexen im Tropfwasser hin. Die Beteiligung von Tonmineralen mit daran angelagerten Zn-Ionen könnte durch die ebenfalls hohe Korrelation zwischen der K- und Zn-Konzentration bestätigt werden. Die erhöhten Gehalte von Al, Fe, Zn und P vor allem in den Wintermonaten zeigen auch in Abbildung 4.26 einen erhöhten Einfluss von Kolloiden bzw. organo-metallischen Komplexen gerade im Winterzeitraum an. Sollte oberhalb von TS 5 außerdem tatsächlich ein Reservoir mit begrenztem Volumen ausgebildet sein, könnten die stark erhöhten Konzentrationen aller SE der Gruppe 2, welche zeitgleich zum Trockenfallen der Tropfstelle im Sommer 2018 auftreten und mit denen zusätzlich dazu auch erhöhte Ca-, Mg-, Sr- und Ba-Gehalte einhergehen, darauf hindeuten, dass mit dem letzten Sickerwasservolumen neben stärker mineralisiertem Karstwasser auch mögliche Kolloide, Feldspatpartikel und/oder Tonminerale aus dem Karstwasserspeicher heraustransportiert wurden.

4.4.4 Inputsignale der $\delta^{18}\text{O}$ -, δD - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope, die Signalübertragung zur Tropfstelle und die Speicherung der Klimainformationen im Calcitmaterial

Die am Niederschlagssammler registrierten $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte des Niederschlags zeigen in Abbildung 4.40 aufgrund des Temperatureffekts bei einer maximalen Wertespanne von 11,9 ‰ in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten den für die mittleren Breiten typischen saisonalen Verlauf mit schwereren Werten in den Sommer- und leichteren Werten in den Wintermonaten (vgl. z.B. FULLER ET AL., 2008; GENTY ET AL., 2014; MORENO ET AL., 2014). Der durchschnittliche $\delta^{18}\text{O}$ -Wert liegt dabei genau in der Mitte des von MOOK (2006) genannten Wertebereichs für das Inputsignal des Niederschlags und stimmt sehr gut mit dem an der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern registrierten mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-9,22 \pm 2,87$ ‰ überein. Die stark ausgeprägte Saisonalität gegen Ende des Monitoring-Zeitraums durch den besonders deutlichen Abfall der Isotopiewerte in den Winterzeiträumen 2017/2018 und 2018/2019 kann dabei höchstwahrscheinlich auf das Auftreten von Schneefall auch im Untersuchungsgebiet und die daraus resultierende besonders leichte Isotopie des Niederschlags zurückgeführt werden (vgl. z.B. ROZANSKI ET AL., 1993; DARLING, 2004; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014). Dass vor allem die Niederschlagsform und weniger die dabei vorherrschende geringere Temperatur für den starken Abfall der stabilen Wasserisotopie hin zu leichteren Werten verantwortlich gewesen sein muss, zeigt die Tatsache, dass über die Wintermonate 2016/2017 bei den geringsten Temperaturen aller drei Winterzeiträume ohne Schneefall deutlich schwerere Wasserisotope registriert werden. Weiterhin wird die Saisonalität im beschriebenen Zeitraum aufgrund der besonders hohen Temperaturen und isotopisch schweren stabilen Wasserisotope im Sommer 2018 verstärkt. Der Unterschied von ca. 3 ‰

zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen des Winters und Sommers stimmt gut mit Beobachtungen weiterer Monitoring-Studien in Europa überein (vgl. z.B. VAN RAMPELBERGH ET AL., 2014; GENTY ET AL., 2014).

Der Einfluss des Temperatureffekts auf die stabile Wasserisotopie wird sowohl für das Untersuchungsgebiet (Niederschlagssammler) als auch für Franken (GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern) mithilfe der guten Korrelationen zwischen der Temperatur und den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werten verdeutlicht. Vergleichbare Korrelationen zwischen den Temperatur- und $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerten konnten mit r_p 's von 0,34 ($p < 0,05$, $n = 36$, $r_{sp} = 0,38$) und 0,71 ($p < 0,001$, $n = 31$, $r_{sp} = 0,58$) zusätzlich auch an den beiden weiteren GNIP-Station Würzburg und Hof-Hohensaas (NUCLEUS.IAEA.ORG, 2021) in direkter Nähe zum Untersuchungsgebiet berechnet werden. RIECHELMANN (2010) und GENTY ET AL. (2014) konnten für Niederschlagsproben im Bereich der Bunkerhöhle und für drei Messstationen in Frankreich ebenfalls hohe Korrelationen zwischen den Temperatur- und Isotopiewerten feststellen. Die mithilfe der entnommenen Niederschlagsproben berechnete Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte beläuft sich im Untersuchungsgebiet auf $0,22 \pm 0,03 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ und liegt damit im unteren Bereich der in der Literatur genannten Wertespanne (siehe Abschnitt 2.3.2.1). Die mithilfe der GNIP-Daten des GeoZentrums Nordbayern berechnete Temperaturabhängigkeit liegt mit $0,27 \pm 0,05 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ in einem ähnlichen Wertebereich. WACKERBARTH ET AL. (2010) konnten anhand der von RIECHELMANN (2010) erhobenen $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagsdaten für die Bunkerhöhle eine ähnliche Temperaturabhängigkeit von $0,18 \pm 0,04 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ und für die benachbarte GNIP-Station ebenfalls vergleichbare Werte zwischen $0,16 \pm 0,02$ und $0,27 \pm 0,02 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ berechnen. GENTY ET AL. (2014) resümierten $\delta^{18}\text{O}$ -Temperatur-Zusammenhänge zwischen $0,14$ und $0,18 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$. Genau wie von RIECHELMANN (2010) bereits für die Niederschläge im Bereich der Bunkerhöhle gezeigt, konnte auch anhand der Niederschlagsproben im Projektgebiet keine Abhängigkeit zwischen der Niederschlagsmenge und den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werten festgestellt werden, wobei nach MOOK (2006) der Mengeneffekt unter bestimmten Umständen durchaus auch in Europa auftreten könnte.

Die berechnete extrem hohe Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werten, welche im Vergleich zu weiteren Monitoring-Studien (vgl. z.B. FULLER ET AL., 2008; RIECHELMANN, 2010) nochmals höher ausfällt, bestätigt den beschriebenen hohen Zusammenhang zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und δD im Niederschlag und folglich auch die hohe Robustheit der in Abbildung 4.41 gezeigten LMWL. Die aus den Niederschlagsproben konstruierte LMWL stimmt dabei innerhalb der Fehlergrenzen genau mit der von DANSGAARD (1964) ermittelten GMWL in Abschnitt 2.3.2.2 überein. Weiterhin passt die LMWL auch sehr gut zu der LMWL der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern, welche jedoch – und damit auch im Vergleich zur GMWL – geringere Werte für die Steigung s und den d -Überschuss aufweist (siehe Tabelle 4.41). Diese geringeren Werte sind mit der um 183 m geringeren Höhenlage der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern zu begründen, aufgrund derer höhere Temperaturen auftreten, Evaporationsprozesse stärker stattfinden und dadurch die Werte für die Steigung s und den d -

Überschuss verringert werden. Die am Niederschlagssammler erhobenen Isotopiewerte spiegeln damit die Isotopie des globalen meteorischen Wassers deutlich besser wider, obwohl auch hier aufgrund von etwas geringeren Werten für s und den d -Überschuss minimale Evaporationsprozesse vermutet werden können.

Ein Einfluss evaporativer Prozesse kann auch anhand der saisonalen Trends der beiden LMWL's der Sommer- und Wintermonate identifiziert und die geringeren Werte für die Steigung s und den d -Überschuss im Sommerzeitraum mit höheren Temperaturen und höherer Evaporation begründet werden. Der höhere d -Überschuss in den Wintermonaten resultiert demnach aus einer Kombination aus geringeren rel. Feuchtigkeiten und der bei der Schnee- und Eiseisbildung noch zusätzlich auftretenden kinetischen Fraktionierung, während die geringeren d -Überschüsse in den Sommermonaten zusätzlich durch Verdunstungsvorgänge unterhalb der Wolkenbasis verstärkt werden (vgl. z.B. ROZANSKI ET AL., 1993). Die in Tabelle 4.42 berechneten reinen d -Überschüsse bestätigen die geringeren Werte an der GNIP-Station sowie die geringeren Werte im Sommerzeitraum auf Höhe der ZooH. Die Wertespanne liegt dabei in einem ähnlichen Wertebereich wie die von RIECHELMANN (2010) berechnete Wertespanne von 5,1 bis 16,0 für die Niederschlagsproben im Bereich der Bunkerhöhle. Im Hinblick auf die in Abschnitt 4.4.2 diskutierten, möglicherweise aufgetretenen Evaporationsprozesse in den Bauteilen des Niederschlagssammlers aufgrund der hohen Temperaturen im Jahr 2018, liegt der mittlere d -Überschuss im Sommerhalbjahr 2018 mit $8,22 \pm 2,82$ ($n = 17$) deutlich unter dem berechneten Mittel des gesamten Sommersignals, was auf erhöhte Evaporationsraten hindeutet. Ob diese geringeren d -Überschüsse nun aber auf besonders stark ausgeprägte natürliche Evaporationsprozesse oder auf zusätzliche Verdunstungsprozesse in den Bauteilen des Niederschlagssammlers zurückzuführen sind, kann nicht genau gesagt werden. Zumindest sind zusätzliche Evaporationsprozesse nicht direkt auszuschließen, weshalb die geringeren registrierten Niederschlagsmengen am NS-Sammler im Jahr 2018 durchaus mit einer erhöhten Verdunstungsrate begründet werden könnten.

Im Hinblick auf die effektiven Infiltrationsraten entspricht die in den Karstkörper infiltrierende Niederschlagsmenge einem Anteil von ca. 60 %, sodass ca. 40 % der Regenmengen durch Evaporation, Transpiration oder Oberflächenabfluss verloren gehen müssen. Dieser Wert passt sehr gut mit der von RIECHELMANN ET AL. (2011) berechneten effektiven Infiltration im Bereich der Bunkerhöhle von 60-65 % zusammen. Da im Winterzeitraum ca. 90 % des gefallenen Niederschlages auch in den Karstaquifer infiltrieren können, muss der berechnete Verlust an Niederschlagswasser bei einer effektiven Infiltrationshöhe von nur rund 27 % vor allem über die Sommermonate auftreten. Während damit im Winterzeitraum aufgrund von „Niederschlagshöhe \approx Infiltrationshöhe“ die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte der niederschlags- und infiltrationsgewichteten Mittel in Tabelle 4.43 nahezu identisch sind, fällt das infiltrationsgewichtete Mittel über den Sommerzeitraum aufgrund von „Niederschlagshöhe \gg Infiltrationshöhe“ im Vergleich zum niederschlagsgewichteten Mittel deutlich leichter aus. Infolge

dieses sehr viel geringeren Einflusses des schwereren Sommerniederschlags wird dementsprechend auch das für den gesamten Monitoring-Zeitraum berechnete infiltrationsgewichtete Mittel im Vergleich zum niederschlagsgewichteten Mittel deutlich in Richtung leichterer $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte verschoben (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2006B; WACKERBARTH ET AL., 2010).

Die meist sehr guten Korrelationen zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werten im Tropfwasser an den fünf Tropfstellen bestätigen auch nach der Durchquerung des Karstkörpers mit variablen Aufenthaltszeiten der Karstwässer den hohen Zusammenhang zwischen den beiden stabilen Wasserisotopen. Das $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Niederschlags wird an den fünf Tropfstellen bei maximalen Wertespannen zwischen 0,71 (TS 3) und 2,66 ‰ (TS 2) wie erwartet deutlich abgedämpft. Die prozentuale Abschwächung im Vergleich zum $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal liegt dabei zwischen ca. 78 (TS 2) und rund 94 % (TS 3). Würde man die beiden Datenpunkte, welche an TS 1 und TS 2 in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43 deutlich schwerere Isotopien anzeigen, als extreme Ausreißerwerte identifiziert werden und in Abbildung 4.44 deutlich von der LMWL abweichen, nicht in die Analyse miteinbeziehen, läge der Wertebereich zwischen 0,71 (TS 3) und 1,24 ‰ (TS 5), bei prozentualen Abschwächungen zwischen ca. 90 (TS 3) und 94 % (TS 5). Eine solch geringe Schwankung der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte im Tropfwasser konnte bereits mithilfe von vergangenen Monitoring-Studien (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; FULLER ET AL., 2008; VERHEYDEN ET AL., 2008; RIECHELMANN ET AL., 2011; GENTY ET AL., 2014) gezeigt werden. Die ermittelten maximalen Variationen von $\Delta \delta^{18}\text{O} = 0,36\text{-}1,19$ (FULLER ET AL., 2008), $\Delta \delta^{18}\text{O} = 1,25$ (VERHEYDEN ET AL., 2008) oder $\Delta \delta^{18}\text{O} = 0,25\text{-}1,35$ ‰ (GENTY ET AL., 2014) stimmen dabei in etwa mit den hier beobachteten Wertebereichen überein. Die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Mittelwerte an TS 1 und 2 sind (nahezu) identisch und fallen im Vergleich zu den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Mittelwerten an den Tropfstellen 3-5 etwas geringer aus. Dennoch kann die stabile Wasserisotopie an den Tropfstellen bei einer maximalen Differenz zwischen den fünf $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerten von 0,41 ‰ über eine Dauer von > 3 Jahren als sehr ähnlich beschrieben werden. Ohne die beiden Ausreißerwerte an TS 1 und 2 liegen die Mittelwerte bei $-9,13 \pm 0,18$ (TS 1) und $-9,15 \pm 0,15$ ‰ (TS 2), was in einer maximalen Differenz von 0,40 ‰ resultiert. Eine identische Ähnlichkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte mehrerer Tropfstellen über eine Dauer von 3 Jahren wurde beispielsweise auch von VERHEYDEN ET AL. (2008) festgestellt.

Auch trotz dieser beschriebenen Konstanz der stabilen Wasserisotope ist anhand der etwas leichteren $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Mittelwerte in den Sommerzeiträumen an TS 1-5 in Tabelle 4.45 auch im Tropfwasser eine geringfügig ausgebildete Saisonalität zu erkennen. Diese Saisonalität zwischen dem Winter- und Sommersignal wird an TS 1 ($-9,09 \pm 0,18 / -9,18 \pm 0,17$) und TS 2 ($-9,09 \pm 0,16 / -9,21 \pm 0,09$) auch nach der Eliminierung der beiden Ausreißerwerte beibehalten. Das isotopisch schwerere $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Inputsignal des Sommerniederschlags müsste also etwa 6 Monate benötigen, um an den Tropfstellen registriert zu werden. Damit reagieren die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte im Tropfwasser im Vergleich zu den Ca- und SE-Konzentrationen deutlich weniger stark auf eine erhöhte Infiltration und/oder einen Anstieg

der Tropfrate. Dies deutet gleichzeitig darauf hin, dass an TS 1 in Bezug auf die stabilen Wasserisotope vor allem die langsamere matrixorientierte Fließkomponente für die Variationen verantwortlich sein muss. Eine solche entgegengesetzte Saisonalität der stabilen Wasserisotope (vgl. z.B. VERHEYDEN ET AL., 2008; RIECHELMANN, 2010) bzw. ein zeitlicher Verzug des $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Inputsignals des Sommerzeitraums von 2-3 Monaten (MORENO ET AL., 2014) im Tropfwasser konnte ebenfalls bereits mithilfe vergangener Monitoring-Studien gezeigt werden. Eine Korrelation der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte mit der Tropfrate wurde an keiner der fünf Tropfstellen identifiziert, weshalb in Kombination mit der verhältnismäßigen Konstanz der stabilen Wasserisotope im Tropfwasser auch auf die Berechnung tropfratengewichteter Mittel verzichtet wurde (vgl. z.B. GENTY ET AL., 2014).

Die Positionen der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Einzeldatenpunkte und der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Mittelwert-Datenpunkte der Tropfwasserproben an den fünf Tropfstellen nahe an oder auf der LMWL in Abbildung 4.44 (mit Ausnahme der beiden Ausreißer-Tropfwasserproben an TS 1 und 2) zeigt, dass das Tropfwasser sowohl im Bereich der ZooH als auch im Bereich der KTH größtenteils die Isotopie des Niederschlagswassers widerspiegelt. Da die Isotopie der Tropfwässer auf Höhe der KTH ebenfalls sehr gut mit der Isotopie des Niederschlagsignals auf Höhe der ZooH übereinstimmt, ist der Höhenunterschied (und Temperaturunterschied) im Bereich der ZooH und KTH wohl zu gering, um eine stärkere Abweichung der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte des Niederschlags und damit der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte des Tropfwassers zu verursachen. Eine Beeinflussung der Sauerstoffisotopie der Tropfwässer an TS 1-5 hin zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten infolge der Auflösung des isotopisch deutlich schwereren karbonatischen Grundgesteins, dessen $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittswert mit $-2,03\text{‰}$ VPDB gut zu dem in der Literatur genannten Wertebereich passt und auch gut mit den von WURTH (2002) ermittelten Isotopensignalen verglichen werden kann, kann folglich ebenfalls weitestgehend ausgeschlossen werden. Aufgrund der entgegengerichteten Saisonalität der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte des Tropfwassers und der dadurch bedingten langen Aufenthaltszeit im Aquifer, wäre ein Einfluss laut den Zeitangaben von DREYBRODT & SCHOLZ (2011) in Abschnitt 2.3.5.6 aber ohnehin nicht zu erwarten gewesen.

Weiterhin kann die Vermutung, dass infolge der Speicherung des Inputsignals des Sommerniederschlags in der Bodenzone und im Aquifer über die Sommermonate die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte des Boden- und Karstwassers durch Verdunstungsvorgänge zusätzlich modifiziert und in positiver Richtung erhöht werden, damit ebenfalls weitestgehend ausgeschlossen werden. Van RAMPSELBERGH ET AL. (2014) konnten beispielsweise infolge von isotopisch schwereren $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werten des Tropfwassers im Vergleich zum Inputsignal des Niederschlags eine nachträgliche Modifikation der stabilen Wasserisotope aufgrund von Verdunstungsprozessen in der Bodenzone und im Epikarst im Bereich der Han-sur-Lesse Höhle in Belgien vermuten. Das Ausbleiben solcher evaporativer Prozesse im Bereich der ZooH und KTH wird auch dahingehend angezeigt, dass die mittleren d-Überschüsse an allen Tropfstellen (ohne die beiden Ausreißerwerte an TS 1 und 2) sowohl

über die Winter- als auch die Sommerzeiträume mit 10,6/10,6 (TS 1), 10,9/11,2 (TS 2), 9,46/9,63 (TS 3), 9,83/9,76 (TS 4) und 9,40/9,35 (TS 5) gleichmäßig hoch und im Bereich von ≈ 10 ausfallen. Nachträgliche Evaporationsprozesse innerhalb der Höhlen sind damit ebenfalls ausgeschlossen.

Die beiden Tropfwasserproben an TS 1 und 2, welche in Abbildung 4.44 als einzige Datenpunkte weit entfernt von der LMWL liegen und daher aus den Berechnungen eliminiert wurden, weisen mit -0,33 und 0,18 stark erniedrigte d-Überschüsse auf. Hier dürften vor allem zusätzliche Evaporationsprozesse noch in der Höhle, im Labor oder eine fehlerhafte Isotopenanalyse für die schwerere stabile Wasserisotopie verantwortlich gewesen sein. Beide d-Überschüsse liegen dabei immer noch in dem von SHARP (2007) genannten möglichen natürlichen Wertebereich. Eine mögliche Nichtberücksichtigung dieser beiden Proben aufgrund einer zusätzlichen Veränderung der stabilen Wasserisotope und/oder eines möglichen Messfehlers kann hier also vor allem mithilfe dieser stark erniedrigten d-Überschüsse begründet werden. Im Gegensatz dazu weisen die isotopisch schwereren Tropfwasserproben an TS 4 in den Wintermonaten 2016/2017 und 2018/2019 in Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43, welche ebenfalls als extreme Ausreißerwerte identifiziert wurden, keine auffälligen, stark erniedrigten d-Überschüsse auf. Aus diesem Grund ist hier von natürlich induzierten isotopisch schwereren Isotopensignalen auszugehen, weshalb die Tropfwasserproben weiter in die Analyse miteinbezogen werden können.

Die Positionen der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Einzeldatenpunkte und der $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Mittelwert-Datenpunkte in Abbildung 4.44 im Bereich der berechneten infiltrations- und niederschlagsgewichteten Mittel zeigen außerdem, dass die Tropfwässer aufgrund der höheren Infiltration in den Wintermonaten deutlich stärker dem $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Inputsignal des Winterniederschlags ähneln. Ein stärkerer Einfluss des Wintersignals auf die Isotopie der Tropfwässer ist auch rein anhand der jeweiligen Mittelwerte erkennbar: Während die $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte der Tropfwässer nur 0,77 (TS 4) bis 1,18 ‰ (TS 1, 2) bzw. etwa 7 bis 11 % von den (ungewichteten) $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerten des Inputsignals des Winterniederschlags entfernt liegen, weicht das (ungewichtete) $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Sommerniederschlags um 1,81 (TS 1, 2) bis 2,22 ‰ (TS 4) bzw. um rund 20 bis 23 % und damit mehr als doppelt so stark von den $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerten der Tropfwässer ab. Leichtere $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte im Tropfwasser im Vergleich zum Inputsignal des Gesamtniederschlags, welche aufgrund einer geringeren Infiltration über die Sommermonate deutlich stärker dem Inputsignal des Winterzeitraums ähneln, konnten von RIECHELMANN (2010) und WACKERBARTH ET AL. (2010) auch für die Bunkerhöhle festgestellt werden. $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte im Tropfwasser ähnlich zu dem infiltrationsgewichteten Mittel des Niederschlags wurden beispielsweise bereits von FULLER ET AL. (2008) oder VERHEYDEN ET AL. (2008) beobachtet.

Die von WURTH (2002) analysierten $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im Tropfwasser der ZooH können gut mit den hier ermittelten Wertebereichen verglichen werden. Die von MEYER (2014) berechneten mittleren

$\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse liegen mit $-9,88\pm 0,30$ (TS 1; $n = 12$), $-9,27\pm 0,31$ (TS 4; $n = 12$) und $-9,76\pm 0,19$ ‰ (TS 5; $n = 9$) ebenfalls in einem ähnlichen Wertebereich. Die Konstanz und Gleichmäßigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Tropfwasser ist bei maximalen Wertespannen von 1,17 (TS 1), 0,99 (TS 4) und 0,59 ‰ (TS 5) auch im Zeitraum 2010-2013 gegeben und stimmt mit dem Schwankungsbereich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des aktuellen Monitorings gut überein. Das durchschnittliche $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Niederschlags für den Monitoring-Zeitraum 2010-2013 kann für das Untersuchungsgebiet näherungsweise mithilfe der monatlichen Daten der GNIP-Station Hof-Hohensaas mit $-8,47\pm 3,04$ ‰ ($n = 37$) berechnet werden (NUCLEUS.IAEA.ORG, 2021); mit einem Wintersignal von $-10,2\pm 2,99$ ‰ ($n = 19$) und einem Sommersignal von $-6,64\pm 1,79$ ‰ ($n = 18$). Damit fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropfwässer auch im Zeitraum 2010-2013 deutlich leichter aus als das durchschnittliche $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Niederschlags und spiegeln deutlich stärker das Wintersignal des Niederschlags wider. Die Saisonalität im $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal wird dabei auch im Zeitraum 2010-2013 mit leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Sommer phasenverschoben an den Tropfstellen 1, 4 und 5 registriert. Die berechneten d-Überschüsse mit Mittelwerten von $9,69\pm 1,47$ (TS 1), $8,14\pm 1,51$ (TS 4) und $8,14\pm 1,58$ (TS 5) zeigen auch im damaligen Monitoring-Zeitraum keine eindeutigen Anzeichen auf stärkere Evaporationsprozesse in der Bodenzone oder in der Höhle an.

Als erstes dominierendes Kohlenstoffreservoir deuten die vier Gesteinsproben in/oberhalb der ZooH und KTH in Tabelle 4.62 mit einem Schwankungsbereich von nur $\pm 0,13$ ‰ auf eine sehr homogene Ausbildung des Frankendolomits bezüglich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hin. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Durchschnittswert fällt etwas schwerer aus als die von MOOK (2006) genannte Wertespanne, bestätigt aber den von WURTH (2002) festgestellten Wertebereich und lässt damit auf ein verhältnismäßig schweres $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Frankendolomits schließen. Als zweites dominierendes Kohlenstoffreservoir spiegeln die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der vier Pflanzenproben oberhalb der ZooH in Tabelle 4.63 wie erwartet die Anwesenheit von C_3 -Vegetation wider. Dabei liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, welche eine maximale Schwankungsbreite von $\pm 4,5$ ‰ aufweisen, eher im unteren Bereich und zum Teil leicht außerhalb der von BOUTTON (1996) genannten Wertespanne und stimmen besser mit den von SHARP (2007) (-33 und -23 ‰) oder HARE ET AL. (2018) (-36 und -22 ‰) beschriebenen Wertebereichen überein. Das durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Pflanzensignal liegt damit deutlich über dem von WAGNER ET AL. (2018) genannten Mittelwert für C_3 -Vegetation und stimmt noch am besten mit dem von MOOK (2006) genannten durchschnittlichen Wertebereich von -26 ± 3 ‰ überein. Mit einem vergleichsweise schweren karbonatischen Grundgestein und einer verhältnismäßig leichten C_3 -Vegetation ist der Unterschied zwischen dem schweren anorg. und dem leichten org. $\delta^{13}\text{C}$ -Reservoir bei einer mittleren und maximalen Wertespanne von 33,4 ‰ und 36,2 ‰ im Projektgebiet damit besonders deutlich ausgeprägt.

Die acht Bodenproben oberhalb der ZooH weisen in Abbildung 4.55 verhältnismäßig ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse wie die C_3 -Vegetation und grob den in der Literatur vorhergesagten Verlauf mit schwerer

werdenden $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen mit zunehmender Bodentiefe auf. Das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis im obersten Bodenhorizont ist damit dem durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis der C_3 -Pflanzen zwar am ähnlichsten, besitzt jedoch bereits um + 2,7 ‰ schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Nach BOUTTON (1996) müssten gerade diese $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse in den obersten Bodenhorizonten noch am ehesten mit den Pflanzensignalen übereinstimmen, da die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von pflanzlichem Gewebe in den ersten Zersetzungsstadien (1-7 Jahre) weitestgehend konstant bleiben. Diese Differenz, welche deutlich die vorhergesagte Abweichung von max. + 1 ‰ für die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse des Oberbodens übersteigt, liegt sicherlich in der großen Schwankungsbreite der $\delta^{13}\text{C}$ -Pflanzenwerte von $\pm 4,5$ ‰ begründet. Würde man nur den Mittelwert der beiden fast identischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Laub-Mischproben ($\emptyset = -28,6$ ‰) miteinbeziehen, würde die Differenz mit + 1 ‰ genau dem vorhergesagten Wert entsprechen. Während also auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse des mittleren und unteren Profilsbereichs mit Differenzen von + 3,8 und + 3,7 ‰ etwas zu hohe Abweichungen aufweisen, liegen die Differenzen unter Einbeziehung des $\delta^{13}\text{C}$ -Signals der beiden Laub-Mischproben mit + 2 und + 2,1 ebenfalls in dem in der Literatur genannten Bereich von bis zu + 3 ‰ Abweichung mit zunehmender Bodentiefe. Ob diese schwerer werdenden $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse nun auf die längere Zersetzungsdauer durch Bodenorganismen – org. Kohlenstoff hat nach BOUTTON (1996) in einer Bodentiefe von 1 m bereits ein Alter von 2.000 bis 4.000 Jahren, während org. Substanzen in geringeren Bodentiefen lediglich mehrere hundert Jahre alt sind – oder auf das immer leichter werdende atmosphärische CO_2 zurückgeführt werden können (siehe Abschnitt 2.3.3.3), ist nicht genauer zu sagen.

Geht man davon aus, dass das CO_2 aus Bodenatmung in etwa die gleiche isotopische Zusammensetzung wie die C_3 -Vegetation und die Bodenhorizonte aufweist, müsste dies bei einem Mittelwert aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Vegetations- und Bodenproben von -28,6 ‰ und unter Berücksichtigung der langsameren Diffusion der ^{13}C -Isotope an die Oberfläche (siehe Abschnitt 2.3.3.3) in einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -24,2 ‰ resultieren. Vergleichbare $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse können aufgrund der ähnlichen vegetativen Verhältnisse so auch für das CO_2 aus Bodenatmung oberhalb der KTH vermutet werden. Wäre der Einfluss des atmosphärischen CO_2 zusätzlich dazu vernachlässigbar klein, wäre dieser $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bzw. diese $\delta^{13}\text{C}$ -Wertespanne folglich auch mit der isotopischen Zusammensetzung des Boden- CO_2 gleichzusetzen. Da die Konzentration des Boden- CO_2 im Rahmen des Monitoring-Programms nicht bestimmt wurde, kann der genaue Einfluss des atmosphärischen CO_2 jedoch nicht genauer abgeschätzt werden. In Anbetracht der hohen Vegetationsdichte, des gemäßigten Klimas und der – beispielsweise im Rahmen von weiteren Speläo-Studien angegebenen Bodenmächtigkeiten von < 20 cm bis 25 cm (vgl. BAKER ET AL., 2000; FAIRCHILD ET AL., 2006B) – vergleichsweise gut ausgebildeten Bodenzone oberhalb der ZooH und KTH, wird die Produktion des CO_2 aus Bodenatmung insgesamt jedoch als ausreichend hoch bzw. die CO_2 -Konzentration höher als die von MEYER ET AL. (2014) genannte Einflussgrenze und damit der Einfluss des atmosphärischen CO_2 als gering eingeschätzt. Nach BREECKER

ET AL. (2012) nimmt der Einfluss des atmosphärischen CO₂ erst merklich zu, wenn die Konzentration des CO₂ aus Bodenatmung unter einen Wert von 1000 ppm fällt. Unabhängig von einem Einfluss des atmosphärischen CO₂ ist aber davon auszugehen, dass die Produktion des CO₂ aus Bodenatmung aufgrund der gering mächtigeren Bodenzone oberhalb der KTH etwas geringer ausfallen dürfte.

Um bei der physikalischen Auflösung des Boden-CO_{2(g)} im Boden- und Sickerwasser, der Reaktion zu Kohlensäure und der anschließenden Dissoziation zu Hydrogencarbonat und Karbonat, auf die δ¹³C-Verhältnisse des DIC im Tropfwasser schließen zu können, sollten idealerweise die Temperaturen der Tropfwässer verwendet werden. Da diese in Abbildung 4.14 jedoch stark schwanken und im Vergleich zu den Höhlentemperaturen im Mittel um ca. 1,5-2,0 °C höhere Werte anzeigen, scheinen diese nicht repräsentativ für die Langzeit-Bedingungen in den Höhlen zu sein. Wie bereits beschrieben ähneln die Tropfwassertemperaturen an TS 1-5 stärker den (berechneten) Oberflächentemperaturen auf Höhe der ZooH und KTH, welche in Tabelle 4.13 aufgrund der 20 Feldbegehungen am Tag höher ausfallen, als die Mittelwerte der kontinuierlich berechneten Werte in Tabelle 4.3 über den gesamten Monitoring-Zeitraum. Eine höhlenspezifische tropfstellenunabhängige Beeinflussung der Tropfwassertemperaturen ist auch an der hohen Korrelation zwischen den Temperaturdaten der Tropfwässer an TS 1 und 2 erkennbar. Geht man also davon aus, dass die Tropfwassertemperaturen vor allem die Temperaturen an der Oberfläche zur Zeit der Vor-Ort-Messung widerspiegeln, die Höhlentemperaturen auf längere Sicht stark den Oberflächentemperaturen ähneln und die Tropfwassertemperatur sich nach einiger Zeit an die Höhlentemperatur angleichen sollte (CUTHBERT ET AL., 2014; RAU ET AL., 2015), sollten die beiden durchschnittlichen Höhlentemperaturen als deutlich repräsentativer für die nachfolgenden Berechnungen angesehen und somit auch verwendet werden, wobei zur Vereinfachung ein gerundeter Mittelwert von 8,5 °C genutzt wird.

Verwendet man den Fraktionierungsfaktor nach MOOK (2006) (siehe Abschnitt 2.3.3.4), dann resultiert der Übergang zwischen CO_{2(g)} und CO_{2(aq)} in einer Fraktionierung von -1,12 ‰. Die Fraktionierung zwischen CO_{2(aq)} und HCO₃⁻ würde nach der Formel $^{13}\epsilon_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{HCO}_3^-} = -9.866/T + 24,12 \text{ ‰}$ (MOOK, 2006) in einer Fraktionierung von +10,9 ‰ resultieren. Der Übergang CO_{2(g)} – HCO₃⁻ hätte nach dem Fraktionierungsfaktor von MOOK ET AL. (1974) (siehe Abschnitt 2.3.5.3) bzw. nach der von MOOK (2006) abgeänderten Formel $^{13}\epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-} = -9.483/T + 23,89 \text{ ‰}$ (mit T in [K]) bei T = 8,5 °C somit eine Fraktionierung von 9,78 ‰ zur Folge. Da bei den gemessenen pH-Werten der Tropfwässer der DIC ≈ 100 % in der Spezies HCO₃⁻ vorliegt, müsste die Anreicherung der ¹³C-Isotope zwischen der Bodenluft und dem Bodenwasser folglich ≈ 9,78 ‰ betragen. Das Bodenwasser, sollte es sich im isotopischen Gleichgewicht mit dem Boden-CO₂ befinden, müsste demnach δ¹³C-Verhältnisse von durchschnittlich -14,4 ‰ aufweisen. Ein isotopisches Gleichgewicht zwischen Bodenluft und Bodenwasser wurde auch von RIECHELMANN ET AL. (2011) oberhalb der Bunkerhöhle nachgewiesen. Läuft die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins im Anschluss als offenes System ab, wird dieses δ¹³C-Signal von -14,4

‰ aus der Bodenzone über das Karstwasser so auch in etwa an die Tropfstelle übertragen, sollten zusätzlich zur Verkarstung keine weiteren Prozesse stattfinden. Liegt ein geschlossenes Verkarstungssystem vor, müsste durch den stärkeren Einfluss des karbonatischen Grundgesteins und das schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Frankendolomits die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse im Tropfwasser in einem Mittelwert von rund -11,3 ‰ resultieren (vgl. z.B. MCDERMOTT, 2004). Das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis im Tropfwasser bei offenem Lösungssystem liegt demnach in dem von MCDERMOTT (2004) vorgeschlagenen Wertebereich. FAIRCHILD & BAKER (2012) geben für den DIC im Rahmen von offenen Systemen (C_3 -Vegetation) einen etwas leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Wertebereich zwischen -16,8 und -15,5 ‰ vor. Im Hinblick auf geschlossene Lösungssysteme ist das hier berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Signal nahezu identisch mit dem von MCDERMOTT (2004) vermuteten $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Auch hier gehen FAIRCHILD & BAKER (2012) bei einem Wertebereich von -12,7 bis -12,1 ‰ von einer leichteren Isotopie aus.

Die von MEYER (2014) gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse im Tropfwasser an TS 1, 4 und 5 belaufen sich auf $-13,9 \pm 0,34$ (n = 13), $-11,7 \pm 1,10$ (n = 13) und $-12,2 \pm 0,83$ ‰ (n = 10). Da die $\delta^{13}\text{C}$ -Inputsignale der Vegetation und des Frankendolomits über einen Zeitraum von 5-10 Jahren als konstant und die Auswirkung der im Durchschnitt um 0,1 °C wärmeren Höhlenatmosphäre als vernachlässigbar klein angesehen werden können, werden diese beobachteten $\delta^{13}\text{C}$ -Signale des Tropfwassers auf den aktuellen Monitoring-Zeitraum übertragen. Lediglich die stärker abweichenden Tropfraten an den drei Tropfstellen im damaligen Zeitraum könnten größere Unterschiede verursacht haben. Da der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Tropfwassers an TS 1 fast genau den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Bodenwassers widerspiegelt, muss die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins im Bereich der ZooH als offenes System ablaufen und die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse im Tropfwasser vor allem die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale der Vegetation widerspiegeln, wobei aufgrund des um 0,5 ‰ schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerts auch von einem leichten Einfluss des Frankendolomits und/oder von zusätzlich ablaufenden Prozessen ausgegangen werden kann. Im Gegensatz dazu fallen die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse im Tropfwasser an TS 4 und 5 mit Abweichungen von + 2,7 und + 2,2 ‰ schwerer aus und ähneln stärker dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für ein geschlossenes Lösungssystem. Aufgrund der gering-mächtigeren Bodenzone könnte der Auflösungsprozess im Bereich der KTH damit als geschlosseneres Lösungssystem vonstattengehen und das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Frankendolomits stärker an Bedeutung gewinnen, wobei auch hier zusätzliche Prozesse miteinfließen können.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an TS 1 und TS 5 weisen eine leichte Saisonalität mit etwas leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen im Winter (-14,0/-12,5 ‰, n = 7/6) und etwas schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im Sommer (-13,7/-11,9 ‰, n = 6/4) auf, wobei gerade die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse an TS 1 im Winter noch deutlicher im isotopischen Gleichgewicht mit dem Boden- CO_2 sind und im Sommer stärker von diesem abweichen. Eine stärkere Entgasung von CO_2 infolge eines geringeren PCO_2 der Höhlenatmosphäre und damit verbundene, schwerer werdende $\delta^{13}\text{C}$ -Tropfwasserwerte (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; MATTEY ET AL., 2008, 2010) können ausgeschlossen werden, da bei einer stärkeren CO_2 -Entgasung im Winter die $\delta^{13}\text{C}$ -

Verhältnisse im Tropfwasser ebenfalls im Winter positiver werden müssten. Weiterhin kann es genau wie für das $\delta^{18}\text{O}$ - auch für das $\delta^{13}\text{C}$ -Tropfwassersignal zu einer Signalverschiebung kommen: Aufgrund der geringeren Produktion des Boden- CO_2 über die Wintermonate könnte die Verkarstung im Winter stärker als geschlossenes Lösungssystem ablaufen, was in schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen des DIC im Winterzeitraum resultieren würde (vgl. z.B. RIECHELMANN ET AL., 2011). Würde genau wie für das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal auch das hier nun leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Sommersignal im Karstkörper gespeichert werden und erst über den Winterzeitraum infolge erhöhter Infiltrationsraten an den Tropfstellen ausfließen, würde dies in leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Tropfwassers im Winterzeitraum resultieren. Da an TS 4 in beiden Monitoring-Zeiträumen eine Saisonalität der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu beobachten war, wären hier dann aber zusätzlich auch saisonal variierende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erwarten gewesen.

Ein weiterer Grund für die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte über die Sommermonate könnte gerade an TS 1 das Auftreten von PCP sein. Da anhand der SE/Ca-Verhältnisse eine erhöhte PCP-Rate vor allem über die Sommermonate vermutet werden kann, könnte PCP an TS 1 auch das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Tropfwassers im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 modifiziert und in positiver Richtung erhöht haben (vgl. z.B. VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014). An TS 5 wurde ein Auftreten von PCP über die Sommermonate hingegen nicht erkannt. Weiterhin könnten die saisonalen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an TS 1 und 5 auch auf eine unterschiedlich starke CO_2 -Entgasung zurückgeführt werden. Eine Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC im Tropfwasser aufgrund von CO_2 -Entgasungsprozessen an der Decke vor dem eigentlichen Sammelprozess scheint auch in der Bunkerhöhle ein häufig auftretendes Phänomen zu sein (RIECHELMANN ET AL., 2011). Je schneller das Karstwasser zur Tropfstelle fließt bzw. je höher die Tropfrate ist, desto geringer ist das Ausmaß der CO_2 -Entgasung und desto geringer werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC hin zu schwereren Werten verschoben. Tropfstellen mit hoher Tropfrate sind demnach weniger stark von diesem CO_2 -Entgasungseffekt betroffen. (MÜHLINGHAUS ET AL., 2009; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; DEININGER & SCHOLZ, 2019).

TS 1 und 5 weisen im Monitoring-Zeitraum 2010-2013 über die Wintermonate höhere (170/33,2 Tr/5) und über die Sommermonate niedrigere (70/17,3 Tr/5) Tropfraten auf, was in einer höheren CO_2 -Entgasungsrate über die Sommermonate und damit höchstwahrscheinlich in der beobachteten Saisonalität mit schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des DIC im Tropfwasser über die Sommermonate an diesen beiden Tropfstellen resultierte. An TS 4 waren die Tropfraten im Zeitraum 2010-2013 – genau wie im aktuellen Monitoring-Zeitraum – mit 74,5 und 71 Tr/5 im Winter- und Sommerzeitraum weitestgehend ausgeglichen. Die Tropfrate hatte demnach keinen stärker variierenden Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC, was die fehlende Saisonalität des $\delta^{13}\text{C}$ -Tropfwassersignals an dieser Tropfstelle erklären würde. Da eine erhöhte CO_2 -Entgasung mit einer Erhöhung des pH-Wertes in Verbindung steht, müssten zeitgleich zu den erhöhten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten auch erhöhte pH-Werte auftreten (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005, MATTEY ET AL., 2008, VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014). Zwar wurde der pH-Wert im Zeitraum 2010-2013

nicht bestimmt, jedoch deutet der anhand der aktuellen Monitoring-Daten identifizierte und bereits erwähnte, negative Zusammenhang zwischen der Tropfrate und dem pH-Wert an TS 1 ähnliche Verhaltensweisen des pH-Wertes und der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an. Die deutlich vom isotopischen Gleichgewicht abweichenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an TS 4 und 5 könnten demnach zusätzlich zu dem stärkeren Einfluss des Frankendolomits im Rahmen des Verkarstungsprozesses auch oder allein durch eine ganzjährig erhöhte CO_2 -Entgasung verursacht und hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten verschoben worden sein. Beide Tropfstellen weisen sowohl im aktuellen als auch im damaligen Monitoring-Zeitraum sehr viel langsamere Tropfraten im Vergleich zu TS 1 auf, sodass eine CO_2 -Entgasung deutlich länger stattfinden kann bzw. konnte und somit die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an TS 4 und 5 im Vergleich zum Tropfwasser an TS 1 zu begründen sind. An TS 5 wäre diese ganzjährig erhöhte CO_2 -Entgasung aufgrund stärker variierender Tropfraten nochmals saisonal zweigeteilt, während sich an TS 4 aufgrund einer weitestgehend konstanten Tropfrate keine weiteren Unterschiede ergeben würden.

Da die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte der frischen Calcitpräzipitate an TS 1, 2 und 5 in Abbildung 4.45, Abbildung 4.46 und Abbildung 4.49 überwiegend etwas leichter als bzw. nahezu identisch wie die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Gleichgewichtswerte von KIM & O'NEIL (1997) ausfallen, muss das frische Calcitmaterial an diesen drei Tropfstellen im Hinblick auf die stabile Sauerstoffisotopie nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser gebildet werden. Die beste Übereinstimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale mit diesem hier ältesten und in den letzten Jahren immer stärker angezweifelten Fraktionierungsfaktor macht wiederum deutlich, dass bis heute die Frage nicht eindeutig geklärt werden konnte, welcher Fraktionierungsfaktor die realen natürlichen Prozesse nun am besten widerspiegelt (MICKLER ET AL., 2006; DEININGER ET AL., 2012; FAIRCHILD & BAKER, 2012) – immerhin ist die Sauerstoffisotopie der am längsten und am häufigsten verwendete Proxy in der Stalagmitenforschung (HENDY, 1971; LACHNIET, 2009; DEININGER & SCHOLZ, 2019). Zwar deuten die schwereren gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte an TS 4 in Abbildung 4.48 im Vergleich zu den nach KIM & O'NEIL (1997) berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Gleichgewichtswerten auf eine (zusätzliche) Anreicherung der ^{18}O -Isotope im Calcitmaterial und damit auf mögliche auftretende Ungleichgewichtsfractionierungen hin, bei lediglich drei Calcitproben ist hier jedoch keine eindeutige Aussage möglich. Für eine Ausfällung im isotopischen Gleichgewicht des Calcitmaterials mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfwassers an allen Tropfstellen spricht auch, dass der maximale $\delta^{18}\text{O}$ -Wertebereich der Calcitpräzipitate mit 0,57 (TS 1), 0,52 (TS 2), 0,54 (TS 4) und 0,43 ‰ (TS 5) vergleichsweise gering und relativ ähnlich ausfällt, und die Stärke der Variation allein über die im Vergleich zum $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Niederschlags zwar ebenfalls geringen, aber hier vergleichsweise deutlich größeren Variationen der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse der Tropfwässer begründet werden kann.

Im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und dem Calcitmaterial ergibt die Gegenüberstellung der gemittelten Höhlentemperatur (über den Sammelzeitraum) und der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der frischen Calcitpräzipitate an TS 1 und 2 einen stark negativen Zusammenhang von $r_p = -0,62$ ($n = 9$, $r_{sp} = -0,5$) und $-0,53$ ($n = 9$, $r_{sp} = -0,68$), welcher aufgrund der zu geringen Probenzahl jedoch nicht statistisch signifikant ausfällt. Berechnet man trotzdem die Temperaturabhängigkeiten, dann zeigen die $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerte negative Temperaturabhängigkeiten von $-0,54 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ (TS 1) und $-0,23 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ (TS 2) an. Diese durchschnittliche negative Temperaturabhängigkeit von $-0,39 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ fällt damit etwas höher als die in der Literatur angegebene Temperaturabhängigkeit von $-0,23 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ aus. Dies würde auch bedeuten, dass die negative Temperaturabhängigkeit im Rahmen der Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und dem Calcitmaterial mit $-0,39 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ etwas höher ausfällt, als die positive Temperaturabhängigkeit der stabilen Wasserisotope im Niederschlag von $0,22 \pm 0,03 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$ und damit insgesamt betrachtet höhere Temperaturen in leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerten resultieren. Diese nur leicht negative Temperaturabhängigkeit von $-0,17 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$, welche aufgrund der fehlenden Signifikanz der Korrelation ohnehin nur bedingt verlässlich ist, würde aufgrund der stark variierenden Infiltrationshöhen zwischen den Winter- und Sommermonaten aber vermutlich stärker überprägt werden und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte frischer Calcitpräzipitate damit vor allem von den $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen im Tropfwasser abhängig sein.

Verwendet man im Hinblick auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Calcitpräzipitate den Fraktionierungsfaktor nach MOOK & DE VRIES (2000) (siehe Abschnitt 2.3.5.3) oder die von MOOK (2006) abgeänderte Formel $^{13}\epsilon_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3^-} = -4.232/T + 15,10 \text{ ‰}$, dann resultiert der Übergang zwischen HCO_3^- und CaCO_3 bei $T = 8,5 \text{ }^\circ\text{C}$ in einer Fraktionierung von $+0,93 \text{ ‰}$. Nach den Fraktionierungsfaktoren von EMRICH ET AL. (1970), DULINSKI & ROZANKI (1990) und ROMANEK ET AL. (1992) liegt $^{13}\epsilon_{\text{CaCO}_3\text{-HCO}_3^-}$ bei Temperaturen zwischen 5 und $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ebenfalls ungefähr bei 1 ‰ bzw. bei $1 \pm 0,2 \text{ ‰}$, weshalb nachfolgend ein Fraktionierungswert von 1 ‰ zwischen HCO_3^- und CaCO_3 angenommen wird. Bei frisch präzipitiertem Calcitmaterial im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers müssten die Calcitpräzipitate an TS 1, 4 und 5 folglich um ca. 1 ‰ schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse im Vergleich zu den von MEYER (2014) analysierten $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerten der Tropfwasserproben im Zeitraum 2010-2013 und damit $\delta^{13}\text{C}$ -Signale von $-12,9$ (TS 1), $-10,7$ (TS 4) und $-11,2 \text{ ‰}$ (TS 5) aufweisen. Damit fallen die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der frischen Calcitpräzipitate an TS 1 und 4 durchschnittlich um $+0,9$ und $+0,5 \text{ ‰}$ schwerer aus, wobei auch hier im Falle von TS 4 bei nur drei Calcitproben von einer großen Unsicherheit auszugehen ist.

Das Calcitmaterial an TS 5 fällt hingegen im Mittel $-0,8 \text{ ‰}$ zu leicht aus und dürfte demzufolge nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers ausgefallen sein. Folglich müssten vor allem an TS 1 und 4 Fraktionierungsprozesse im isotopischen Ungleichgewicht und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse auftreten. Ein Anzeichen auf ein solches Auftreten und damit auf eine stärkere Veränderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse ($> \approx 1 \text{ ‰}$) gerade an TS 1 zeigt auch die Tatsache, dass die

$\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der frischen Calcitpräzipitate bei einer maximalen Wertespanne von 2,40 ‰ eine mehr als doppelt so große Variation wie die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse des DIC der Tropfwässer im Zeitraum 2010-2013 (1,1 ‰) zeigen. Ein stärkerer Einfluss der Höhlentemperatur auf die Fraktionierung ist dabei vernachlässigbar klein, da die von EMRICH ET AL. (1970) und DULINSKI & ROZANKI (1990) angegebene Temperaturabhängigkeit des Fraktionierungsfaktors von +0,07 ‰/°C bei den geringen Höhlentemperaturschwankungen nur in $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen von 0,10 und 0,04 ‰ resultieren würde. Geringe Auswirkungen der Temperatur auf die Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte frischer Calcitpräzipitate konnten bereits MÜHLINGHAUS ET AL. (2007) anhand von Modellierungen feststellen. Nach DEININGER & SCHOLZ (2019) liegt die Temperaturabhängigkeit lediglich bei +0,05 ‰/°C.

Der eigentlich nachgewiesenen Ausfällung des Calcitmaterials im isotopischen Gleichgewicht mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfwassers stehen jedoch die hohen positiven Korrelationen zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Calcitwerten an TS 1 und 2 entgegen, welche nach MICKLER ET AL. (2004) (zumindest temporär) nicht nur eine Beeinflussung der $\delta^{13}\text{C}$ -, sondern auch eine zusätzliche Beeinflussung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte durch die Rayleigh-Destillation und damit eine unvollständige Pufferung der O-Isotopie anzeigen sollten (siehe Abbildung 2.7 und Abbildung 2.8). Trägt man nach der Vorgabe von MICKLER ET AL. (2006) die $\delta^{13}\text{C}$ - gegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf und führt eine lineare Anpassung durch, dann liegen die Datenpunkte für TS 1 auf einer Geraden mit einer Steigung von $1,73 \pm 0,45$ ($r_p = 0,82$, $n = 9$) und für TS 2 auf einer Geraden mit einer Steigung von $2,09 \pm 0,59$ ($r_p = 0,79$, $n = 9$). Nach Abbildung 2.9 muss damit die Pufferung der O-Isotopie zumindest temporär unvollständig gewesen ($\tau \leq T_{\text{H}_2\text{O}}$) und damit das $\delta^{18}\text{O}$ - zusätzlich zum $\delta^{13}\text{C}$ -Signal infolge der Rayleigh-Fraktionierung in positiver Richtung erhöht worden sein. Sollte dies zutreffen, dann dürfte die bevorzugte Anreicherung der ^{18}O -Isotope im Calcitmaterial vor allem in den Zeiträumen stattgefunden haben, in denen die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ - die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in positiver Richtung übersteigen und gleichzeitig auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Calcitsignale schwerere Werte anzeigen. Eine solche Anreicherung von ^{18}O -Isotopen im Calcit muss aufgrund der geringen Schwankungsbreite der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dann aber nur schwach stattgefunden haben. Ein Einfluss der Höhlentemperatur auf die Entwicklung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist bei entgegengerichteten Temperaturabhängigkeiten der Fraktionierungsfaktoren auszuschließen (siehe Abbildung 2.10).

VERHEYDEN ET AL. (2008) begründeten gleichzeitig schwerere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte frischer Calcitpräzipitate und hohe Korrelationen noch dadurch, dass eine zu schnelle Entgasung von CO_2 zwar für die Anreicherung der ^{13}C -Isotope verantwortlich war, eine Anreicherung der ^{18}O -Isotope aber durch zeitgleich ablaufende Evaporationsprozesse verursacht wurde. Die von MICKLER ET AL. (2004) und MICKLER ET AL. (2006) beschriebenen Prozesse in Abschnitt 2.3.5.5 zeigen jedoch, dass bei einer zu schnellen CO_2 -Entgasung und einer zu schnellen Präzipitation das Calcitmaterial sowohl im isotopischen Ungleichgewicht mit dem DIC ($\delta^{13}\text{C}$) als auch mit dem Tropfwasser ($\delta^{18}\text{O}$) ausfallen kann. DORALE & LIU (2009) konnten außerdem anhand von mehreren zusammengetragenen Studien (vgl. z.B.

DORALE ET AL., 1998; HELLSTROM ET AL., 1998, BALDINI ET AL., 2005) zeigen, dass eine Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale entlang der Wachstumsachse auch durch klimatische Veränderungen zustande kommen könnte, gerade wenn sich eine Veränderung des Klimas nicht nur auf die stabile Sauerstoffisotopie, sondern infolge von Veränderungen in der Vegetationsdichte, -art und biologischen Bodenaktivität auch auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale auswirken würde. Ein klimatischer Einfluss ist im Rahmen des Monitoring-Programms zwar anhand der meist saisonal variierenden $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des DIC und des Tropfwassers zu erkennen, da diese Saisonalität jedoch entgegengerichtet verläuft, kann eine gleichzeitige Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Calcitmaterial aufgrund gleichzeitig erhöhter $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Tropfwasser weitestgehend ausgeschlossen werden.

Gleichzeitig in positiver Richtung erhöhte $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und gleichzeitig dazu schwerere gemessene als berechnete $\delta^{18}\text{O}$ -Werte treten an TS 1 in drei Zeiträumen über die Wintermonate und gerade im Winter/Frühling 2017 und 2018 genau zeitgleich zu stark erhöhten Tropfraten auf. Diese Beobachtung widerspricht der im Rahmen von Modellierungen gemachten Feststellung (vgl. z.B. MÜHLINGHAUS ET AL., 2007, 2009; DEININGER ET AL., 2012; DEININGER & SCHOLZ, 2019), dass je geringer die Verweilzeit ausfällt, die ^{13}C - und ^{18}O -Isotope weniger stark im Calcit angereichert werden. Im Gegenzug könnte aufgrund des geringeren PCO_2 der Höhlenatmosphäre über die Wintermonate die Entgasung von CO_2 beim Auftreffen auf den Tropfratenlogger temporär höher und die Calcit-Präzipitation temporär schneller vonstattengegangen sein und sich dadurch sowohl die ^{13}C - als auch die ^{18}O -Isotope im Calcit stärker angereichert haben (vgl. z.B. MÜHLINGHAUS ET AL., 2009; DEININGER ET AL., 2012; DEININGER & SCHOLZ, 2019).

Eine stärkere CO_2 -Entgasung in den Wintermonaten könnte auch zu den schwereren gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerten an TS 4 geführt haben. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor bei solchen Tropfstellen mit langsamerer Tropfrate ist außerdem der isotopische Austausch des DIC im Tropfwasser mit dem CO_2 der Höhlenatmosphäre (SCHOLZ ET AL., 2009; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; FRISIA ET AL., 2011; DREYBRODT & ROMANOV, 2016). Nach SCHOLZ ET AL. (2009) spiegelt das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des CO_2 der Höhlenluft bei höherer Ventilation im Winter stärker das schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Signal der Atmosphäre wider – ein Austausch zwischen dem $\text{CO}_{2(\text{g})}$ und dem DIC würde damit in deutlich schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten resultieren (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005). Eine Beeinflussung des DIC und damit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sollte nach DREYBRODT & SCHOLZ (2011) jedoch erst bei Tropfintervallen > 50 s auftreten und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers aufgrund der Pufferwirkung des Wasserreservoirs erst ab sehr viel längeren Kontaktzeiten beeinflusst werden. Der besonders schwere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Calcitprobe an TS 4 im Winterzeitraum 2018/2019 könnte bei gleichzeitig vorherrschender langsamer Tropfrate (≈ 20 Tr/5) demnach aus einer Kombination aus einer verstärkten Anreicherung der ^{13}C -Isotope infolge (1) einer stärkeren CO_2 -Entgasung, (2) einer länger andauernden Rayleigh-Fraktionierung sowie (3) einem stärkeren Austausch zwischen dem DIC und dem schwereren CO_2 der Höhlenatmosphäre entstanden

sein. Ein deutlich geringerer Einfluss der Rayleigh-Fraktionierung und der vernachlässigbar geringe Einfluss des CO₂ der Höhlenatmosphäre aufgrund der Pufferwirkung des Wasserreservoirs hätten demnach zu einer vergleichsweise deutlich geringeren Anreicherung der ¹⁸O-Isotope im Calcitmaterial geführt (vgl. z.B. MÜHLINGHAUS ET AL., 2007; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011).

An TS 2 werden schwerere $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerte vor allem über die Sommermonate und zeitgleich zu erhöhten Tropfraten registriert, wobei gleichzeitig dazu auch die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Signale etwas schwerer als die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ausfallen. Sollten sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale des DIC im Tropfwasser an TS 2 ähnlich verhalten wie an TS 1, 4 und 5 und höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Signale aufgrund der Übertragung des schwereren Wintersignals im Sommerhalbjahr auftreten, könnten die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Calcitproben mit saisonal variierenden $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen des DIC begründet werden, wobei dann die $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen im Tropfwasser an TS 2 im aktuellen Monitoring-Zeitraum deutlich größer ausgefallen sein müssten als an TS 1, 4 und 5 im Zeitraum 2010-2013. Zusätzlich dazu könnten dann die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerte auf Evaporationsprozesse zurückgeführt werden (vgl. z.B. DEININGER ET AL., 2012; DREYBRODT & DEININGER, 2014). Zwar wurden die dafür benötigten hohen Windgeschwindigkeiten und geringen rel. Feuchtigkeiten in beiden Höhlen nie gemessen, ein Einfluss evaporativer Prozesse kann gerade in der Eingangshalle und an TS 2 aufgrund der geringen Tropfraten vor allem über die Sommermonate jedoch nie ganz ausgeschlossen werden.

Eine andere Erklärung für die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerte wäre die temporäre Bildung von Aragonit, da TS 2 für die Aragonit-Ausfällung nach den Beschreibungen von RIECHELMANN ET AL. (2014) die besten Voraussetzungen zeigt: Das Tropfwasser besitzt mit einem durchschnittlichen Wert > 1 die höchsten Mg/Ca-Verhältnisse aller Tropfstellen und einen durchschnittlichen $\text{SI}_{\text{Calcit}} < 0,8$. Außerdem weist das Tropfwasser im Gegensatz zum Tropfwasser an TS 1 hohe pH-Werte und TS 2 im Gegensatz zu TS 1 langsame Tropfraten auf, wobei wie bereits beschrieben der pH-Wert als nicht verlässlich zu bewerten ist. Die Unterschiede in den $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen den Calcitproben über die Sommer- (möglicher Aragonit) und Wintermonate (Calcit) fallen mit 0,38 ($\delta^{18}\text{O}$) und 0,9 ($\delta^{13}\text{C}$) dabei in etwa halb so hoch wie die in der Literatur angegebenen Differenzen aus (siehe Abschnitte 2.3.5.3 und 2.3.5.4). Die ausschließliche Präzipitation von Aragonit im Sommer scheint damit an TS 2 nicht möglich zu sein, weshalb – wenn überhaupt – nur eine temporäre bereichsweise Ausfällung von Aragonit auf dem Tropfratenlogger und damit das Auftreten einer Calcit/Aragonit-Mischung vermutet werden kann. RIECHELMANN ET AL. (2014) konnten Aragonit im Zeitraum 2010-2013 an TS 1, 4 und 5 feststellen. Eine Aragonit-Bildung wäre somit auch und aufgrund der genannten Gründe gerade an TS 2 keinesfalls unrealistisch.

Die Ergebnisse von RIECHELMANN ET AL. (2020) bestätigen mithilfe der $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufe in Zoo-rez-1 und -2 die Aussage für TS 1, dass in der ZooH gebildetes Calcitmaterial im Hinblick auf die stabile

Sauerstoffisotopie nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser ausfallen muss. Sie zeigen gleichzeitig aber auch, dass aufgrund der Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^{13}\text{C}$ mögliche Ungleichgewichtsfraktionierungsprozesse nicht ganz ausgeschlossen werden können. Diese sollten jedoch nur einen geringen Einfluss auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte frischer Calcitpräzipitate besitzen. Hingegen können die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte frischer Calcitpräzipitate aufgrund der beschriebenen Gründe stärker durch Ungleichgewichtsfraktionierungsprozesse zusätzlich beeinflusst werden. Erhöhte $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Calcitmaterial in Zeiträumen mit geringeren Tropfraten und/oder über die Winterzeiträume an TS 1, 2 und 4 können außerdem auch durch bereits schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser infolge des Auftretens von PCP-Faktor 1 und 2 erhöht worden sein.

Die von MEYER (2014) untersuchten Calcitpräzipitate an TS 5 ($n = 3$) besitzen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von durchschnittlich $-8,23 \pm 0,24$ ‰. Im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser müssten die Calcitpräzipitate $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von durchschnittlich $8,29 \pm 0,18$ ‰ aufweisen. Bei einer Abweichung von nur 0,06 ‰ sind die Calcitpräzipitate damit auch im damaligen Monitoring-Zeitraum nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser ausgefallen. Die um durchschnittlich ca. 1 ‰ leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse der Calcitpräzipitate resultieren dabei vor allem aus den leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen des Tropfwassers (-0,68 ‰). Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der von MEYER (2014) beprobten Calcitpräzipitate liegen durchschnittlich bei $-11,8 \pm 0,71$ ‰ und können bei einem nahezu identischen Mittelwert sehr gut mit den aktuellen $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen verglichen werden. Bei einem berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert im theoretischen isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC von -11,2 ‰ zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Calcitverhältnisse auch hier um durchschnittlich -0,6 ‰ leichtere Werte an. Damit dürfte das Calcitmaterial an TS 5 auch damals nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers ausgefallen sein.

5 Hochaufgelöste Isotopenanalyse an einem langsam wachsenden Speläothem mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und der Vergleich mit konventionellen Methoden (Micromill + IR-MS)

5.1 Einführung

Um den Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und/oder $\delta^{13}\text{C}$ -Signale entlang der Wachstumsachse von Stalagmiten hochaufgelöst zu untersuchen, wird routinemäßig eine Beprobung mittels Micromill durchgeführt und das gewonnene Calcitpulver anschließend mithilfe eines Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (IR-MS) analysiert (vgl. z.B. MANGINI ET AL., 2005; FOHLMEISTER ET AL., 2012; RIECHELMANN ET AL., 2020). Im Rahmen der Micromill-Beprobung wird das Calcitmaterial entlang von aneinander anschließenden Scans aus der Oberfläche der Tropfsteinscheiben mithilfe von rostfreien Hartmetallbohrern kontinuierlich herausgefräst; im Gegensatz zum Microdrilling (vgl. z.B. NIGGEMANN ET AL., 2003A; MARTÍN-CHIVELET ET AL., 2011; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2015) ist zwischen der Entnahmeposition zweier Pulverproben folglich kein Calcitmaterial mehr vorhanden (SPÖTL & MATTEY, 2006). Die räumliche Auflösung der Probenahme richtet sich dabei vor allem nach der gewünschten zeitlichen Auflösung der stabilen Isotopenanalyse bzw. der Wachstumsgeschwindigkeit des zu untersuchenden Speläothems (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Limitiert wird die räumliche Auflösung durch die für eine zuverlässige IR-MS-Analyse benötigte Probenpulvermenge (DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2018), welche für das Micromilling und -drilling gleichermaßen typischerweise bei $\approx 100 \mu\text{g}$ (FAIRCHILD ET AL., 2006A; MARTÍN-CHIVELET ET AL., 2011), $50\text{-}120 \mu\text{g}$ (RIECHELMANN ET AL., 2020) oder $200 \mu\text{g}$ (TREBLE ET AL., 2005) liegt.

Je langsamer die Wachstumsrate und je höher die gewünschte zeitliche Auflösung, desto höher ist die räumliche Auflösung entlang der Wachstumsachse und desto tiefer muss folglich die Beprobung im Bereich um die Wachstumsachse herum erfolgen, um ausreichend Probenmaterial für die anschließende IR-MS-Analyse zu gewinnen (TREBLE ET AL., 2005; FAIRCHILD & BAKER, 2012). Dies setzt wiederum voraus, dass die Wachstumsschichten senkrecht zur Wachstumsachse gleichmäßig dick, zueinander parallel und möglichst flach ausgebildet sind, da ansonsten eine zuverlässige und genaue Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und/oder $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufgrund der Vermischung der Isotopensignale mehrerer Wachstumsschichten nicht gewährleistet werden kann (TREBLE ET AL., 2005; FAIRCHILD ET AL., 2006A). Während also beispielsweise die von FRAPPIER ET AL. (2002) erzielte räumliche Auflösungen von $20 \mu\text{m}$ vor allem auf die außergewöhnlich flache Schichtungen des für die Analyse verwendeten Stalagmiten zurückzuführen war (FAIRCHILD ET AL., 2006A), liegt die typische Probenahmeauflösung häufig bei $50 \mu\text{m}$

(z.B. PACTON ET AL., 2013; RIECHELMANN ET AL., 2020), 70-100 μm (FAIRCHILD ET AL. 2006A), 100 μm (z.B. MANGINI ET AL., 2005; SPÖTL & MATTEY, 2006) oder 150-300 μm (z.B. FOHLMEISTER ET AL., 2018).

Bei typischen Wachstumsraten von 10-100 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ in den gemäßigten Breiten und 300-500 $\mu\text{m}/\text{Jahr}$ in den subtropischen Klimaten resultiert diese Beprobung mittels Micromill häufig in einer etwa jährlichen (z.B. MANGINI ET AL., 2005) oder noch besseren (z.B. RIECHELMANN ET AL., 2020) Auflösung der stabilen Isotopendaten. Ist eine jährliche Auflösung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale für die Beantwortung spezifischer Fragestellungen zwar erforderlich, kann aufgrund einer sehr geringen Wachstumsrate und der zuvor genannten Gründe mithilfe der konventionellen Methode jedoch nicht erzielt werden, besteht die Möglichkeit, die Verläufe der stabilen Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie deutlich höher aufgelöst zu analysieren (FAIRCHILD ET AL., 2006A).

Die Anwendbarkeit der SIMS in der Speläothemenforschung wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach und vor allem im Hinblick auf hochaufgelöste $\delta^{18}\text{O}$ -Studien untersucht; beispielsweise von TREBLE ET AL. (2005), ORLAND ET AL. (2009), LIU ET AL. (2015) oder DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2018). Im Rahmen der SIMS-Analyse als in-situ-Analysetechnik werden geringe Mengen ($\approx 2 \text{ ng}$) an Calcitmaterial aus Tiefen von 1-2 μm aus der Oberfläche präpartierter Tropfsteinproben herausabladiert (TREBLE ET AL., 2005). Dies ermöglicht eine extrem hohe Probenahmeauflösung, welche infolge der instrumentellen Weiterentwicklung der SIMS (Cameca IMS 1270 \rightarrow Cameca IMS 1280) von anfangs 20-30 μm (TREBLE ET AL., 2005; TREBLE ET AL., 2007) auf 10-15 (ORLAND ET AL., 2014) bzw. $\approx 13 \mu\text{m}$ (DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2018) weiter gesteigert werden konnte, womit Untersuchungen auf saisonaler Zeitebene (z.B. ORLAND ET AL., 2009; LIU ET AL., 2015) auch bei geringeren Wachstumsraten in kühleren Klimaregionen ermöglicht werden (FAIRCHILD ET AL., 2006A). Dies stellt den großen Vorteil dieser Analyseverfahren gegenüber der konventionellen Methode dar (DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2018). Zwar wurde bei der Geräterweiterentwicklung auch gleichzeitig die Genauigkeit ($\delta^{18}\text{O}$) von $\pm 0,5\text{-}0,7 \text{ ‰}$ (2 SD = 2-fache Standardabweichung) (TREBLE ET AL., 2005) auf $\pm 0,3 \text{ ‰}$ (2 SD) (ORLAND ET AL., 2014) bzw. $\pm 0,34 \text{ ‰}$ (2 SD) (DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2018) verbessert, die Genauigkeit der konventionellen Methoden (bzw. der Messung mittels IR-MS) fällt mit $\approx 0,1 \text{ ‰}$ (2 SD) (TREBLE ET AL., 2005; LIU ET AL., 2015) aber immer noch deutlich besser aus. Folglich ist die SIMS-Analysetechnik vor allem für die $\delta^{18}\text{O}$ -Analyse im Rahmen von kurzen Zeitfenstern geeignet, in denen stärkere Schwankungen ($> 1,0 \text{ ‰}$) in dem Verlauf der stabilen Sauerstoffisotope auftreten (TREBLE ET AL., 2007).

Im Hinblick auf die Identifikation klimatischer Extremereignisse und/oder das Erkennen kurzfristiger Klimaveränderungen an der Oberfläche, besonders in Bezug auf den Verlauf von $\delta^{18}\text{O}$, wäre auch in Stalagmit KTH-2 eine jährliche Auflösung, vor allem im Überschneidungszeitraum mit den historischen Archiven ab 1400, wünschenswert. Wie zu sehen sein wird, entspricht die räumliche Auflösung der in dieser Arbeit durchgeführten stabilen Isotopenanalyse mittels Micromill-Probenahme und

anschließender IR-MS-Messung aufgrund einer stark verringerten Wachstumsrate im oberen, dem für das Projekt CheckExtrema ausschlaggebenden Wachstumsbereich, hingegen nicht der erhofften hohen zeitlichen Auflösung. Um trotzdem eine jährliche Auflösung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale zu erreichen, wurde zusätzlich zu der konventionellen Methode eine hochaufgelöste SIMS-Analyse in Form von zwei $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Linienmessung im obersten Bereich von Stal-KTH-2 durchgeführt.

Zusätzlich zu der Micromill-Beprobung, mithilfe derer sowohl die IR-MS- als auch die Datierungsproben gewonnen wurden, der stabilen IR-MS-Isotopenanalyse und der hochaufgelösten SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ - und - $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse wird nachfolgend auch auf die Datierung von Stalagmit KTH-2 und die verwendete $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Methode eingegangen, das aus den Altersdaten hervorgehende Altersmodell von Stal-KTH-2 beschrieben und damit die Notwendigkeit einer zusätzlichen, höheraufgelösten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse begründet. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der konventionellen Methode (Micromill + IR-MS) und die der SIMS-Analyse anhand eines rein methodischen Ansatzes miteinander verglichen. Dabei werden Unterschiede aufgezeigt, mögliche Gründe dafür erörtert und der Mehrwert der deutlich höheren Messauflösung der SIMS-Daten gegenüber der typischen Messauflösung der IR-MS-Daten herausgearbeitet.

Bezüglich der für dieses Kapitel relevanten theoretischen Grundlagen wird auf die Kapitel 2.3 und 2.4 verwiesen. Die Präparationsschritte, im Rahmen derer Stalagmit KTH-2 für die nachfolgenden Laboranalysen vorbereitet wurde, sind in Abschnitt 3.3.4 näher erläutert.

5.2 Materialien und Methoden

5.2.1 Entnahme des Probenpulvers mittels Micromill

Die Entnahme des Probenpulvers für die IR-MS-Analyse und die Durchführung der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierung an Stal-KTH-2 wurde hausintern mittels computergesteuerter Micromill (Hersteller: Electro Scientific Inc., USA) und zwei Bohrern aus gehärtetem Edelstahl (Hersteller: Brasseler) mit unterschiedlicher Bohrkopfbreite durchgeführt. Für die Beprobung wurde die präparierte Tropfsteinscheibe (Vorarbeiten siehe Abschnitt 3.3.4) auf eine Probenplatte geklebt und diese auf dem Probenahme-Tisch der Micromill fest eingespannt. Anschließend wurden mithilfe der Micromill-Software (Hersteller: Electro Scientific Inc., USA) am Computer Fräsmuster auf der Oberfläche der Tropfsteinscheibe festgelegt, entlang derer die Pulverproben herausgefräst werden sollten. Das Bild am Computer wird dabei von einem hochauflösenden Mikroskop (+ angeschlossener Kamera) bereitgestellt. Die gelegten Frässcans wurden einzeln und nacheinander beprobt und das jeweils nach den einzelnen Probenahmen gewonnene Bohrmehl für die nachfolgenden Laboranalysen in kleine Braunglasfläschchen (ca. 2,5 mL) überführt. Zwischen den jeweiligen Probenahmen wurden sowohl der Bohrkopf als auch die Oberfläche der Tropfsteinscheibe mithilfe eines Pinsels gereinigt.

Bezüglich der Calcitproben für die IR-MS-Analyse wurden für eine möglichst hochaufgelöste Probenahme von 0,09 mm linienförmige Frässpuren mit einer Breite von 5 mm (= Dimension senkrecht zur Wachstumsachse), einer Länge von 0,09 mm (= Dimension in Wachstumsrichtung) und einer Tiefe von 0,8 mm entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 aneinandergereiht und diese mithilfe eines Edelstahl-Bohrkopfs mit einem Durchmesser von 0,3 mm beprobt. Bei der Anordnung der Scans wurde darauf geachtet, die Scans an die Form einzelner Wachstumsschichten im Bereich der Wachstumsachse anzugleichen. Konnten gerade in der oberen hellen, fast farblosen Wachstumszone keine Laminae eindeutig identifiziert werden, wurden an den Positionen, an denen Wachstumsschichten sichtbar waren, Scans festgelegt und dazwischen anhand des Verlaufs dieser bereits angeordneten Scans interpoliert. Wichtig dabei zu erwähnen ist, dass die Länge der Scans auf die Distanz zwischen den Start- und Endpunkten bezogen wird und dadurch eine Beprobung entlang einer gleichbleibend breiten Frässpur ermöglicht wurde, welche in Abbildung 5.1 farblich dargestellt ist. Die Maße der Frässcans beruhen dabei vor allem auf der für eine zuverlässige und repräsentative IR-MS-Messung benötigten Probenmenge von ca. 0,7 mg (Pers. Komm., GESINE PREUSS, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE). Unter Berücksichtigung der gewöhnlichen Dichte von Calcit ($2,7 \text{ g/cm}^3$, MARKL, 2008) und einer geschätzten Porosität von 20 % des Tropfsteincalcits würde man ein Probenvolumen von $0,48 \text{ cm}^3$ ($5 \text{ mm} \times 0,09 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm}$) benötigen, um eine finale Probenmenge von 0,8 mg zu erhalten. Die Länge und Breite der Scans von 5 und 0,09 mm wurden festgelegt, um die Beprobung möglichst nahe entlang der Wachstumsachse durchführen und dabei die höchstmögliche Auflösung erzielen zu können. Die Bohrtiefe wurde dementsprechend angepasst, um die benötigte Probenmenge zu erhalten.

Um die gewünschte räumliche Auflösung bei einem gleichzeitig deutlich breiteren Bohrkopf zu erzielen, wurde die Beprobung außerhalb der Tropfsteinspitze begonnen und das Calcitmaterial mithilfe des eigentlich 0,3 mm breiten Bohrkopfs immer nur 0,09 mm entlang der Spur weggefräst. Zu Beginn einer neuen Wachstumszone – insgesamt wurden fünf optische Wachstumszonen in Stal-KTH-2 identifiziert (siehe Abbildung 5.1) – wurde die Tropfsteinplatte entsprechend gedreht und die Probenahme in einer neuen Orientierung bei gleicher Auflösung fortgeführt. Einer Überlastung der Micromill sowie einem Abbrechen des Bohrkopfes wurde dadurch vorgebeugt, dass die einzelnen Beprobungen in jeweils vier Bohrschritten mit je 0,2 mm (= 0,8 mm) Tiefe durchgeführt wurden. Die horizontale und vertikale Geschwindigkeit wurde dabei auf $50 \text{ } \mu\text{m/s}$ sowie die Rotationsgeschwindigkeit des Bohrkopfs auf 50 % eingestellt. Insgesamt wurden entlang der fünf Wachstumsbereiche 823 Proben für die stabile Isotopenanalyse mittels IR-MS entnommen.

Hinsichtlich einer umfassenden $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Altersbestimmung von Stal-KTH-2 wurde an acht Stellen (U1-U8) Probenmaterial für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung und an 21 Probenahmepunkten (C1-C21) Calcitpulver für die ^{14}C -Datierung herausgefräst. Bei der Festlegung einer möglichst aussagekräftigen

Position der jeweiligen Datierungspunkte wurden die bereits zuvor anhand der Wachstumsrichtung von Stal-KTH-2 identifizierten fünf optischen Wachstumszonen in die Überlegungen miteinbezogen: Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte wurden demnach – wenn möglich – immer jeweils zu Beginn einer neuen Wachstumszone positioniert, wobei in der ersten und längsten Wachstumszone jeweils zu Beginn und am Ende und zusätzlich dazu dazwischen drei weitere Probenahmepunkte festgelegt wurden. Im Fall der ^{14}C -Datierung wurden die Probenahmepunkte immer jeweils vor und nach einem Zonenwechsel angeordnet; in der ersten Wachstumszone sind zusätzlich dazu sechs weitere Probenahmepunkte festgelegt. Dabei wurde versucht, dass sowohl die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - als auch die ^{14}C -Probenahmepunkte möglichst parallel zu den jeweiligen Zonenwechseln verlaufen und die Probenahmepunkte dazwischen – bei sichtbarer Lamination – den Wachstumsschichten möglichst genau folgen. Weiterhin wurde darauf geachtet, alle Bohrungen möglichst im Bereich der Wachstumsachse durchzuführen, wobei die 5 mm breite Frässpur für die Beprobung der IR-MS-Proben hier bereits berücksichtigt wurde. Zusätzlich zu den 16 auf der Oberfläche der Tropfsteinscheibe und anhand der fünf Wachstumsabschnitte angeordneten ^{14}C -Probenahmepunkten wurden fünf weitere Punkte direkt an der äußersten Spitze von Stal-KTH-2 festgelegt, um in diesem jüngsten Wachstumsbereich den ^{14}C -Bombenpeak zu identifizieren. Die Positionen aller Bohrungen sind ebenfalls in Abbildung 5.1 farblich markiert.

Für die Datierungen war die Vorgabe ca. 300 mg ($^{230}\text{Th}/\text{U}$) und ca. 10 mg (^{14}C) Probenmaterial zu gewinnen (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE). Um diese benötigten Probenmengen zu erreichen, wurden für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben vorab eine Länge von 9, eine Breite von 3,5 und eine Tiefe von 4 mm berechnet. Für die 16 gewöhnlichen ^{14}C -Datierungsproben lag die Länge bei 4, die Breite bei 0,5 und die Tiefe bei 2,5 mm. Für die Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks wurde möglichst hochaufgelöst mit Abständen von 0,2 mm untersucht, weshalb Länge, Breite und Tiefe der fünf extra dafür durchgeführten ^{14}C -Proben mit 12, 0,2 und 2,5 mm berechnet wurden. Die Längen der Bohrlöcher variierten aufgrund der unterschiedlichen Formen der Bohrlöcher im Anschluss stärker, bei jeweils gleichbleibenden Breiten und Tiefen. Aufgrund der Größe der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsbohrungen wurde die Probenahme mit einem Edelstahl-Bohrkopf mit einem Durchmesser von 1 mm durchgeführt; für die ^{14}C -Datierungen wurde erneut der Edelstahl-Bohrkopf mit 0,3 mm Durchmesser eingesetzt. Ob die erforderliche Probenmenge erreicht wurde bzw. bereits schon während des Probenahmeverganges vorab erreicht werden konnte, wurde über Zwischenwägungen (Genauigkeit Waage: 0,1 mg) kontrolliert. Im Rahmen der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Bohrungen wurde die erforderliche Pulvermenge schon vorab erreicht, weshalb alle acht Bohrlöcher lediglich 2,5 mm tief gebohrt wurden. Sowohl die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - als auch die ^{14}C -Datierbohrungen wurden in jeweils 10 Bohrschritten mit je 0,25 mm (= 2,5 mm) Tiefe durchgeführt. Die horizontale und vertikale Geschwindigkeit waren dabei identisch zu der Probenahme der IR-MS-Proben. Für die Vorbereitung eines Altersmodells wurde die

Entfernung der Bohrlöcher von der Tropfsteinspitze [DFT] mithilfe der Micromill-Software exakt vermessen. Dabei wurde für die DFT-Angabe [mm] jeweils die mittlere Tiefe der einzelnen Bohrlöcher verwendet.

In Abbildung 5.1 ist die Frässpur (blau) markiert, entlang derer die Calcitproben für die stabile Isotopenanalyse mittels IR-MS mit einer Auflösung von 90 µm entnommen wurden. Mit rot sind die Bohrungen für die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und mit grün die Bohrungen für die ^{14}C -Datierung gekennzeichnet. Zusätzlich ist der Messbereich der SIMS-Analyse (türkis) am Gegenstück grob eingezeichnet (weitere Informationen in Abschnitt 5.2.4). Weiterhin wurde hier bereits auch die Analysespur (orange) der Haupt- und Spurenelementanalyse mittels LA-ICP-MS (weitere Informationen in Abschnitt 6.2.1) berücksichtigt.

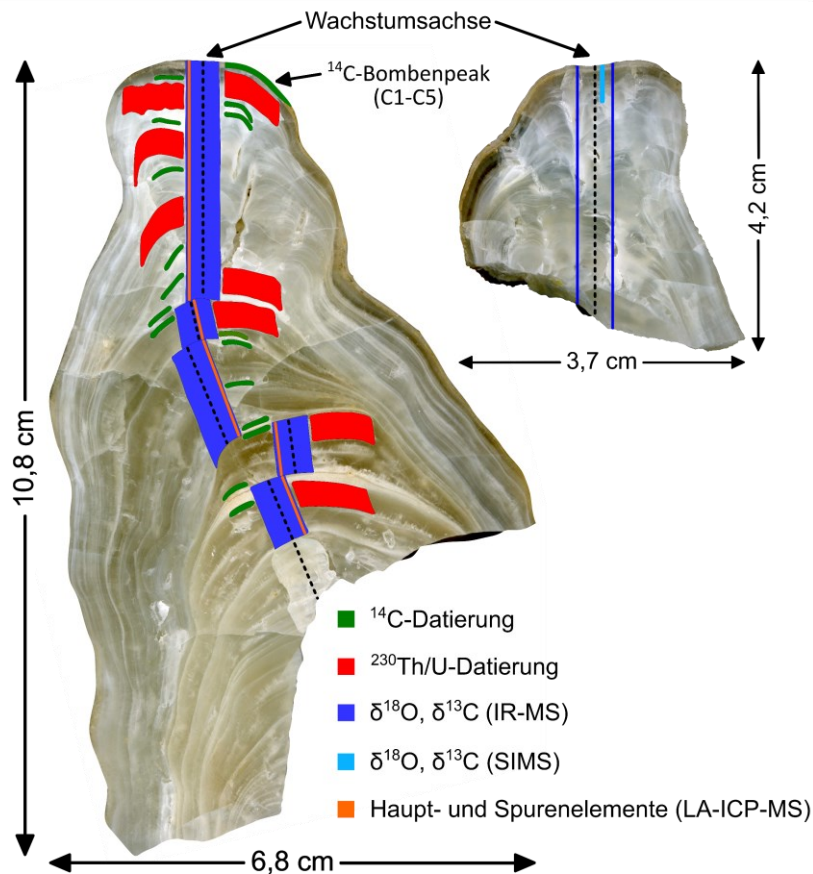


Abbildung 5.1: Übersicht über die durchgeführten Labormethoden (Scan: EPSON Perfection 3170 Photo, 1.200 dpi; Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

5.2.2 Altersbestimmung mittels $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsmethode

Die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung der Proben U1-U8 wurde unter Einsatz eines Neptune Plus Multikollektor Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma (MC-ICP-MS) (Hersteller: Thermo Fisher Scientific) am Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Heidelberg durchgeführt. Für weitere wichtige Informationen hinsichtlich der Probenvorbereitung und -präparation, der Durchführung der

Messungen und der Datenbearbeitung und -korrektur, speziell für die hier verwendete Neptune Plus MC-ICP-MS, wird auf ARPS (2017) und WARREN (2017) verwiesen. Für die Berechnung der Alter wurden die Halbwertszeiten nach CHENG ET AL. (2000) verwendet. Die Detrituskorrektur wurde unter Annahme eines Th/U-Aktivitätsverhältnisses der oberen kontinentalen Kruste von $3,8 \pm 1,9$ und einem säkulären Gleichgewicht zwischen ^{230}Th , ^{234}U und ^{238}U durchgeführt (siehe Abschnitt 2.4.2) (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE).

Die ^{14}C -Datierung der Proben C1-C21 erfolgte in Mannheim am Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie gGmbH (CEZA) mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) (Modell: MICADAS, Hersteller: Ionplus). Weitere wichtige Informationen hinsichtlich Probenvorbereitung, Messdurchführung und Ergebnisauswertung sind überwiegend speziell für die hier verwendete MICADAS AMS z.B. in SYNAL ET AL. (2007), WACKER ET AL. (2010) oder GOTTSCHALK ET AL. (2018) zu finden. Die Kalibration der Radiokarbonalter erfolgte mit der Kalibrationskurve IntCal13 nach REIMER ET AL. (2013). Der DCP wurde über zwei $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben mit geringen Altersunsicherheiten mit direkt daneben liegenden ^{14}C -Datierungsproben bestimmt. Für die Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks wurden über die gemessenen ^{14}C -Alter und das exponentielle Zerfallsgesetz (mit $T_{1/2} = 5.730$ Jahren) die ^{14}C -Aktivitäten (ρMC) der Radiokarbonproben berechnet, um diese mit dem ^{14}C -Aktivitätsverlauf der Atmosphäre abgleichen zu können. (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE)

Das Altersmodell von Stal-KTH-2 wurde mittels linearer Regression zwischen den $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsproben mithilfe von Origin Pro erstellt. Alle Alter wurden in Jahren angegeben.

5.2.3 $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse mittels Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IR-MS)

Die Messung der Calcitproben erfolgte mit dem IR-MS-Analysegerät Delta V Advantage des Herstellers Thermo Fisher Scientific, dem die GasBench II als automatisches Karbonatpräparations-System vorangeschaltet ist. Die Calcitproben wurden im Rahmen von insgesamt drei Proben-Batches (1: Proben 1-380; 2: Proben 381-395; 3: Proben 395-823) analysiert, wobei in drei Probengefäßen im Nachhinein kein Probenmaterial mehr auffindbar war (Pers. Komm., GESINE PREUSS, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE) und die Isotopie folglich nur an 820 Proben bestimmt werden konnte. Aufgrund der großen Probenzahl und der geringen Probenmenge wurde der Großteil der Proben jeweils nur einmal analysiert; das finale Messergebnis jeder Probeneinzelmessung repräsentiert dabei den Mittelwert aus 8-10 Einzelinjektionen. Proben, die stark abweichende $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu den stabilen Isotopenverhältnissen der vorherigen Probe aufwiesen, wurden zu Kontrollzwecken ein zweites Mal gemessen (Pers. Komm., GESINE PREUSS, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE). Insgesamt wurden an 77 Proben Kontrollmessungen durchgeführt und aus beiden Messwerten jeweils der Mittelwert gebildet. Die Genauigkeit der Probeneinzelmessungen wurde anhand der absoluten Standardabweichung der jeweiligen Mittelwerte aus den 8-10 Einzelinjektionen ermittelt.

Zur Qualitätssicherung der IR-MS-Analyse wurde der Carrara-Inhouse-Standard verwendet, welcher gegen den zertifizierten Standard NBS 19 eingemessen wurde. Im Rahmen von Proben-Batch 1, 2 und 3 wurde dieser 155, 11 und 202 Mal (bei jeweils 8-10 Injektionen) mitgemessen. Die Messergebnisse werden als stabile Isotopenverhältnisse ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) [‰] relativ zu VPDB angegeben.

5.2.4 Hochaufgelöste $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse auf Grundlage der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Wie bereits erwähnt wurde die SIMS-Analyse an dem obersten Teilstück der zweiten Tropfsteinscheibe durchgeführt (siehe Abbildung 5.1). Nach dem Schleif- und Poliervorgang wurde auf der Oberfläche der Tropfsteinspitze der Verlauf der Frässpur aufgezeichnet, entlang derer am Gegenstück die Proben für die IR-MS-Analyse herausgefräst wurden. Damit wurde der Messbereich vorgegeben, in dem die SIMS-Analyse durchgeführt werden sollte, um die Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beider Isotopen-Analysen später bestmöglich vergleichen zu können. Am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg wurde zur weiteren Vorbereitung dieser eingezeichnete Bereich aus der Tropfsteinspitze herausgetrennt, zusammen mit sieben Körnchen eines Marmor-Inhouse-Standards zur Kalibration auf einem Probenträger in Epoxidharz eingebettet und der Probenträger bzw. die Probe und die Standards glattgeschliffen und poliert.

Um die Position und den Verlauf möglicher Messlinien zuverlässig festlegen zu können, wurde die Calcitoberfläche vorab auf das Vorhandensein größerer Löcher und Risse oder anderer Inhomogenitäten wie beispielsweise Einschlüsse weiterer Mineralphasen bzw. -körner kontrolliert, da diese sich negativ auf die Qualität der SIMS-Analyse auswirken können (z.B. TREBLE ET AL., 2005; LIU ET AL., 2015). Hierzu wurde der Probenträger vorab unter Hochvakuum mit Kohlenstoff bedampft (Bedampfungsanlage Q150T ES, Hersteller: Quorum; Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG) und im Anschluss daran die Proben- und Standardoberfläche mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) (Modell: Leo 440, Hersteller: Carl Zeiss AG) mit eingebautem 4-Quadranten-Rückstreuelektronen-Detektor (QBSD-Detektor) bei einer Beschleunigungsspannung von 20,00 kV mit 63- bis 300-facher Auflösung abgebildet. Anschließend wurde die Kohlenstoffbeschichtung abgeschliffen, der Probenträger mit deionisiertem Wasser und Methanol gereinigt, getrocknet und die Probe und die Standards mit ca. 50 nm Gold beschichtet, um einer Aufladung der Calcitoberflächen in der Hochvakuum-Messkammer der SIMS während der Analyse entgegenzuwirken (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG).

Die in-situ Messung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde anschließend mit der Ionensonde Cameca IMS 1280-HR am Heidelberger Ionensonden-Labor (HIP), angesiedelt am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg, durchgeführt. Als Primärionenstrahl diente ein Strahl aus $^{133}\text{Cs}^+$ -Ionen mit einer Energie von 20 keV und einem Primärstrom von ca. 0,7 nA. Vor der eigentlichen Messung wurde

der Primärionenstrahl auf der Probenoberfläche fokussiert und im Rahmen der $\delta^{18}\text{O}$ -Messung ein 20-sekündiges Vorsputtern mit einem $6\ \mu\text{m}$ -Raster durchgeführt, um mögliche Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Im Rahmen der $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse wurde die Vorsputter-Zeit auf 120 s und die Größe der Rasterung auf $7\ \mu\text{m}$ erhöht. Für die eigentliche Messung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lag die Rastergröße bei $5\ \mu\text{m}$. Gerastert wurde, um ein gleichmäßig tiefes Loch in der Calcitoberfläche zu erzeugen. In Kombination mit der Goldbeschichtung kompensierte ein Elektronenstrahl aus einer Elektronenkanone (engl. „normal incidence electron gun“, NEG) eine mögliche Probenaufladung während der Messdurchführung. Die freigesetzten negativen Sekundärionen wurden auf 10 keV beschleunigt und der Sekundärionenstrahl über den Eintrittsspalt und die Feldblende vor jeder Messung über eine Dauer von rund 60 s automatisch zentriert. Die Messung der Sekundärionen erfolgte über Multikollektion und einen NMR-stabilisierten Massenspektrometer, was ein stabiles Magnetfeld garantierte und die simultane Zählung der ^{16}O - und ^{18}O - bzw. ^{12}C - und ^{13}C -Sekundärionen ermöglichte.

Gezählt wurden ^{16}O und ^{18}O mit zwei Faraday-Detektoren bei Widerständen von $10^{10}\ \text{Ohm}$ für ^{16}O bzw. $10^{11}\ \text{Ohm}$ für ^{18}O und einer Massenauflösung von ca. 2000. Während ^{12}C ebenfalls mithilfe eines Faraday-Detektors (Widerstand = $10^{11}\ \text{Ohm}$) gezählt wurde, fand die Zählung der ^{13}C -Sekundärionen mithilfe eines Elektronenmultipliers bei einer Totzeit von 42 ns statt; beides bei einer Massenauflösung von ca. 5000. Zusätzlich zu ^{12}C und ^{13}C wurde im Rahmen der $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse außerdem auch $^{12}\text{CH}_2$ detektiert; ebenfalls mit Elektronenmultiplier bei einer Totzeit von 65 ns und einer Massenauflösung von 5000. Die Detektion erhöhter Mengen an $^{12}\text{CH}_2$ deutet auf Verunreinigungen der Proben- und/oder Standardoberfläche mit Epoxidharz oder weiterer org. Verbindungen hin und könnte die Zählrate der ^{13}C -Sekundärionen beeinträchtigen bzw. verfälschen (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG). Die eigentliche Mess- bzw. Zählzeit lag nach dem 20- ($\delta^{18}\text{O}$) und 120-sekündigen ($\delta^{13}\text{C}$) Vorsputtern und der 60-sekündigen automatischen Strahlzentrierung im Falle der $\delta^{18}\text{O}$ -Messung bei 80 s, wobei sich dieser Messzeitraum aus 20 Messzyklen mit einer Integrationszeit von 4 s pro Zyklus zusammensetzt. Im Falle der $\delta^{13}\text{C}$ -Messung lag die eigentliche Messzeit bei 250 s (25 Messzyklen à 10 s). Die absolute Standardabweichung des Mittelwertes der im Rahmen dieser 20 Messzyklen gemessenen $20\ ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - bzw. $25\ ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse ergibt somit die Präzision der Einzelpunktmessungen. Insgesamt lag die Messzeit pro Probe für $\delta^{18}\text{O}$ somit bei rund 160 s und für $\delta^{13}\text{C}$ bei etwa 430 s.

Insgesamt wurden sowohl für $\delta^{18}\text{O}$ als auch für $\delta^{13}\text{C}$ jeweils zwei Linienmessungen unterschiedlicher Länge (hier Angabe in μm) durchgeführt, wobei alle vier Messlinien bei $0\ \mu\text{m}$ DFT beginnen. Messlinie 1 für $\delta^{18}\text{O}$ (ML O1) besitzt eine Länge von $7.795\ \mu\text{m}$ und weist von $0\text{-}930\ \mu\text{m}$ DFT eine räumliche Auflösung von $15\ \mu\text{m}$ und von $930\text{-}7.795\ \mu\text{m}$ DFT eine räumliche Auflösung von $7\ \mu\text{m}$ auf. Die Anzahl der Punktmessungen liegt insgesamt bei 1.044 Stück. Messlinie 2 für $\delta^{18}\text{O}$ (ML O2) weist eine Länge

von 7.677 μm und eine Messpunktanzahl von 1.020 auf, wobei von 0-901 μm DFT mit 15 μm -Auflösung und von 901-7.677 μm DFT mit 7 μm gemessen wurde. Die Längen der beiden Messlinien für $\delta^{13}\text{C}$ sind mit 990 μm (Messlinie 1 (ML C1), 63 Messpunkte) und 1.155 μm (Messlinie 2 (ML 2C), 71 Messpunkte) deutlich kürzer, weshalb hier die räumliche Auflösung über die gesamte Messstrecke bei 15 μm liegt. Wie in Abschnitt 5.3.2 zu sehen sein wird, sind die Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den IR-MS-Daten im Vergleich zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im oberen Wachstumsbereich von Stal-KTH-2, mit Ausnahme des jüngsten Wachstumsbereich (0 bis ca. 900 μm DFT), deutlich weniger stark ausgeprägt, weshalb der Fokus bei den $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Messungen vor allem auf diesen jüngsten Bereich gelegt wurde.

Die vier Messlinien wurden jeweils in Form von mehreren Abschnitten gemessen, wobei die Abschnitte jeweils aus mehreren Proben-Batches und die Proben-Batches wiederum aus einer unterschiedlichen Anzahl an Messpunkten bestehen. Zwischen den Proben-Batches eines jeden Messabschnittes wurde für die Kalibration der SIMS-Messung und die Bestimmung der Genauigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse Punktmehrfachmessungen auf den sieben Körnchen des Marmor-Inhouse-Standards in Form von Linienmessungen durchgeführt. Die Messauflösung der jeweiligen Standardlinienmessung entsprach der Messauflösung des vorherigen Proben-Batches und lag demnach ebenfalls entweder bei 15 oder 7 μm . Die Anzahl der Punktmessungen pro Standardlinienmessung war ebenfalls von Messlinie zu Messlinie verschieden: Messlinie ML O1 setzt sich aus insgesamt 10 Messabschnitten zusammen, im Rahmen derer wiederum 3-6 Proben-Batches mit wiederum 11-26 Messpunkten gemessen wurden. Der Marmor-Inhouse-Standard wurde pro Messabschnitt 4-7 Mal mehrfach analysiert, wobei pro Standardmessung an jeweils fünf Linienpunkten gemessen wurde. Messlinie ML O2 besteht aus 15 Messabschnitten mit 1-5 Proben-Batches mit wiederum 16-30 Messpunkten. Der Marmor-Inhouse-Standard wurde pro Messabschnitt 1-6 Mal mit jeweils 5-7 Punktmessungen analysiert. Messlinie ML C1 besteht aufgrund der geringen Länge aus nur zwei Messabschnitten bzw. insgesamt sechs Proben-Batches, im Rahmen derer 10-13 Punktmessungen durchgeführt wurden. Dazwischen wurde der Standard im Rahmen von acht Linienmessungen mit jeweils 4-6 Messpunkten analysiert. Messlinie ML C2 besteht ebenfalls aus nur zwei Messabschnitten, für die im Rahmen von sieben Proben-Batches jeweils 10-12 Punktmessungen ausgeführt wurden. Dazwischen fanden neun Standardlinienmessungen mit jeweils 5 Messpunkten statt. Im Rahmen der vier Messlinien ML O1, ML O2, ML C1 und ML C2 fanden bei 1.044, 1.020, 63 und 71 Punktmessungen somit 260, 292, 34 und 45 Standardmessungen statt. In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Informationen zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Übersicht über Auflösung und Länge der vier Messlinien, die verschiedene Anzahl an Messabschnitten, Proben-Batches und Messpunkten sowie die Gesamtanzahl der Messpunkte und Standardmessungen.

Messlinie	Auflösung [μm]	Länge [μm]	Abschnitte; Proben-Batches; Messpunkte	Messpunkte Gesamt	Standardmessungen Gesamt
ML O1	15 + 7	7.795	9; 3-6; 11-26	1.044	260
ML O2	15 + 7	2.057	15; 1-5; 16-30	1.020	292

Messlinie	Auflösung [µm]	Länge [µm]	Abschnitte; Proben-Batches; Messpunkte	Messpunkte Gesamt	Standardmessungen Gesamt
ML C1	15	990	1; 5; 10-11	63	34
ML C2	15	1.155	1; 5; 10-12	71	45

Die Isotopie des verwendeten Marmor-Inhouse-Standards wurde am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg mittels IR-MS (Gerät: MAT 253+, Hersteller: Thermo Fisher Scientific) ermittelt und liegt für $\delta^{18}\text{O}$ bei $-2,13 \pm 0,15$ (n = 36) und für $\delta^{13}\text{C}$ bei $2,01 \pm 0,22$ ‰ (n = 36) (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE). Diese Werte dienten als Referenzwerte für die SIMS-Analyse. Im Anschluss an die vier Linienmessungen wurde am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg ein hochaufgelöstes Durchlicht-Kachelbild von dem Probenstück bzw. dem Messbereich erstellt.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsergebnisse und Altersmodell von Stalagmit KTH-2

In Tabelle 5.2 sind die wichtigsten Ergebnisse der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung zusammengefasst; die bereits Detritus-korrigierten Alter und Altersfehler sind in Jahren angegeben. Die für die Berechnung des DCP im Rahmen der ^{14}C -Datierung verwendeten Proben sind rot markiert. Die vollständigen Datierungsergebnisse sind in Anhang 2.2 (Anhang 2) enthalten.

Tabelle 5.2: Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der acht $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben. Die gezeigten Alter sind bereits Detritus-korrigiert. Die für die Berechnung des DCP verwendeten Proben sind rot markiert.

Probe	DFT [mm]	Alter (Detritus-korr.) [a]	Fehler [a]	^{238}U [ng/g]	^{232}Th [ng/g]	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{A}}$
U1	3,23	2.320	200	88,1	1,85	5,26
U2	5,16	1.280	280	73,2	2,17	2,51
U3	10,6	1.460	220	71,8	1,70	3,25
U4	20,4	nicht bestimmbar	/	99,8	1,82	6.555
U5	29,6	1.280	240	95,6	2,61	2,73
U6	34,0	1.585	41	114	0,28	27,4
U7	53,7	2.915	59	97,5	0,08	137
U8	62,4	4.170	46	127	0,15	146

Genau wie die in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Vordatierung des Tropfsteins weisen auch die acht $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben von Stal-KTH-2 sehr niedrige ^{238}U -Konzentrationen auf, welche mit einem Mittelwert von $95,9 \pm 18,8$ ng/g (Median = 96,7 ng/g) im Bereich der ^{238}U -Konzentration der Vordatierung liegen (104 ng/g). Die ^{232}Th -Konzentrationen sind hingegen in allen acht Datierungsproben mit durchschnittlich $1,33 \pm 1,00$ ng/g (Median = 1,76 ng/g) deutlich geringer (Vordatierung: Ca. 20 ng/g). Das Alter der Datierungsprobe U4 konnte aufgrund von extrem hohen Werten für $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_{\text{A}}$ und $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{\text{A}}$ (siehe Tabelle 5.2 bzw. Anhang 2.2), welche vermutlich auf

eine Kontamination bei der Probenaufbereitung zurückzuführen sind (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE), nicht bestimmt werden, weshalb auf diese Probe nicht weiter eingegangen wird. Die Datierungsproben U1, 2, 3 und 5 weisen mit 71,8-95,6 ng/g vergleichsweise niedrige ^{238}U -Konzentrationen auf. Gleichzeitig besitzen diese Proben mit 1,70-2,61 ng/g verhältnismäßig hohe ^{232}Th -Konzentrationen. Die $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ -Aktivitätsverhältnisse liegen mit Werten zwischen 2,51 und 5,26 deutlich < 20 , was darauf hindeutet, dass diese Proben durch detritisches ^{230}Th verunreinigt wurden (siehe Abschnitt 2.4.2.4). Im Gegensatz dazu zeigen die Datierungsproben U6-U8 in Tiefen von 34,0-62,4 mm mit 97,5-127 ng/g vergleichsweise hohe ^{238}U - und mit 0,08-0,28 ng/g verhältnismäßig niedrige ^{232}Th -Konzentrationen. Die $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_A$ -Werte liegen mit 27,4-146 > 20 , was zeigt, dass hier das radiogene ^{230}Th dominiert (siehe Abschnitt 2.4.2.4). Die deutlich stärkeren Detrituskorrekturen im jüngeren Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 haben zur Folge, dass die Fehler der Datierungsproben U1, 2, 3 und 5 mit Werten von 200 bis 280 a sehr viel höher sind als die Fehler der Datierungsproben U6-U8 (41-59 a) und mit einem Mittelwert von 235 ± 34 a (Median = 230 a) fast fünfmal so hoch ausfallen (U6-U8: Mittelwert = 49 ± 9 a, Median = 46 a). Die Alter der sieben $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Proben liegen zwischen 1.280 ± 240 (U3) und 4.170 ± 46 a (U8).

In Tabelle 5.3 sind die wichtigsten Ergebnisse der 21 ^{14}C -Datierungsproben zusammengefasst, deren Alter über die Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks (C1-C5) und klassisch über die noch verbleibende ^{14}C -Konzentration im Calcit ermittelt wurden (C6-C21) (siehe Abschnitt 2.4.3) und die ebenfalls in Jahren angegeben sind. Alle Datierungsergebnisse sind in Anhang 2.3 (Anhang 2) zu finden.

Tabelle 5.3: Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der ^{14}C -Datierungsproben, deren Alter über die Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks und auf konventionelle Art und Weise ermittelt wurden. Die gezeigten Alter der Proben C6-C21 sind bereits DCP-korrigiert.

Probe	DFT [mm]	Alter [a]	Fehler [a]	^{14}C -Aktivität [pMC] (berechnet)
C1	0,10	15	10	104
C2	0,30	26	10	107
C3	0,50	36	10	110
C4	0,70	46	10	111
C5	0,90	51	10	110
C6	2,13	216	53	91,1
C7	5,87	826	55	81,7
C8	7,29	891	55	80,8
C9	7,73	1.049	53	78,6
C10	15,2	1.188	53	76,7
C11	24,4	1.234	53	76,1
C12	28,2	1.395	55	74,0
C13	31,2	1.716	53	70,0
C14	32,7	1.623	53	71,1
C15	36,7	1.537	53	72,2

Probe	DFT [mm]	Alter [a]	Fehler [a]	¹⁴ C-Aktivität [pMC] (berechnet)
C16	38,0	1.847	54	68,4
C17	43,9	1.787	54	69,1
C18	51,2	1.964	54	67,0
C19	52,2	2.891	55	57,0
C20	58,7	2.737	54	58,5
C21	61,3	3.601	54	50,3

Die Proben C1-C5 zeigen ¹⁴C-Aktivitäten > 100 pMC. Nach einem Abgleich dieser fünf ¹⁴C-Aktivitäten mit dem ¹⁴C-Aktivitätsverlaufs des Bombenpeak der nördlichen Hemisphäre unter Berücksichtigung einer Abschwächung und zeitlichen Verschiebung des anthropogen induzierten Radiokarbonsignals wurde der Wachstumszeitraum der obersten fünf Radiokarbonproben auf die Jahre 2001 (C1), 1990 (C2), 1980 (C3), 1970 (C4) und 1965 (C5) festgelegt. Für die Berechnung der in Tabelle 5.3 angegebenen Alter der fünf ¹⁴C-Bombenpeak-Proben wurde ein potentielles Wachstum von Stal-KTH-2 bis zur Entnahme im Jahr 2016 angenommen und die Differenz zwischen dem Entnahmehjahr und den ermittelten Wachstumsjahren berechnet. Die Altersunsicherheit wurde im Rahmen der Anpassung an den ¹⁴C-Bombenpeak auf ±10 Jahre festgelegt. (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE).

Die Ermittlung des DCP für die Korrektur der ¹⁴C-Alter der Radiokarbonproben C6-C21 wurde mithilfe der vier Datierungspunkte U6 und C14 sowie U7 und C19 durchgeführt (siehe Abbildung 5.2). Die zeitliche Differenz zwischen den jeweiligen ²³⁰Th/U- und ¹⁴C-Datierungsproben in nahezu gleicher Tiefe betrug in beiden Wachstumsbereichen durchschnittlich rund 331 a, weshalb dieser Zeitraum als DCP-Korrektur von den gemessenen ¹⁴C-Altern subtrahiert wurde (Pers. Komm., DR. TOBIAS KLUGE, KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE). Die Fehler der 16 DCP-korrigierten ¹⁴C-Alter wurden anschließend über den mittleren Fehler der beiden ²³⁰Th/U- und die individuellen Fehler der ¹⁴C-Alter berechnet und liegen (nach der DCP-Korrektur) zwischen 53 und 55 a bei einem Mittelwert von 54±1 a (Median = 53 a). Die Alter der 21 ¹⁴C-Proben liegen zwischen 15±10 a (C1) und 3.601±54 a (C21).

In Abbildung 5.2 ist das vollständige Altersmodell von Stalagmit KTH-2 ersichtlich. Aufgrund der großen Altersfehler und dem inkonsistenten Zusammenhang zwischen Alter und DFT wurden die vier Datierungsproben U1, 2, 3 und 5 (rot gekennzeichnet) nicht für die Erstellung des Altersmodells miteinbezogen. Ebenso wurde die Probe C20 (ebenfalls rot gekennzeichnet) aufgrund des vergleichsweise stark abweichenden ¹⁴C-Alters nicht für das lineare Regressionsmodell berücksichtigt. Vor der eigentlichen Durchführung der Altersmodellierung wurde außerdem aufgrund des engen räumlichen Bezugs der beiden Datierungsproben C18 und C19 und des gleichzeitig vorherrschenden großen Altersunterschieds ein Hiatus zwischen beiden Probenpositionen vermutet. Da mithilfe der ²³⁰Th/U-Datierungsprobe U7 das Alter der Probe C19 bestätigt wird und die Proben C18 und C19 direkt

vor und nach einem sichtbaren Wachstumsabschnittswechsel positioniert sind (siehe Abbildung 5.1), ist eine Wachstumsunterbrechung bei ca. 51,7 DFT relativ wahrscheinlich. Weiterhin zeigen auch die Datierungsproben C21 und U8 einen engen räumlichen Bezug zueinander bei einem gleichzeitig großen Altersunterschied, was ebenfalls auf einen Hiatus in ca. 61,9 mm DFT hindeutet.

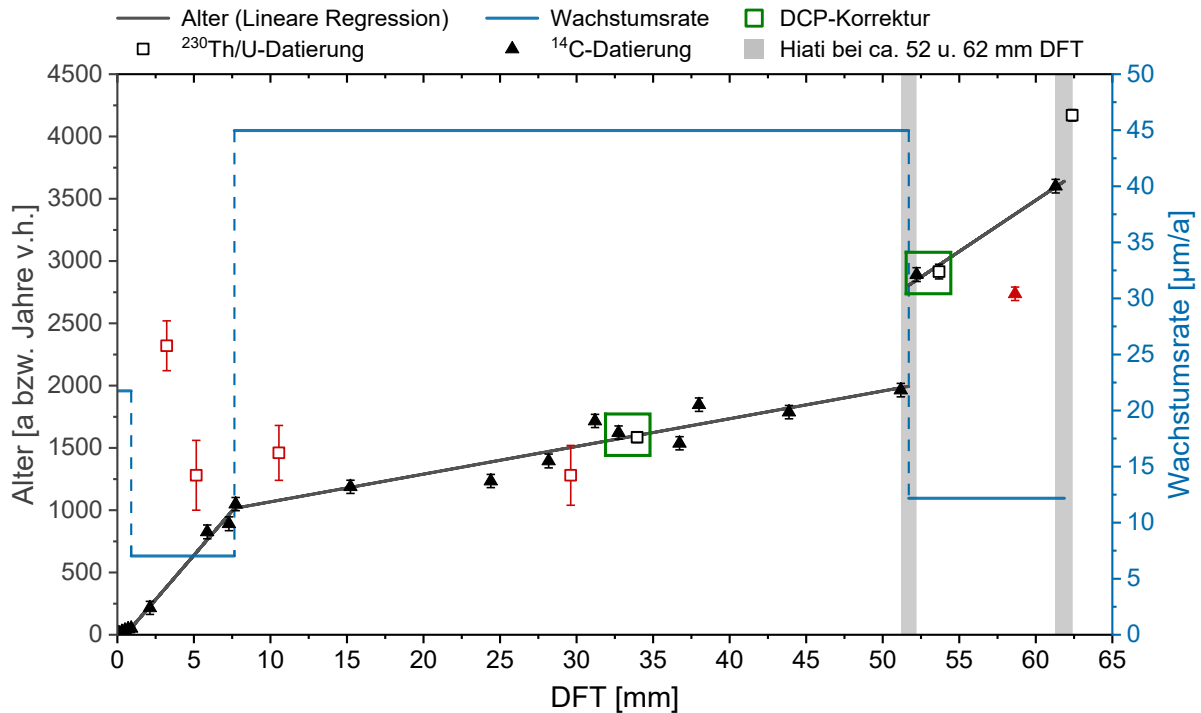


Abbildung 5.2: Vollständiges Altersmodell von Stal-KTH-2, welches aus drei $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkten (U6-U8) und 20 ^{14}C -Datierungspunkten mithilfe von linearer Regression, der Anpassung der obersten fünf ^{14}C -Datierungsproben an den ^{14}C -Bombenpeak und der Identifikation zweier Hiati in ca. 52 und 62 mm DFT (hellgraue Balken) konstruiert wurde. Die drei nicht verwendeten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte U1, 2, 3 und 5 sowie der nicht verwendete ^{14}C -Datierungspunkt C20 sind rot markiert. Die Wachstumsraten in den vier identifizierten Wachstumsbereichen wurden auf Grundlage der linearen Altersverläufe und der Steigung der vier Regressionsgeraden ermittelt. Die Positionen der für die DCP-Korrektur verwendeten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsproben sind durch zwei olivfarbene Vierecke markiert (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Wie in Abbildung 5.2 zu sehen ist, wurden im datierten Bereich von Stal-KTH-2 mithilfe der identifizierten Wachstumsunterbrechungen und der Alters- und Tiefenangaben aller weiterer $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsproben insgesamt vier Wachstumsbereiche festgelegt und damit vier lineare Regressionsgeraden an die Datierungspunkte angepasst. Die Altersfehler der einzelnen Datierungspunkte wurden als Gewichtung mit in die Anpassung der Geraden eingebunden. Anhand der Steigung der Regressionsgeraden konnte die Wachstumsgeschwindigkeit in dem jeweiligen Wachstumsbereich berechnet werden. Um eine Überschneidung der Wachstumsabschnitte zu erreichen und damit eindeutige Wachstumsänderungen tiefengenau festzulegen, wurden die Regressionsgeraden bereichsweise über die jeweiligen Datierungsproben hinaus leicht verlängert oder verkürzt.

Die Auflösung des Altersmodells wurde außerdem gleich zu Beginn auf 1 µm festgelegt, um alle in dieser Abschlussarbeit erhobenen Datensätze und Tiefenprofile geochemischer und isotopischer

Proxies in die Altersstruktur übertragen zu können. Bei der nachfolgenden Beschreibung des Altersmodells und der Wachstumsdauer der vier Wachstumsbereiche wird das Jahr 2016 als Entnahmegeschicht als zeitlicher Bezugspunkt angenommen und dementsprechend bei der Angabe der jeweiligen Alter als „Jahre v.h.“ das „heute“ auf das Jahr 2016 bezogen. Bezüglich der Skalierung der Y-Achse in Abbildung 5.1 sind die Bezeichnungen „Alter [a]“ und „Alter [Jahre v.h.]“ identisch.

In Tabelle 5.4 sind die wichtigsten Informationen zu den vier Wachstumsbereichen des in Abbildung 5.2 dargestellten Altersmodells zusammengefasst. Die μm -genauen Tiefendaten (mit den jeweils dazugehörigen Altersdaten) des Altersmodells sind auf dem Server des AGW/KIT zu finden.

Tabelle 5.4: Übersicht über die wichtigsten Daten der vier festgelegten Wachstumsbereiche in Stal-KTH-2, deren jeweiliger Zusammenhang zwischen DFT und Alter sowie die Wachstumsgeschwindigkeit über lineare Regression ermittelt wurde.

Bereich	Länge [mm DFT]	Verwendete Datierungsproben	Zeitraum [Jahre v.h.]	Geradensteigung (+ Standardfehler) [a]	r_p	Wachstumsrate [$\mu\text{m}/\text{a}$]
W1	0,00-0,90	C1-C5	12-53	46,0 \pm 3,21	0,99	21,7
W2	0,90-7,64	C5-C9	53-1.014	143 \pm 9,05	0,99	7,02
W3	7,64-51,7	C9-C18; U6	1.014-1.994	22,2 \pm 2,80	0,94	45,0
W4	51,7-61,9	C19, C21, U7	2.805-3.641	82,2 \pm 9,98	0,99	12,2

Wachstumsbereich 1 (W1) besitzt eine Länge von 0,90 mm und reicht von 0,00-0,90 mm DFT. Die Regressionsgerade wurde an die fünf ^{14}C -Bombenpeak-Proben C1-C5 angepasst und bis zur Spitze des Tropfsteins (0,00 mm DFT) verlängert, um dadurch das genaue Alter direkt an der Tropfsteinspitze herauszufinden. Damit war es möglich, auf das Kalenderjahr zu schließen, an dem Stal-KTH-2 aufgehört haben müsste zu wachsen. Folglich wurde kein Wachstum bis zum Entnahmegeschicht 2016 angenommen, da die Tropfstelle TS 3 zur Zeit der Entnahme wie bereits erwähnt nicht aktiv war. Diese Berechnung ergab für die Tropfsteinspitze ein Alter von 12 Jahren, was bei einem Entnahmezeitpunkt des Tropfsteins im Jahr 2016 in einem Wachstum bis zum Jahr 2004 resultiert. Wachstumsabschnitt 1 wäre also im Zeitraum zwischen den Jahren 1963 und 2004 über eine Dauer von 41 Jahren gewachsen. Die lineare Regressionsgerade besitzt eine Steigung von 46,0 \pm 3,21 a, was einer Wachstumsrate von rund 22 $\mu\text{m}/\text{a}$ entspricht. Die Genauigkeit der Geradenangleichung an die fünf Datierungspunkte bzw. die Korrelation zwischen DFT und dem Alter resultiert in einem r_p von 0,99 ($p < 0,001$, $n = 5$, $r_{sp} = 1$).

Wachstumsbereich 2 (W2) besitzt eine Länge von 6,74 mm und reicht von 0,90-7,64 mm DFT. Die Regressionsgerade wurde in diesem Abschnitt an die fünf ^{14}C -Datierungspunkte C5-C9 angepasst. Die Genauigkeit der Geradenangleichung an die Datierungspunkte liegt auch hier bei $r_p = 0,99$ ($p < 0,001$, $n = 5$, $r_{sp} = 1$). Die Geradensteigung fällt in W2 mit 143 \pm 9,05 a verhältnismäßig hoch aus, was in einer Wachstumsrate von nur etwa 7 $\mu\text{m}/\text{a}$ resultiert. W2 ist von 1.014 bis 53 Jahren v.h. bzw. in einem Zeitraum zwischen den Jahren 1002 und 1963 über eine Dauer von 961 Jahren gewachsen.

Wachstumsbereich 3 (W3) erstreckt sich von 7,64 bis in 51,7 mm DFT. Die oberste und längste optische Wachstumszone in Abbildung 5.1 wird demnach von den Wachstumsbereichen W1, W2 und einem Teilbereich von W3 und die zweite und dritte optische Wachstumszone allein von W3 repräsentiert. Die lineare Regressionsgerade wurde hier an die ^{14}C -Proben C9-C18 und die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Probe U6 angeglichen. Die Genauigkeit dieser Angleichung der Regressionsgeraden an die Datierungspunkte beläuft sich auf ein r_p von 0,94 ($p < 0,001$, $n = 11$, $r_{sp} = 0,9$). Mit einer verhältnismäßig geringen Geradensteigung von $22,2 \pm 2,80$ a weist W3 mit einer Wachstumsrate von etwa $45 \mu\text{m}/\text{a}$ die höchste Wachstumsgeschwindigkeit auf. Im Rahmen von Abschnitt W3 ist Stal-KTH-2 von 1.994 bis 1.014 Jahre v.h. gewachsen, was einer Wachstumsdauer von 980 Jahren entspricht. Um eine Überschneidung zu erreichen, wurden die Regressionsgeraden von W3 und W4 in Bereich von Datierungspunkt C9 (7,73 mm DFT) um $90 \mu\text{m}$ verlängert/verkürzt, sodass der räumliche Übergang bereits in einer Tiefe von 7,64 mm DFT und der zeitliche Übergang in 1.014 Jahren v.h. stattfindet.

Wachstumsbereich 4 (W4), welcher mit der vierten optischen Wachstumszone identisch ist, liegt zwischen den beiden Hiati und ist 10,2 mm lang. In diesem Abschnitt wurde die lineare Regression mithilfe der ^{14}C -Proben C19 und C21 und der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Probe U7 durchgeführt. Die Genauigkeit der Geradenangleichung an die fünf Datierungspunkte liegt hier bei $r_p = 0,99$ ($n = 3$, $r_{sp} = 1$), wobei bei einem p -Wert $> 0,05$ die Korrelation als nicht signifikant beschrieben werden muss. Die Geradensteigung liegt bei $82,2 \pm 9,98$ a, was in einer Wachstumsrate von rund $12 \mu\text{m}/\text{a}$ resultiert. W4 ist von 3.641 bis 2.805 Jahren v.h. über eine Dauer von 836 Jahren gewachsen. Mit einem Wachstumsende von 2.805 Jahren v.h. für W4 und einem Wachstumsbeginn von 1.994 Jahren v.h. für W3 war das Wachstum von Stal-KTH-2 an dieser Stelle demnach über einen Zeitraum von 811 Jahren unterbrochen. Aufgrund der räumlichen Lücke zwischen den Datierungspunkten C18 (51,2 mm DFT) und C19 (52,2 mm DFT) wurden beide Regressionsgeraden entgegen (W3) und in Wachstumsrichtung (W4) aufgrund der identischen Distanz zum Wachstumszonenwechsel in Abbildung 5.1 jeweils um $0,5$ mm verlängert. Genau der gleiche Ansatz wurde bezüglich des Anfangs von W4 im Bereich des zweiten Hiatus verfolgt und die Regressionsgerade entgegen der Wachstumsrichtung und bis zur Mitte des Hiatus verlängert.

In Abbildung 5.3 liegt der Fokus auf dem für das Projekt CheckExtrema entscheidenden Wachstumszeitraum – den letzten rund 1000 Jahren v.h. Demnach wird der Projektzeitraum ab ca. 1000 Jahre v.h. bis heute allein durch die beiden Wachstumsbereiche W2 und W1 repräsentiert, in denen Stal-KTH-2 zwischen den Jahren 1002 und 1963 und 1963 und 2004 mit Geschwindigkeiten von 22 und $7 \mu\text{m}/\text{a}$ wachsen konnte. Der für einen Abgleich mit den historischen Überlieferungen besonders entscheidende Zeitraum ab dem Jahr 1400, dessen zeitlicher und räumlicher Beginn im Altersmodell folglich einem Alter von 616 Jahren entspricht, liegt in etwa in der Mitte des zweiten

Wachstumsbereichs von Stal-KTH-2. Um die absoluten Kalenderjahre besser in die Datenbeschreibung mit einzubinden, wird den Jahreszahlen ab sofort das Kürzel „n. Chr.“ (nach Christus) nachgestellt.

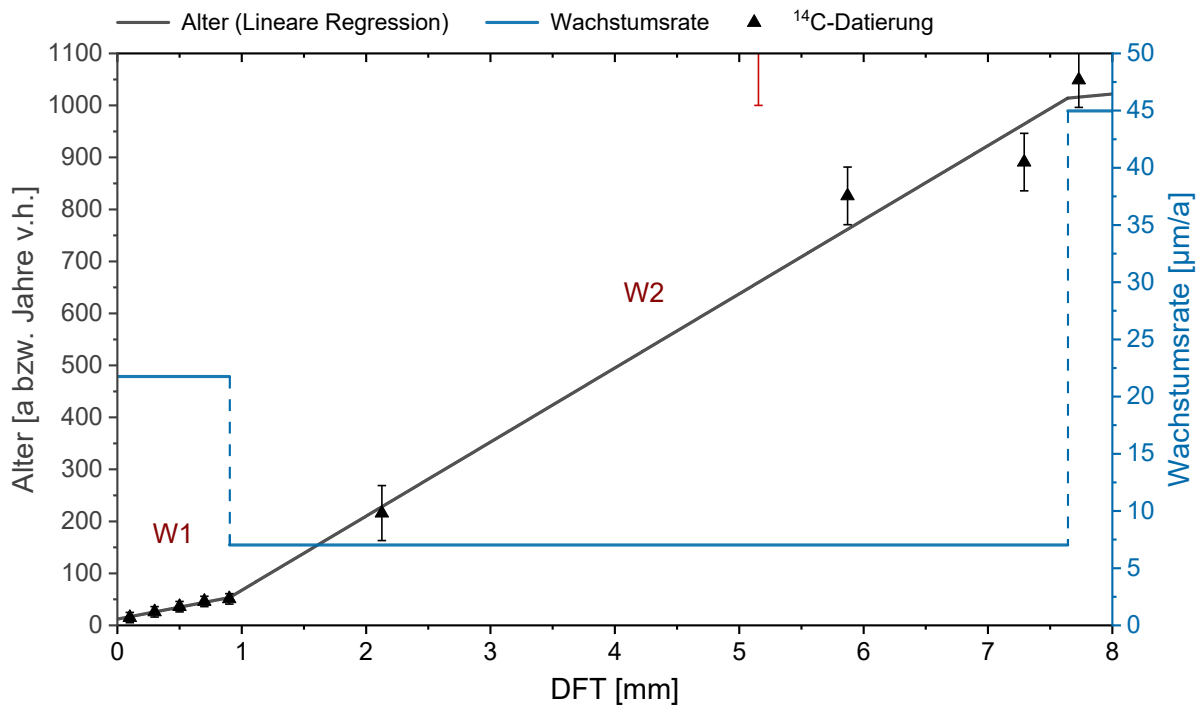


Abbildung 5.3: Teilausschnitt des Altersmodells von Stal-KTH-2 von dem für das Projekt CheckExtrema entscheidenden Untersuchungszeitraum zwischen 0 und ca. 1000 Jahre v.h., welcher fast ausschließlich durch die beiden Wachstumsbereiche W1 und W2 repräsentiert wird. Der im oberen Bildrand hineinragende Fehlerbalken ist dem $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkt U2 zugehörig; auf einen Legendeneintrag wurde hier jedoch verzichtet (Ausschnitt aus Abbildung 5.2; dargestellt mit Origin Pro).

5.3.2 Der Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum der letzten rund 1000 Jahre v.h. bei einer Auflösung von 90 μm (IR-MS) und die Qualität der IR-MS-Analyse

In Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 sind die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum der letzten ca. 1000 Jahre v.h. graphisch dargestellt. Dabei handelt es sich um die ersten 85 Proben, welche im Bereich von W1 und W2 mittels Micromill entnommen und mittels IR-MS analysiert wurden und die folglich den für das Projekt CheckExtrema entscheidenden Forschungszeitraum abdecken. Um bereits hier die Voraussetzungen für den nachfolgenden Vergleich der Stalagmitenproxidaten mit den historischen Aufzeichnungen (Abschnitt 6) zu schaffen, wurden die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den nachfolgenden Abbildungen nicht von DFT in Jahren v.h., sondern direkt in Kalenderjahre umgerechnet. Die Auflösung der Micromill-Beprobung von 90 μm im Bereich von 0,00-7,65 mm DFT würde bei Wachstumsraten von 15 und 7 μm demnach in einer zeitlichen Auflösung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale von 4-5 (0,00-0,90 mm) und 12-13 Jahren (0,90-7,65 mm) resultieren. Da die IR-MS-Proben damit ein Mischsignal aus 4-5 bzw. 12-13 Jahren darstellen, wird für die Proben jeweils ein räumlicher und zeitlicher Mittelwert gebildet: Die erste Probe der IR-MS-Messung von 0,000 (2004 n. Chr.) bis 0,090 mm DFT (2000 n. Chr.) würde damit die Zeitspanne 2004-2000 n. Chr. repräsentieren; mit einem Mittelwert bei 0,045 mm

Die vollständigen Messdaten ($n = 84$; ohne Probe 84) sind in Anhang 2.4 (Anhang 2) zu finden. In Tabelle 5.5 sind die wichtigsten Kenngrößen (siehe Abschnitt 4.2.8) zusammengefasst.

Tabelle 5.5: Kenngrößen der in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 dargestellten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Probe 84 war bei der IR-MS-Analyse nicht (mehr) vorhanden. Alle Kenngrößen sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).

	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
$\delta^{18}\text{O}$	-7,71	-7,09	0,29	-7,19	-6,39	84
$\delta^{13}\text{C}$	-11,6	-11,0	0,92	-11,3	-7,62	84

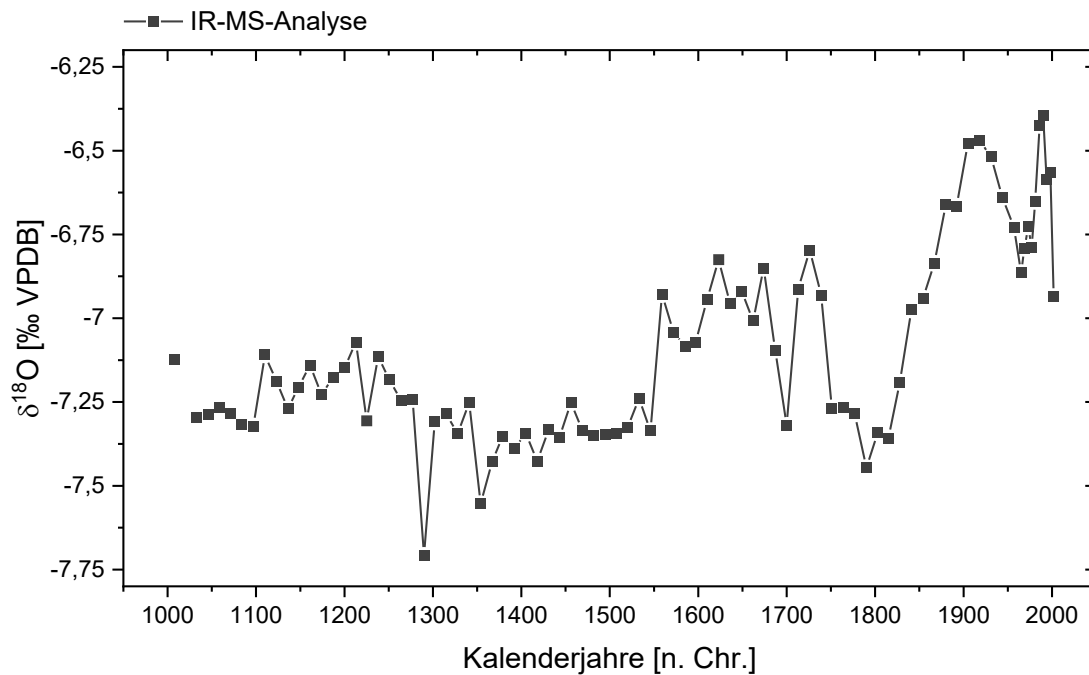


Abbildung 5.4: $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der IR-MS-Analyse entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (ohne Probe 84) (dargestellt mit Origin Pro).

Der Mittelwert der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (IR-MS) im Zeitraum 1008-2002 n. Chr. liegt bei $-7,09 \pm 0,29$ ‰ (Median = $-7,19$ ‰). Von 1008 bis 1238 n. Chr. verlaufen die Isotopenverhältnisse zwischen $-7,32$ und $-7,07$ ‰ mit geringer Schwankungsbreite. Ab dem Jahr 1238 n. Chr. nimmt das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal in negativer Richtung ab und liegt im Zeitraum 1302-1546 n. Chr. auf einem Niveau zwischen $-7,43$ und $-7,25$ ‰, wobei kurz vor diesem Zeitraum im Jahr 1290 n. Chr. das Gesamtminimum von $-7,71$ ‰ auftritt. Im Jahr 1546 n. Chr. werden die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte schwerer und liegen zwischen 1559 und 1739 n. Chr. überwiegend zwischen $-7,10$ und $-6,80$ ‰. Die Ausnahme bildet hier ein Datenpunkt im Jahr 1700 n. Chr. mit $-7,32$ ‰. Im Jahr 1739 n. Chr. nehmen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in negativer Richtung ab und liegen von 1751 bis 1815 n. Chr. mit Werten zwischen $-7,45$ und $-7,27$ ‰ wieder auf einem leichteren Niveau. Ab dem Jahr 1815 steigen die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in positiver Richtung an und erreichen im Jahr 1918 n. Chr. mit $-6,47$ ‰ das drittschwerste Isotopenverhältnis. Im Anschluss daran fallen die Isotopensignale wieder in negativer Richtung ab und liegen im Jahr 1965 n. Chr. mit $-6,86$ ‰ wieder kurzzeitig auf einem leichteren Niveau, bevor nach einem Wiederanstieg in positiver Richtung im Jahr 1990 n. Chr. mit $-6,39$ ‰ das

Gesamtmaximum registriert wird. Danach fallen die Isotopensignale im jüngsten Wachstumszeitraum in negativer Richtung ab und liegen im Jahr 2002 n. Chr. bei -6,94 ‰.

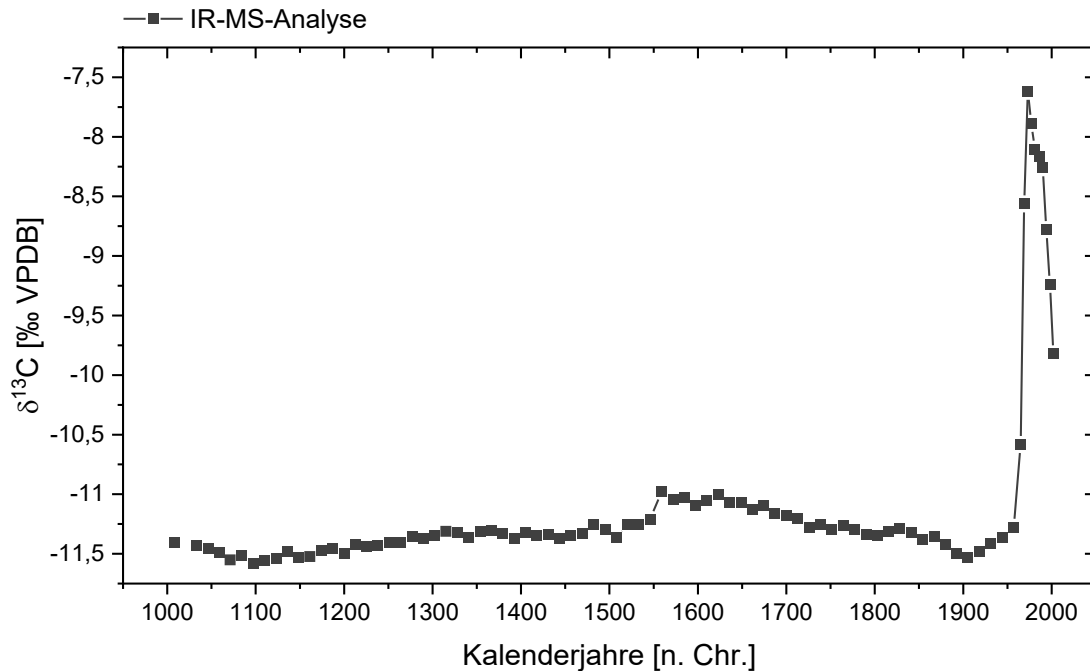


Abbildung 5.5 δ¹³C-Werte der IR-MS-Analyse entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (ohne Probe 84) (dargestellt mit Origin Pro).

Die δ¹³C-Werte (IR-MS) liegen im Zeitraum 1008-2002 n. Chr. durchschnittlich bei -11,0±0,92 ‰ (Median = -11,3 ‰). Von 1008 bis 1097 n. Chr. nehmen die Isotopensignale in negativer Richtung von -11,4 auf das Gesamtminimum von -11,6 ‰ ab, um dann bis 1315 n. Chr. in positiver Richtung auf -11,3 ‰ anzusteigen. In dem anschließenden Zeitraum zwischen 1315 und 1546 n. Chr. verlaufen die Isotopenverhältnisse auf einem gleichbleibenden Niveau mit δ¹³C-Werten zwischen -11,4 und -11,2 ‰. Zwischen den Jahren 1546 (-11,2 ‰) und 1559 n. Chr. (-11,0 ‰) wird ein leichter, aber abrupter Anstieg hin zu isotopisch schwereren Verhältnissen registriert, nach dem die δ¹³C-Werte wieder bis auf -11,5 ‰ im Jahr 1905 n. Chr. abnehmen. Von 1905 bis 1957 n. Chr. ist eine Zunahme der δ¹³C-Signale in positiver Richtung von -11,5 auf -11,3 ‰ zu beobachten, bevor die Isotopenverhältnisse im Jahr 1957 n. Chr. dann stark in positiver Richtung auf das Maximum von -7,62 ‰ im Jahr 1973 n. Chr. ansteigen. Nach diesem Maximalwert fallen die Isotopenverhältnisse in negativer Richtung wieder ab und liegen im Jahr 2002 n. Chr. bei -9,82 ‰.

Die in dieser Forschungsarbeit relevanten 84 IR-MS-Proben wurden alle im Rahmen von Proben-Batch 1 gemessen; Proben-Batch 2 und 3 werden nachfolgend trotzdem in die Qualitätsbetrachtung miteinbezogen. Die Genauigkeit der Standardmessung für δ¹⁸O und δ¹³C wird neben der absoluten Standardabweichung (SD) [‰] auch mit der rel. Standardabweichung (RSD) in % angegeben. In Tabelle 5.6 sind die Kenndaten der Machfachmessungen des Carrara-Inhouse-Standards der Proben-Batches 1 (n = 155), 2 (n = 11) und 3 (n = 202) sowohl für δ¹⁸O als auch für δ¹³C zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Kenndaten der Mehrfachmessungen des Carrara-Inhouse-Standards, welche für die Qualitätsbetrachtung der IR-MS-Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Stal-KTH-2 im Rahmen von drei Proben-Batches durchgeführt wurden. Min, Max, Mittel und SD werden in ‰ VPDB angegeben; der RSD in ‰ (berechnet mit Origin Pro).

Kenngröße	Batch 1 ($\delta^{18}\text{O}$)	Batch 2 ($\delta^{18}\text{O}$)	Batch 3 ($\delta^{18}\text{O}$)	Batch 1 ($\delta^{13}\text{C}$)	Batch 2 ($\delta^{13}\text{C}$)	Batch 3 ($\delta^{13}\text{C}$)
Min	-1,12	-1,02	-1,10	2,42	2,47	2,45
Max	-0,71	0,81	-0,75	2,58	2,57	2,59
Mittel	-0,90	-0,90	-0,90	2,52	2,52	2,52
n	155	11	202	155	11	202
SD	0,08	0,06	0,06	0,03	0,03	0,03
RSD [%]	8,5	6,4	6,5	1,05	1,09	1,07

Bezogen auf die **Genauigkeit** der $\delta^{18}\text{O}$ -Standardmehrfachmessungen liegen alle Mittelwerte bei -0,90 ‰. Die absolute Standardabweichung für Batch 2 und 3 liegt bei 0,06 und für Batch 1 bei 0,08 ‰. Die rel. Standardabweichung beläuft sich auf 6,4-8,5 ‰. Hinsichtlich der $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmehrfachmessungen sind mit 2,52 ‰ nicht nur alle Mittelwerte, sondern mit 0,03 ‰ auch alle absoluten Standardabweichungen der drei Proben-Batches identisch. Die rel. Standardabweichung variiert leicht und beläuft sich auf 1,05-1,09 ‰.

Die absolute Standardabweichung der Einzelmessungen liegt für $\delta^{18}\text{O}$ zwischen 0,02 und 0,12 ($\sigma = 0,06$ ‰) und für $\delta^{13}\text{C}$ zwischen 0,01 und 0,07 ‰ ($\sigma = 0,05$ ‰). Die Genauigkeit der Mehrfachmessungen der Calcitproben beläuft sich auf 0,01 bis 0,10 ‰ ($\sigma = 0,06$ ‰) für $\delta^{18}\text{O}$ und auf 0,00 bis 0,04 ($\sigma = 0,02$ ‰) für $\delta^{13}\text{C}$.

5.3.3 Der Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum der letzten rund 1000 Jahre v.h. bei einer Auflösung von 7 und 15 μm (SIMS) und die Qualität der SIMS-Analyse

5.3.3.1 REM-Bilder, Datenbereinigung und -korrektur

In Abbildung 5.6 ist eine Auswahl wichtiger REM-Aufnahmen zusammengestellt. Bild 1 zeigt eine Gesamtübersicht des Probenträgers mit dem herausgetrennten SIMS-Probenstück entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 (links) und den sieben Körnchen des Marmor-Inhouse-Standards (rechts). Bild 2 zeigt eine vergrößerte Ansicht des Probenstücks, auf dem der festgelegte Messkorridor für ML O1 und ML O2 mit einer Länge von etwa 7,8 mm grob eingezeichnet wurde. Die Linienmessungen für ML C1 und ML C2 wurden ebenfalls in diesem Bereich durchgeführt. Es ist deutlich erkennbar, dass im jüngsten Abschnitt von Stal-KTH-2 über die gesamte Breite der Probe ein ca. 0,8-0,9 mm mächtiger Wachstumsbereich mit bereichsweise stark porösem Calcitgefüge ausgebildet ist, der gerade in der unteren Hälfte und ganz besonders am Übergang zu dem darunter ausgebildeten Wachstumsbereich mit kompakterem Calcitgefüge zahlreiche Einschlüsse, Risse und

Poren enthält. Diese auffällige Wachstumsschicht ist am linken oberen Rand der Probe mit Bild 3 nochmals vergrößert dargestellt. Die übrige Tropfsteinprobe wird weitestgehend durch das direkt unterhalb der porösen Wachstumsschicht angrenzende kompaktere Calcitgefüge repräsentiert, wobei hier vor allem in den unteren zwei Dritteln der Probe größere Schwächezonen mit deutlich ausgebildeten Rissen und zum Teil mm-großen Poren mit klaren Grenzen zum umgebenden Calcitmaterial beobachtet werden können. Als Beispiel für das Aussehen dieses kompakteren Calcitgefüges wurde der untere Bereich des Messkorridors von ML O1 und ML O2 ausgewählt und mit Bild 4 nochmals vergrößert dargestellt. Das beispielhaft für das Aussehen und das Gefüge des Marmor-Inhouse-Standards mit Bild 5 vergrößerte sechste Körnchen weist aufgrund zahlreicher Risse und Brüche eine ungleichmäßigere Struktur und insgesamt ein deutlich gröberes und kristallineres Gefüge als das Calcitmaterial der SIMS-Probe auf.

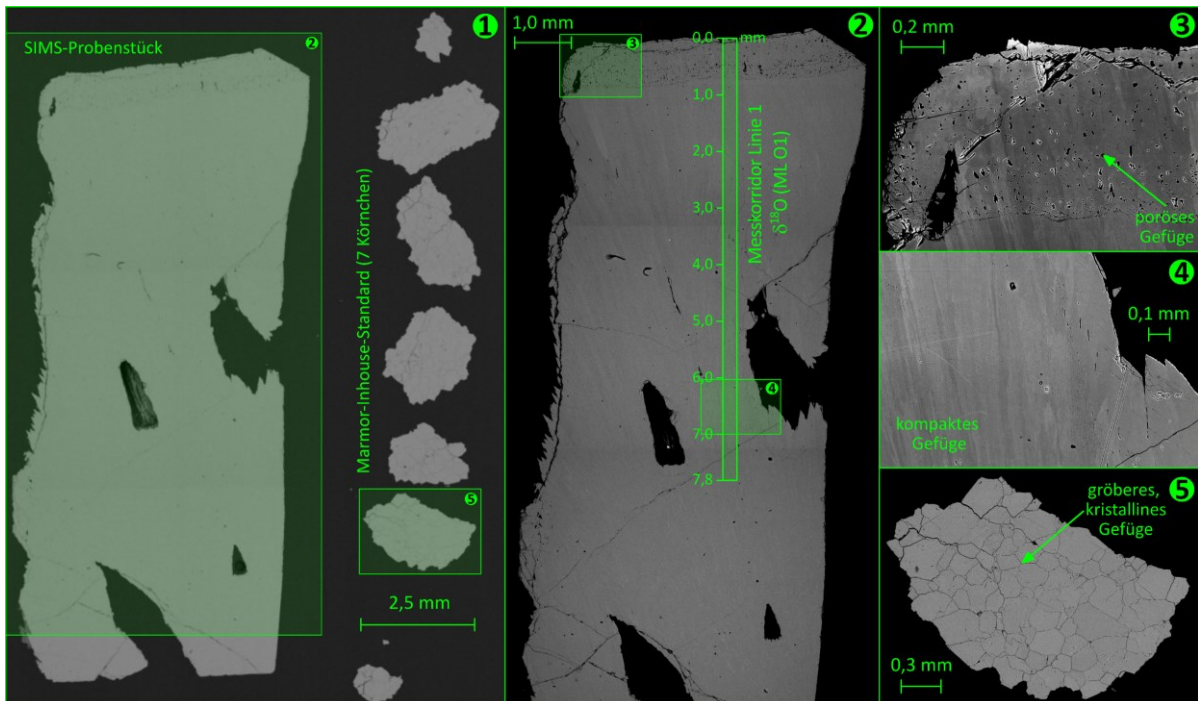


Abbildung 5.6: Zusammenstellung wichtiger REM-Aufnahmen (Aufnahmen bei 20 kV und 63- bis 289-facher Vergrößerung); Beschreibung siehe Text (Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

Mithilfe der Standardmehrfachmessungen wurde im Anschluss an die Messungen bezüglich der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Rohwerte jeweils eine Driftkorrektur durchgeführt: Im Rahmen der $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse nimmt die Empfindlichkeit des Multipliers, mit dem die ^{13}C -Sekundärionen gezählt werden, mit zunehmender Messzeit immer stärker ab, sodass im Laufe der Zeit weniger ^{13}C -Sekundärionen detektiert und folglich die $\delta^{13}\text{C}$ -Standardwerte isotopisch zunehmend leichter werden. Diese Abnahme der Empfindlichkeit wird mithilfe einer Multiplier-bezogenen linearen Driftkorrektur ausgeglichen. (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG) Hierbei wird eine Trendlinie an die Punktwolken der Standardmehrfachmessungen in einem $\delta^{13}\text{C}$ vs. Messzeit-Diagramm angelegt und der verwendete Referenzwert des Standards (in diesem Fall: $\delta^{13}\text{C} = 2,01 \text{ ‰}$) von dem y-Achsenabschnitt dieser

Trendlinie abgezogen, um auf den maximalen $\delta^{13}\text{C}$ -Offset der Standardmessung bzw. den maximalen Korrekturwert zu schließen. Anschließend wird über die Geradensteigung der Trendlinie, die Messzeit und den maximalen $\delta^{13}\text{C}$ -Offset der $\delta^{13}\text{C}$ -Korrekturwert für jede Standardpunktmessung berechnet. Die Subtraktion (Standardwert $> 2,01$ ‰) oder Addition (Standardwert $< 2,01$ ‰) des jeweiligen $\delta^{13}\text{C}$ -Korrekturwertes resultiert in dem korrigierten finalen $\delta^{13}\text{C}$ -Standardwert, wobei der Mittelwert aller finalen $\delta^{13}\text{C}$ -Standardwerte dann folglich dem verwendeten Referenzwert entsprechen muss.

Während die Multiplier-bezogene Driftkorrektur aufgrund der stark abnehmenden $\delta^{13}\text{C}$ -Standardwerte unbedingt durchgeführt werden muss, fällt der Drift im Rahmen der Analyse der $\delta^{18}\text{O}$ -Standardwerte in der Regel sehr viel geringer aus und kann neben Geräte-, mess- oder Standard-spezifischen Ursachen häufig mit der Abnahme der Intensität des Primärionenstrahls mit zunehmender Messzeit in Verbindung gebracht werden, was ebenfalls leichter werdende $\delta^{18}\text{O}$ -Standardwerte mit zunehmender Messzeit zur Folge hätte. Genauso ist es aber auch möglich, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Standardwerte mit zunehmender Messzeit leicht positiver werden und demnach die Driftkorrektur in umgekehrter Richtung angewendet werden muss. (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG) Zwar hätte der Drift in den $\delta^{18}\text{O}$ -Standardwerten ebenso Einfluss auf die Entwicklung der $\delta^{13}\text{C}$ -Standardwerte, diese würden aber ohnehin bereits über die zuvor beschriebene, Multiplier-bezogene Driftkorrektur an den Referenzwert angeglichen werden. Die nötigen Anpassungen fallen im Vergleich zu der davor beschriebenen Multiplier-bezogenen Driftkorrektur aber sehr viel geringer aus.

Um etwaige Messanomalien aufgrund von Schwächezonen und/oder Porositäten (Risse, Löcher etc.) oder dem Auftreten anderer zusätzlicher Mineralphasen (Partikeleinlagerungen, Einschlüsse, Detritus etc.) im Calcitmaterial zu überprüfen und den Einfluss dieser Inhomogenitäten auf die Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerte zu untersuchen, werden die Rohdaten der Isotopie außerdem routinemäßig mit dem Verhältnis der Sekundärintensität der ^{16}O - und ^{12}C -Ionen zu dem Primärstrom ($^{16}\text{O}/I_p$; $^{12}\text{C}/I_p$) abgeglichen. Starke, abrupte und häufig nur kurzzeitige Zu- oder Abnahmen dieses Verhältnisses, welche dann in der Regel zeitgleich zu stärkeren Ausreißern in den Isotopenverläufen auftreten, lassen auf solche inhomogenen Problemzonen entlang der Messlinien schließen. (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG) Zwar wird bei der händischen Festlegung der Messlinien versucht, durch einen lateralen Versatz einzelner Messpunkte vor allem sichtbare Schwächezonen zu umgehen, dies ist bei großen Rissen oder Löchern aber häufig nicht immer möglich oder Inhomogenitäten werden nicht immer eindeutig erkannt.

In Abbildung 5.7 sind beispielhaft die $\delta^{18}\text{O}$ -Rohdaten von ML O1 zusammen mit dem Verlauf von $^{16}\text{O}/I_p$ graphisch dargestellt. In den rot markierten Bereichen sind deutliche Änderungen in der Sekundärintensität und gleichzeitig dazu stärkere Ausreißer im Verlauf der Sauerstoffisotopie zu

erkennen. Diese Art von Ausreißer wurde vorab in den Verläufen der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerte aller vier Messlinien identifiziert und entfernt.

Weiterhin wurde der Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ -Rohdaten mit dem Verlauf des Verhältnisses der detektierten Menge an $^{12}\text{CH}_2$ zur gezählten Menge an ^{12}C -Sekundärionen ($^{12}\text{CH}_2/^{12}\text{C}$) abgeglichen, um bei ebenfalls kurzzeitig erhöhten Messwerten, welche dann ebenfalls in der Regel mit stärkeren Ausreißern im $\delta^{13}\text{C}$ -Signal korrelieren, auf eine Verunreinigung der Probenoberfläche durch Epoxidharz oder andere org. Verbindungen schließen zu können. (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG) Auch diese Art von Ausreißer wurde vorab in den Verläufen der $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerte entfernt.

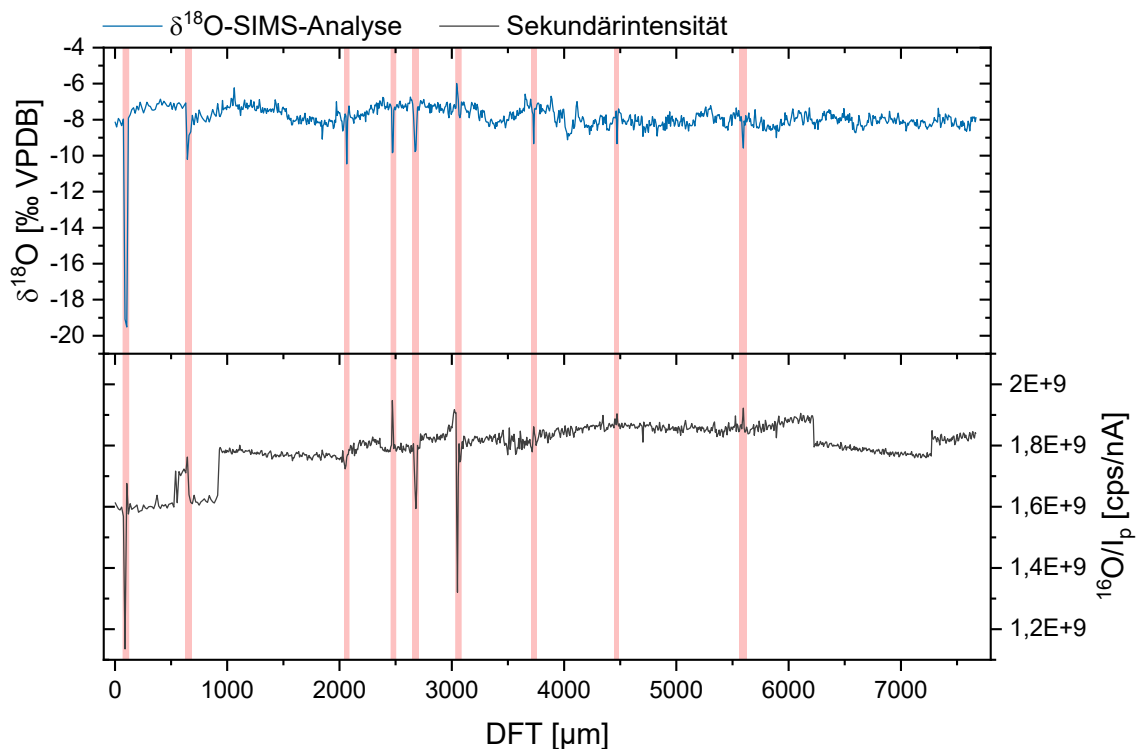


Abbildung 5.7: Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Rohdaten und des $^{16}\text{O}/I_p$ -Verhältnisses entlang von ML O1; Beschreibung im Text (dargestellt mit Origin Pro).

5.3.3.2 $\delta^{18}\text{O}$ -Signalverläufe entlang der Messlinien ML O1 und ML O2

Entlang beider Messlinien wurde teilweise anstatt der eigentlichen Messauflösung kurzzeitig mit 1, 5 oder 6 μm gemessen. Im Verlauf von ML O2 existieren außerdem in fünf Bereichen Datenlücken mit jeweils 14 und eine Datenlücke mit 56 μm Länge, in denen aufgrund von größeren Poren und Rissen bewusst keine Messpunkte festgelegt wurden. Alle weiteren Datenlücken resultieren aus der Entfernung von Ausreißern.

Auch die $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten wurden direkt von DFT in Kalenderjahre umgerechnet. Dabei entspricht die Messauflösung von 15 und 7 μm bei Wachstumsraten von rund 22 und 7 $\mu\text{m}/\text{a}$ fast ausschließlich einer jährlichen Datenauflösung. Lagen dabei im jüngsten Wachstumsbereich aufgrund der verhältnismäßig hohen Messauflösung im Vergleich zur Wachstumsrate zwei Messwerte für ein Kalenderjahr vor,

wurde ein Mittelwert gebildet. Des Weiteren konnte es auch vorkommen, dass im Rahmen der 7 µm-aufgelösten Isotopendaten einem Jahr zwei Messwerte oder einzelnen Jahren gar keine Messwerte zugeordnet wurden. Für einen direkten Vergleich mit den Messdaten der IR-MS-Analyse wurden die Messdaten von ML O1 und ML O2 außerdem nur bis zum Jahr 1002 n. Chr. ausgewertet, was Endtiefen von 7,669 mm DFT (ML O1) und 7,670 mm DFT (ML O2) entspricht. Von 7,641-7,669 mm DFT und 7,642-7,670 mm DFT wurde kurzzeitig der Wachstumsbereich W3 angeschnitten, was in fünf Messwerten für das Jahr 1002 n. Chr. resultierte. Auch hier wurde ein Mittelwert gebildet. Von 1.003 möglichen Werten existieren für ML O1 somit 984 und für ML O2 982 Datenpunkte. Die gemittelte Messlinie deckt mit n = 1.003 den vollständigen Zeitraum ab.

Es muss bereits hier erwähnt werden, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten einen gleichmäßigen Offset zu den $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Daten anzeigen und um ca. 1,1 (ML O1) bzw. rund 1,3 ‰ (ML O2) leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen. Um beide Datensätze besser miteinander vergleichen zu können, wurden die $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten daher auf den $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert der IR-MS-Daten (-7,09 ‰, siehe Tabelle 5.5) im betrachteten Zeitraum (1002-2004 n. Chr.) normalisiert. Auf den beobachteten Offset und die durchgeführte Normalisierung wird in Abschnitt 5.4.3 nochmals näher eingegangen. In Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 sind die bereinigten und zu Jahreswerten zusammengefassten Verläufe der normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Messlinien ML O1 und ML O2 graphisch dargestellt, wobei zusätzlich auch noch die nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Daten in beiden Abbildungen berücksichtigt werden. Die vollständigen Datensätze sind in Anhang 2.5 (Anhang 2) einsehbar. In Tabelle 5.7 sind die wichtigsten Kenngrößen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte beider Messlinien (+ Mittelwert) zusammengefasst.

Tabelle 5.7: Kenngrößen der in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 dargestellten normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Messlinien ML O1 und ML O2. Zusätzlich dazu sind ebenfalls die Kenndaten der nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Daten berechnet. Alle Kenngrößen beziehen sich auf die bereinigten Datensätze mit jährlicher Messauflösung im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. Das Fehlen von Datenpunkten wird im Text näher erläutert. Alle Kenngrößen sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Messlinie	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
ML O1 (normalisiert)	-8,37	-7,09	0,45	-7,14	-5,48	984
ML O1 (nicht normalisiert)	-9,46	-8,19		-8,24	-6,58	
ML O2 (normalisiert)	-8,71	-7,09	0,47	-7,09	-5,88	982
ML O2 (nicht normalisiert)	-9,97	-8,35		-8,35	-7,14	
Mittelwert (normalisiert)	-8,37	-7,09	0,41	-7,13	-6,00	1.003
Mittelwert (nicht normalisiert)	-9,55	-8,27		-8,30	-7,18	

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale von ML O1 (Abbildung 5.8) liegen nach der Normalisierung bei durchschnittlich $-7,09 \pm 0,45$ ‰ (Median = $-7,14$ ‰). Im Zeitraum 1002-1158 n. Chr. schwanken die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale zwischen $-7,97$ und $-6,62$ ‰. Zwischen 1158 und 1240 n. Chr. werden schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen $-7,56$ und $-6,60$ ‰ registriert. Zwischen 1240 und 1277 n. Chr. liegen die Isotopenverhältnisse zwischen $-8,26$ und $-7,11$ ‰. Von 1277-1356 n. Chr. kann bei $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen zwischen $-7,61$ und $-6,47$ ‰ eine Periode

mit positiverer Sauerstoffisotopie beobachtet werden, wobei von 1307-1323 n. Chr. mit minimal -7,84 ‰ (1314 n. Chr.) kurzzeitig leichtere Werte auftreten. Zwischen 1356 und 1531 n. Chr. existiert mit -7,41 ‰ im Mittel ein Zeitraum mit einem leichteren Isotopensignal. Im Zeitraum 1509-1520 n. Chr. fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale besonders negativ aus, mit dem Gesamtminimum von -8,37 ‰ im Jahr 1517 n. Chr. Von 1531-1588 n. Chr. werden über einen Zeitraum von ca. 50 Jahren mit einer Wertespanne zwischen -7,27 und -5,84 ‰ positivere Isotopenwerte beobachtet. Eine ähnlich schwere Sauerstoffisotopie kann auch im Zeitraum 1630-1770 n. Chr. festgestellt werden, wobei hier die Werte mit einer Spanne zwischen -7,15 und -6,00 ‰ etwas positiver ausfallen. Zwischen diesen beiden Zeiträumen mit schwererer Sauerstoffisotopie tritt von 1588-1630 n. Chr. eine Periode mit stark erniedrigten $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen auf, bei Werten zwischen -7,75 und -6,73 ‰. Von 1770-1874 n. Chr. kann eine leichtere Sauerstoffisotopie als im vorherigen Zeitraum beobachtet werden, welche mit durchschnittlich -7,22 ‰ der leichten Isotopie der Periode 1588-1630 n. Chr. ähnelt. Hier liegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte größtenteils zwischen -7,79 und -6,75 ‰, wobei in den Jahren 1795 (-6,49 ‰) und 1810 (-6,26 ‰) eine besonders schwere und im Jahr 1828 n. Chr. eine besonders leichte Isotopie auftritt. Im Anschluss daran werden von 1874-1955 n. Chr. schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale registriert, die überwiegend zwischen -7,02 und -6,14 ‰ variieren und im Jahr 1940 n. Chr. mit -5,48 ‰ das Gesamtmaximum anzeigen. Eine im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Periode ähnliche Isotopie kann auch im Zeitraum 1975-1994 n. Chr. beobachtet werden, in dem die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale von -6,74 bis -6,24 ‰ schwanken. Zwischen diesen Zeiträumen (1955-1975 n. Chr.) wird mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen -7,38 und -6,67 ‰ erneut eine leichtere Sauerstoffisotopie registriert. Von 1994 (-6,63 ‰) bis zum Jahr 2004 n. Chr. (-7,51 n. Chr.) ist eine stetige Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale zu beobachten.

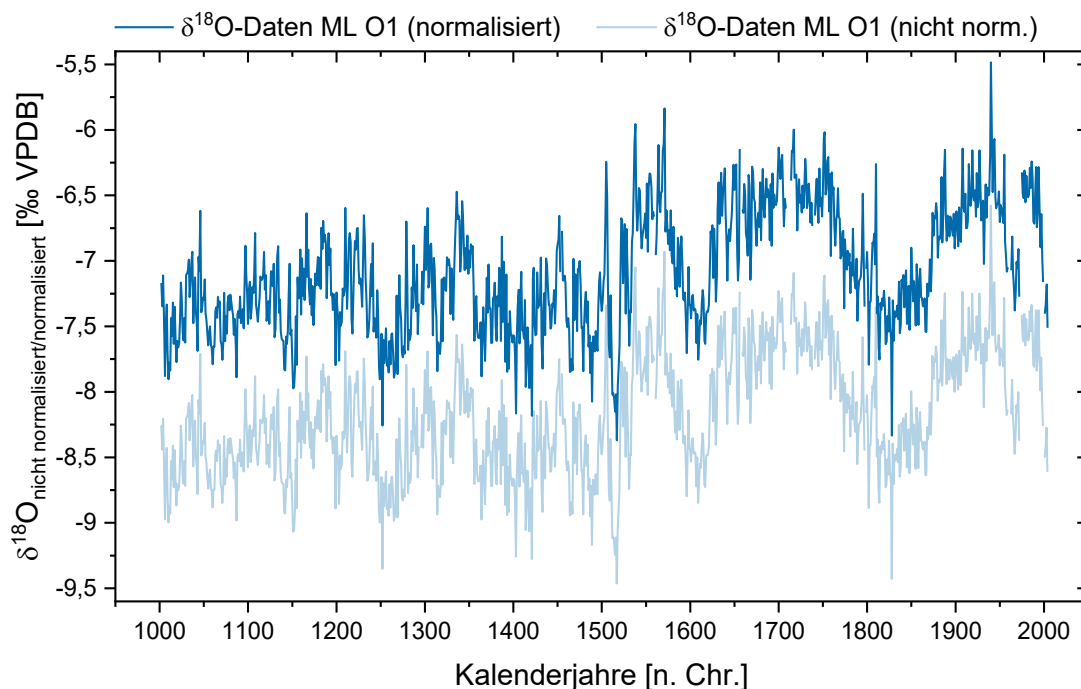


Abbildung 5.8: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML O1 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).

Das Mittel der $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte von ML O2 (Abbildung 5.9) beläuft sich nach der Normalisierung auf einen Mittelwert von $-7,09 \pm 0,47 \text{ ‰}$ (Median = $-7,09 \text{ ‰}$). Von 1002 bis 1279 n. Chr. schwanken die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale zwischen $-8,26$ und $-6,38 \text{ ‰}$. Im Zeitraum 1279-1363 n. Chr. werden mit Werten zwischen $-7,66$ und $-6,28 \text{ ‰}$ überwiegend schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale registriert, wobei hier von 1311-1329 n. Chr. auch leichtere Signale zwischen $-7,89$ und $-6,99 \text{ ‰}$ auftreten. Von 1363 bis 1519 n. Chr. schwanken die Isotopensignale zwischen dem Gesamtminimum von $-8,71$ (1501 n. Chr.) und $-6,42 \text{ ‰}$, bei einer leichteren Isotopie im Vergleich zu den vorherigen Zeiträumen. Im anschließenden Zeitraum von 1519-1603 n. Chr. werden mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen $-7,47$ und $-6,05 \text{ ‰}$ positivere Isotopensignale gemessen. Von 1603-1693 n. Chr. kann eine leichtere O-Isotopie mit Werten zwischen $-8,40$ und $-6,39 \text{ ‰}$ registriert werden. Leichte Isotopie-Signale treten dabei vor allem zwischen 1603 und 1633 n. Chr. auf. Im Anschluss können im Zeitraum von 1693 bis 1759 n. Chr. erhöhte $\delta^{18}\text{O}$ -Signale mit Werten zwischen $-7,28$ und $-5,88 \text{ ‰}$ beobachtet werden, wobei der Wert von $-5,88 \text{ ‰}$ im Jahr 1743 n. Chr. das Gesamtmaximum repräsentiert. Im Anschluss an diese Periode folgt zwischen 1759 und 1881 n. Chr. bei einem Wertebereich von $-8,08$ bis $-6,46 \text{ ‰}$ ein Zeitraum mit einer leichteren O-Isotopie nach. Von 1881 bis 1959 n. Chr. fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte wieder deutlich schwerer aus; mit einer überwiegenden Wertespanne zwischen $-7,08$ und $-5,96 \text{ ‰}$. Die Ausnahme bildet hier ein Zeitraum von 1897 bis 1913 n. Chr., der mit minimal $-7,47 \text{ ‰}$ eine leichte Isotopie ausweist. Eine ähnlich schwere O-Isotopie wie in der Periode 1881-1959 n. Chr. kann bei $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen $-6,89$ und $-6,23 \text{ ‰}$ auch im Zeitraum 1978-1998 n. Chr. beobachtet werden. Von 1998 ($-6,23 \text{ ‰}$) bis zum Jahr 2004 n. Chr. ($-7,26 \text{ ‰}$) ist eine Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale zu verzeichnen.

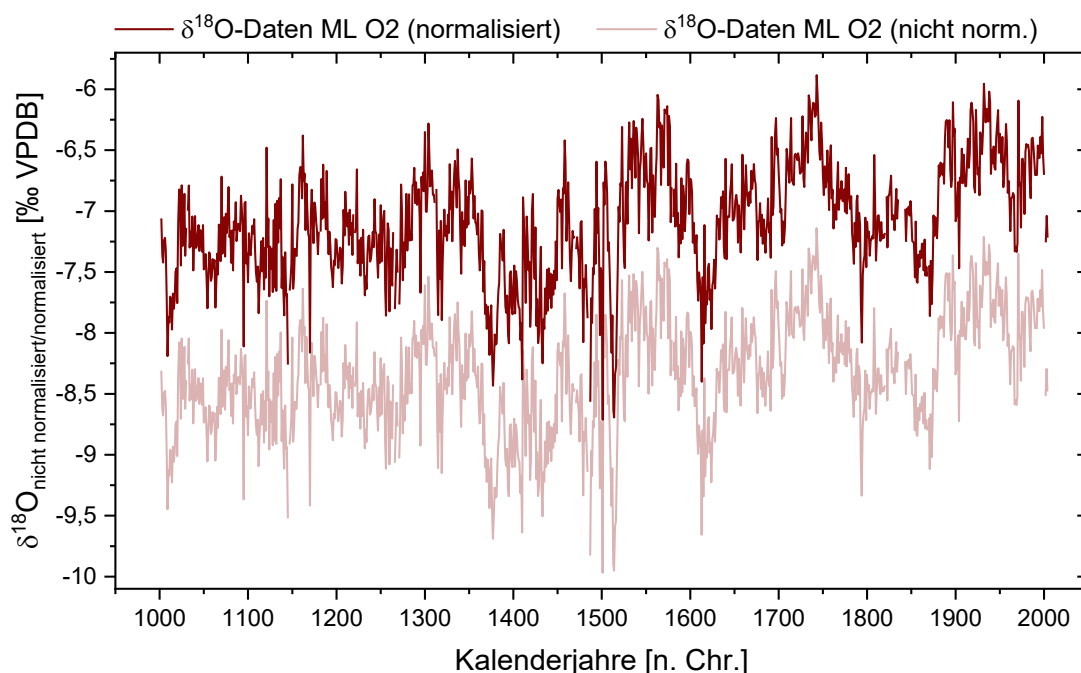


Abbildung 5.9: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML O2 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1002-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).

5.3.3.3 $\delta^{13}\text{C}$ -Signalverläufe entlang der Messlinien ML C1 und ML C2

Im Fall von ML C1 wurden zwischenzeitlich infolge einer erhöhten Porosität keine Messpunkte gesetzt, weshalb eine Datenlücke von 60 μm existiert. Im Fall von ML C2 wurde aufgrund von Poren und/oder Rissen ebenfalls kurzzeitig mit 45- und 60 μm -Auflösung gemessen, weshalb ebenfalls zwei Datenlücken auftreten. Alle weiteren Datenlücken resultieren aus der Entfernung von Ausreißern. Genau wie die $\delta^{18}\text{O}$ - wurden auch die $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten direkt von DFT in Kalenderjahre umgerechnet. Die kontinuierliche Messauflösung von 15 μm führt dazu, dass die $\delta^{13}\text{C}$ -Daten im oberen Wachstumsbereich (0,00-0,90 mm DFT) ebenfalls einer jährlichen Messauflösung entsprechen, wobei auch hier zwei Messwerte für ein Kalenderjahr zu einem Jahresmittelwert zusammengeführt wurden. Da im Fall von ML C1 bis 0,990 mm DFT und im Fall von ML C2 bis 1,155 mm DFT mit einer Auflösung von 15 μm bis zum Ende der Linienmessung weitergemessen wurde, liegt die Auflösung ab 0,90 mm DFT für beide Messlinien bei mindestens zwei Jahren. Um beide Messlinien miteinander vergleichen zu können und um den Überschneidungszeitraum mit dem IR-MS-Datensatz eindeutig zu definieren, wurden die Messdaten von ML C2 ebenfalls nur bis zu einer Tiefe von 0,990 mm DFT bzw. bis zum Kalenderjahr 1950 n. Chr. ausgewertet. Von 55 möglichen Werten existieren für ML C1 somit 46 und für ML C2 44 Datenpunkte. Die gemittelte Messlinie weist ebenfalls nur 46/55 Datenpunkte auf.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Werte weisen ebenfalls einen gleichmäßigen Offset hin zu isotopisch leichteren Werten im Vergleich zu den $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Daten auf, wobei der Unterschied mit ca. 1,0 (ML C1) und etwa 1,2 ‰ (ML C2) insgesamt etwas geringer ausfällt als bei $\delta^{18}\text{O}$. Für eine Anpassung an die IR-MS-Daten wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten auf den Mittelwert der IR-MS-Daten (-8,94 ‰) im betrachteten Zeitraum (1950-2004 n. Chr.) normalisiert; es wurde also nicht der in Tabelle 5.5 enthaltene Wert verwendet. Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zeigen die bereinigten und zu Jahreswerten zusammengefassten Verläufe der normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Messlinien ML C1 und ML C2, wobei auch hier die nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Daten in beiden Abbildungen graphisch berücksichtigt, jedoch nicht direkt beschrieben werden, da diese den identischen, aber um durchschnittlich 0,96 (ML C1) und 1,16 ‰ (ML C2) verschobenen Verlauf hin zu leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aufweisen.

Alle Messdaten sind in Anhang 2.6 (Anhang 2) zusammengefasst. In Tabelle 5.8 sind die wichtigsten Kenndaten der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beider Messlinien (+ Mittelwert) zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Kenngrößen der in Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 dargestellten normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Messlinien ML C1 und ML C2. Zusätzlich dazu sind ebenfalls die Kenndaten der nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Daten berechnet. Alle Kenngrößen beziehen sich auf die bereinigten Datensätze mit jährlicher Messauflösung im Zeitraum 1950-2004 n. Chr. Das Fehlen von Datenpunkten wird im Text näher erläutert. Alle Kenngrößen sind in ‰ VPDB angegeben (berechnet mit Origin Pro).

Messlinie	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
ML C1 (normalisiert)	-11,1	-8,94	1,44	-8,84	-6,03	46
ML C1 (nicht normalisiert)	-12,1	-9,90		-9,81	-7,00	
ML C2 (normalisiert)	-11,1	-8,94	1,53	-8,83	-6,67	44
ML C2 (nicht normalisiert)	-12,2	-10,1		-9,95	-7,79	
Mittelwert (normalisiert)	-11,0	-8,92	1,37	-8,73	-6,61	46
Mittelwert (nicht normalisiert)	-12,1	-9,96		-9,78	-7,66	

Das Mittel der $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerte von ML C1 (Abbildung 5.10) beläuft sich nach der Normalisierung auf $-8,94 \pm 1,44$ ‰ (Median = $-8,84$ ‰). Von 1950-1967 n. Chr. ist bei Werten zwischen $-11,1$ und $-10,4$ nur eine geringe Schwankung der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale zu beobachten, wobei der Wert von $-11,1$ das Gesamtminimum repräsentiert. Im Zeitraum 1967-1972 kann ein starker Anstieg der C-Isotopie in positiver Richtung registriert werden, wobei die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale hier von $-11,0$ auf $-7,64$ zunehmen. Von 1972 bis 1996 schwanken die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen $-10,2$ und $-6,03$ ‰ mit einem Trend hin zu einer leichter werdenden C-Isotopie. Dabei zeigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale ein ungleichmäßiges Auftreten schwerer und leichter Ausreißerwerte an. Im Zeitraum von 1996 bis 2004 n. Chr. sind ein zunehmender Trend der $\delta^{13}\text{C}$ -Daten und geringere Schwankungen erkennbar. Mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von $-9,64$ und $-7,35$ ‰ in den Jahren 1996 und 2004 n. Chr. ist hier eine Signalzunahme in positiver Richtung zu verzeichnen.

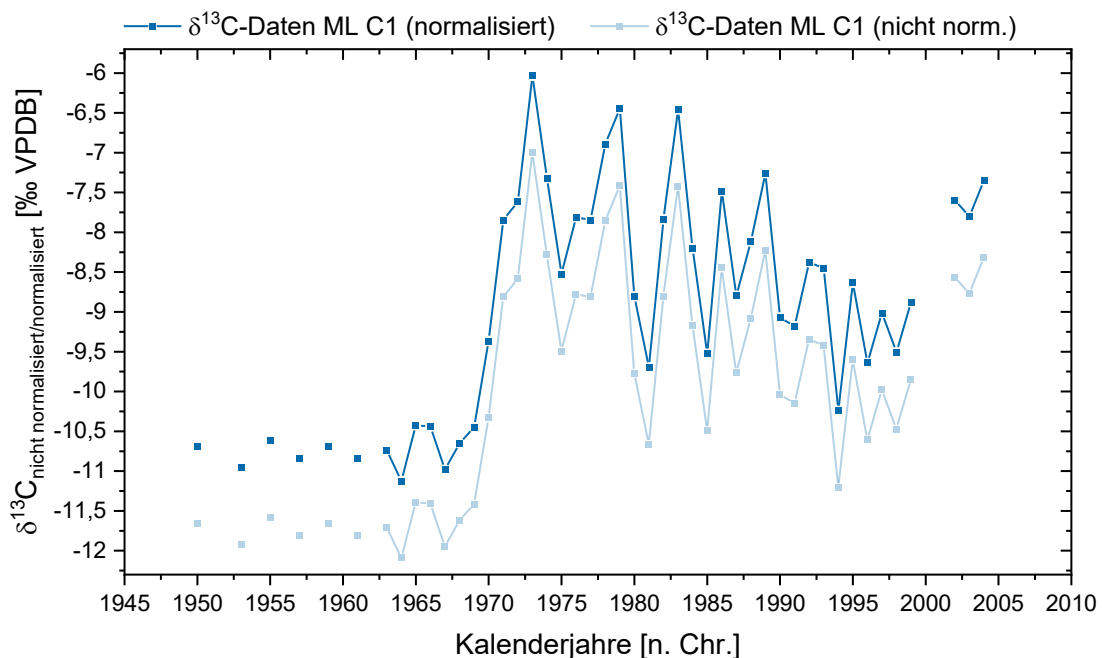


Abbildung 5.10: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML C1 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1950-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).

Das durchschnittliche $\delta^{13}\text{C}$ -Signal von ML C2 (Abbildung 5.11) beläuft sich nach der Normalisierung ebenfalls auf $-8,94 \pm 1,44$ ‰ (Median = $-8,83$ ‰). Von 1950-1968 können nur geringe Schwankungen mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen dem Gesamtminimum von $-11,1$ und $-10,6$ ‰ beobachtet werden. Von 1968 bis 1970 n. Chr. steigen die Werte stark von $-10,7$ auf $-6,87$ ‰ an. Im Anschluss schwanken die $\delta^{13}\text{C}$ -

Signale im Zeitraum 1970-1975 n. Chr. mit Werten zwischen -8,52 und dem Gesamtmaximum von -6,67 ‰ stark, bevor von 1975-1980 n. Chr. kurzzeitig positivere Isotopenverhältnisse zwischen -7,20 und -6,73 ‰ auftreten. In der Periode 1980 bis 1994 n. Chr. schwanken die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale stärker bei einem insgesamt leichter werdenden Trend von -7,07 ‰ im Jahr 1980 n. Chr. auf -10,3 ‰ im Jahr 1994 n. Chr. Von 1994 bis 2004 n. Chr. werden die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale unter stärkeren Schwankungen wieder positiver und die Werte über diesen Zeitraum von -10,3 auf -7,49 ‰ schwerer.

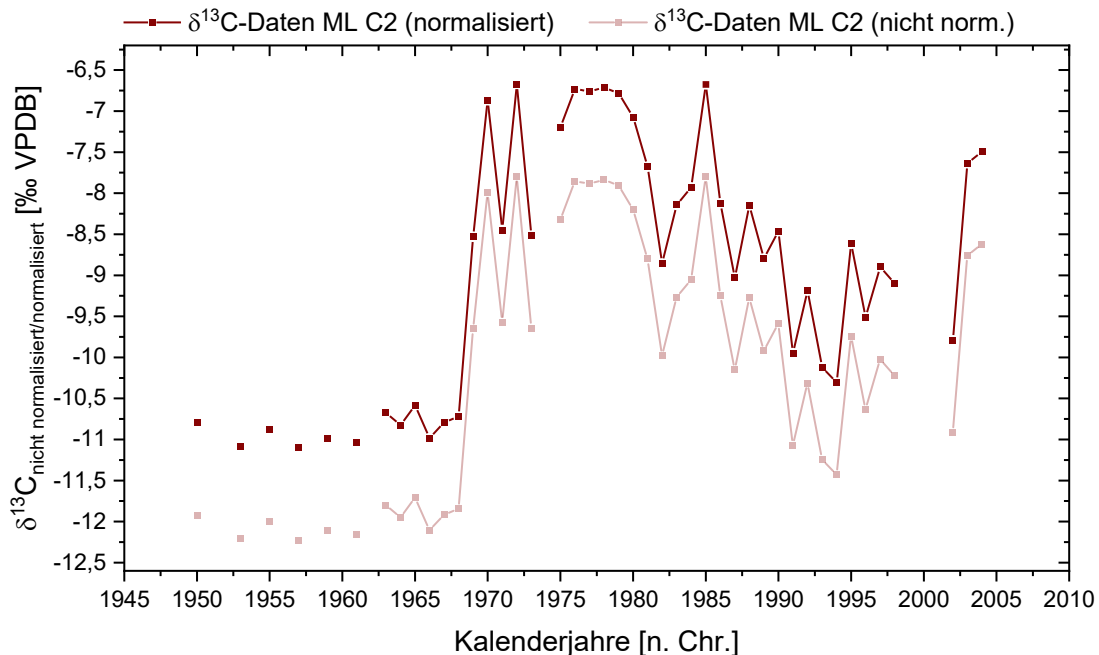


Abbildung 5.11: Verlauf der (nicht) normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der SIMS-Messlinie ML C2 mit jährlicher Auflösung im Zeitraum 1950-2004 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).

5.3.3.4 Die genauen Positionen der vier Messlinien relativ zu den Wachstumsschichten

In Abbildung 5.12 ist ein Teilausschnitt des hochaufgelösten Durchlicht-Kachelbildes dargestellt, auf dem die Linienpositionen und -verläufe der Messlinien ML O1 (grün) und 2 (orange) sowie ML C1 (blau) und 2 (rot) farblich markiert sind. Auf die ebenfalls eingezeichnete Testmessung mit einer Messauflösung von 2,00 μm (pink) wird in der Diskussion (Abschnitt 5.4.3) eingegangen. Die gelbe gestrichelte Linie stellt den Übergang zwischen der obersten Wachstumsschicht mit porösem Gefüge und dem darunter angrenzenden, deutlich kompakteren Calcitmaterial dar.

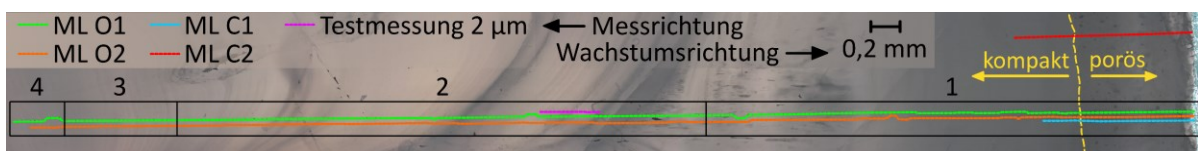


Abbildung 5.12: Teilausschnitt des hochaufgelösten Durchlicht-Kachelbildes. Weitere Informationen finden sich im Text (Abbildung erstellt mit Inkscape 1.0).

ML O1 und ML O2 wurden durchschnittlich ca. 0,02-0,03 mm voneinander entfernt angelegt, die Distanz zwischen ML C1 und ML C2 ist mit ca. 0,70-0,80 mm deutlich größer. Die um die Messlinien ML

O1 und ML O2 angelegten nummerierten Kästchen teilen die Messlinien in vier Bereiche ein, in denen die Wachstumsschichten von Stal-KTH-2 aufgrund deren Verläufe und der Anordnung der Messlinien auf unterschiedliche Art und Weise angeschnitten werden und das spezifische $\delta^{18}\text{O}$ -Signal einzelner Wachstumsschichten in ML O1 oder ML O2 jeweils später/früher registriert wird: In Bereich 1 ist in der obersten Wachstumszone mit porösem Gefüge und auch darunter im kompakteren Calcitmaterial keine eindeutige Schichtung zu erkennen, weshalb hier keine Aussage darüber getroffen werden kann, in welcher Messlinie die Isotopensignale einzelner Wachstumsschichten früher/später registriert werden. Diese Aussage gilt dementsprechend auch für die Detektion der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale entlang von ML C1 und ML C2. In Bereich 2 werden die einzelnen Wachstumsschichten aufgrund der in Wachstumsrichtung stark nach rechts abfallenden Schichtung verhältnismäßig deutlich, schätzungsweise um 10-20 μm früher, durch ML O1 angeschnitten, weshalb hier die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in ML O1 durchgängig um ca. 1-3 Jahre früher registriert werden sollten. In Bereich 3 ist die Schichtung symmetrisch zu den beiden Messlinien angeordnet; ML O1 und ML 2 verlaufen damit durch die Scheitelpunkte der Wachstumsschichten, was eine gleichzeitige Detektion der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale zur Folge hätte. In Bereich 4 weist die Schichtung erneut eine leicht nach links abfallende Orientierung auf, wodurch die Wachstumsschichten hier minimal früher durch ML O2 angeschnitten und damit die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale tendenziell früher in ML O2 registriert werden sollten. Die zeitliche Verschiebung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale sollte bei einem Versatz von lediglich 5-10 μm aber vernachlässigbar klein sein.

5.3.3.5 Qualitätsbetrachtung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten

In Tabelle 5.9 sind die maximalen, minimalen und mittleren Standardabweichungen der driftkorrigierten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmehrfachmessungen für alle vier Messlinien und die jeweils unterschiedliche Anzahl an Messabschnitten zusammengefasst. Alle Standardmehrfachmessungen wurden auf -2,13 ‰ (für $\delta^{18}\text{O}$) und -2,01 ‰ (für $\delta^{13}\text{C}$) referenziert. Von den für ML O1 durchgeführten 260 Standardmehrfachmessungen (10 Messabschnitte) wurden für die Auswertung 258 Messwerte verwendet. Für ML O2 wurden von den 292 Standardwerten 288 Messwerte final genutzt. Hinsichtlich ML C1 und ML C2 waren von den 34 und 45 vorhandenen Standardmehrfachmessungen für die Auswertung 32 und 43 Analysewerte in Gebrauch. Die ungenutzten Standardmesswerte wurden aufgrund erhöhter $^{16}\text{O}/\text{I}_p$ -, $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ - oder $^{12}\text{CH}_2/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse nicht in die Auswertung mit einbezogen.

Die Genauigkeiten der Standardmessungen sowie der bereinigten Einzelmesswerte, welche hier als 1 SD ausgedrückt werden, werden im Verlauf der Diskussion vereinzelt auch als 2 SD angegeben.

Tabelle 5.9: Übersicht über die absoluten Standardabweichungen [‰, 1 SD] der driftkorrigierten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Standardmehrfachmessungen für die Messlinien ML O1, ML O2, ML C1 und ML C2 (berechnet mit Origin Pro).

SD	ML O1	ML O2	ML C1	ML C2
Min	0,13	0,11	0,26	0,31
Max	0,22	0,39	0,32	0,32

SD	ML O1	ML O2	ML C1	ML C2
Mittel	0,18	0,23	0,29	0,31
n	10 (258)	15 (288)	2 (32)	2 (45)

Die absolute Standardabweichung der Standardmessungen für ML O1 liegt zwischen 0,13 und 0,22 bei durchschnittlich 0,18 ‰ (1 SD). Für ML O2 liegt der Mittelwert der absoluten Standardabweichung der Standardmehrfachmessungen bei 0,23 mit einer Spanne zwischen 0,11 und 0,39 ‰ (1 SD). Die Standardmessungen im Rahmen von ML C1 weisen absolute Standardabweichungen von 0,26 und 0,32 auf, was einem Durchschnitt von 0,29 ‰ (1 SD) gleichkommt. Für ML C2 liegt der Durchschnittswert der absoluten Standardabweichung bei 0,31 ‰; bei Werten von 0,31 und 0,32 ‰ (1 SD).

Die Standardabweichung der bereinigten Einzelmesswerte für $\delta^{18}\text{O}$ liegt im Rahmen von ML O1 zwischen 0,08 und 0,32 und im Rahmen von ML O2 zwischen 0,11 und 0,35 ‰ bei Mittelwerten von 0,17 (ML O1; n = 1.007; 1 SD) und 0,22 ‰ (ML O2; n = 1.008; 1 SD). Die Standardabweichung der bereinigten Einzelmesswerte für $\delta^{13}\text{C}$ liegt im Rahmen von ML C1 zwischen 0,25 und 0,47 und im Rahmen von ML C2 zwischen 0,23 und 0,44 ‰ bei Durchschnittswerten von 0,32 (ML C1; n = 63; 1 SD) und 0,28 ‰ (ML C2; n = 70; 1 SD).

5.4 Diskussion

5.4.1 Bewertung der Datierbarkeit von Stal-KTH-2 sowie der Qualität und Zuverlässigkeit des erstellten Altersmodells

Die Anzahl (5) der in Stalagmit KTH-2 optisch erkennbaren Wachstumszonen in Abbildung 5.1 fällt in Anbetracht der Länge der untersuchten Tropfsteinscheibe von nur rund 11,0 cm verhältnismäßig hoch aus, vergleicht man den Aufbau von Stal-KTH-2 mit der Wachstumsstruktur weiterer Tropfsteine aus Deutschland, beispielsweise aus der Zoolithenhöhle (WURTH, 2002; RIECHELMANN ET AL., 2019A), dem Hölloch (Bayerische Alpen, WURTH ET AL., 2004) oder der Bunkerhöhle (FOHLMEISTER ET AL., 2012). Dabei muss weniger die häufige Veränderung der Wachstumsrate als besonderes Merkmal hervorgehoben, sondern eher die starke Änderung der Wachstumsrichtung als außergewöhnlich beschrieben werden. Während der Großteil der zum optischen Vergleich herangezogenen Tropfsteine aus Deutschland die in Abschnitt 2.1.4 und Abschnitt 2.1.5 beschriebene typische, mehr oder weniger vertikale Wachstumsrichtung aufweist, variieren die fünf Wachstumsachsen von Stal-KTH-2 um bis zu 30°. Der Grund für diese verhältnismäßig hohe Anzahl an unterschiedlich orientierten Wachstumszonen kann vermutlich mit der großen Anzahl an strohhalmförmigen Stalaktiten und deren enger räumlicher Beziehung zueinander an der Decke direkt oberhalb von Stal-KTH-2 (siehe Abbildung 3.23) in Verbindung gebracht werden: Demnach wären mehrere Stalaktiten an der Bildung des Tropfsteins beteiligt gewesen und die verschiedenen Fallrichtungen des Tropfwassers für die veränderten

Wachstumsrichtungen verantwortlich. Die Beteiligung mehrerer Tropfstellen am Wachstum von Stal-KTH-2 wird zusätzlich durch das ungleichmäßige Erscheinungsbild des Tropfsteins unterstützt.

Trotz dieser schwierigen Voraussetzungen konnten die einzelnen Wachstumszonen in Abbildung 5.1 über die Farbgebung des Calcitmaterials bzw. der vor allem im unteren Bereich erkennbaren Schichtverläufe zuverlässig identifiziert werden. Zusätzlich zu den farblichen Änderungen waren für eine klare Abgrenzung der Wachstumszonen auch die variierenden Orientierungen und Längen der fünf Wachstumsachsen hilfreich. Daher sollten die sich stark ändernden Wachstumsorientierungen im unteren Bereich des Tropfsteins ab Probe C14 bzw. U6, gerade im Hinblick auf die Festlegung der Wachstumszonen und eine sinnvolle Platzierung der Datierungspunkte, im Rahmen der Datierung von Stal-KTH-2 nicht unbedingt als Nachteil angesehen werden. Negativ zu bewerten wäre, dass aufgrund der geringen Längen der Wachstumszonen gerade im Hinblick auf die Platzierung der großen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsbohrungen nur begrenzte Platzverhältnisse vorhanden waren, wenn alle Bohrungen möglichst nahe an den Wachstumsachsen positioniert werden und eine ähnliche Form aufweisen sollen. Trotzdem war eine Platzierung der ^{14}C - und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte ab Probe C14 bzw. U6 bei einer ähnlichen Form der Bohrlöcher immer zuverlässig möglich, was vor allem auf die ähnliche Mächtigkeit und den ähnlichen Verlauf der Wachstumsschichten in diesem Bereich zurückzuführen ist. Im Hinblick auf die Festlegung der Datierungspunkte in diesem älteren Wachstumsbereich (ab C14 bzw. U6) kann Stal-KTH-2 damit insgesamt als sehr gut datierbar beschrieben werden.

Das Gegenteil stellt die oberste und längste optische Wachstumszone in Abbildung 5.1 dar, welche von Wachstumsbereich W1, W2 und Teilen von W3 repräsentiert wird. Zwar konnte hier das optische Ende aufgrund der veränderten Wachstumsorientierung der zweiten optischen Wachstumszone noch eindeutig bestimmt werden, wegen des farblosen bis milchig-weißlichen Farbeindrucks des Calcitmaterials und der sehr ungleichmäßigen Ausbildung der Wachstumsschichten (siehe Abbildung 3.24) war die Positionierung der Datierungspunkte hingegen sehr unzuverlässig, wobei der ungleichmäßige Schichtverlauf das größte Problem darstellte. Wären hier weitestgehend unsichtbare, aber dafür in Mächtigkeit und Form gleichmäßig ausgebildete Wachstumsschichten vorhanden, würde die regelmäßige Positionierung identischer Datierungsbohrungen entlang der Wachstumsachse mit gleichbleibenden Abständen vor allem im Hinblick auf die großen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungen wohl zu einer zuverlässigeren Datierung in dieser ersten optischen Wachstumszone führen. Stattdessen mussten die Datierungsbohrungen individuell an den ungleichmäßigen Verlauf der Wachstumsschichten im Bereich der Wachstumsachse angepasst und gleichzeitig die berechneten Maße für die Gewinnung der benötigten Pulvermenge eingehalten werden. Während dieses Vorgehen im Fall der ^{14}C -Datierungsbohrungen aufgrund der geringen Ausmaße noch weitestgehend zuverlässig durchgeführt werden konnte und damit alle ^{14}C -Bohrlöcher in dieser ersten Zone verhältnismäßig ähnlich aussehen, weichen Form und Aussehen der fünf Datierungsbohrungen (U1-U5) in Abbildung 5.1 stark

voneinander ab. Die jeweils ermittelten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter können dadurch schlechter miteinander verglichen werden, da die Datierungsbohrungen zwar an die Form der jeweils obersten und untersten Wachstumsschicht angepasst wurden, aufgrund der Größe der Bohrlöcher und der ungleichmäßigen Schichtungsbreite und -verläufe aber immer auch eine unterschiedliche Anzahl an Wachstumsschichten angeschnitten wurde und damit das $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter immer einen Altersmittelwert aus einer unterschiedlichen Anzahl an Wachstumsschichten repräsentiert. Weiterhin war die Bestimmung der mittleren DFT der Bohrlöcher vor allem im Fall der Proben U2 und U3 aufgrund der stark unsymmetrischen Form der Bohrungen sicherlich mit großen Fehlern von schätzungsweise $\pm 0,5$ -1 mm behaftet. Bei Wachstumsraten von $7\ \mu\text{m}$ für Wachstumsbereich W2 würde das in einem Fehler von rund ± 70 -140 Jahren resultieren.

Während die Orientierungen der Wachstumsachsen in den optischen Wachstumszonen 2-5 eindeutig über den Verlauf und die Form der Wachstumsschichten festgelegt werden konnten, kommt bezüglich dieser ersten optischen Wachstumszone eine weitere Unsicherheit hinzu: Hier wurde die Orientierung und Position der Wachstumsachse zwar auch auf Grundlage der Verläufe der (sichtbaren) Wachstumsschichten festgelegt, die finale Festlegung erfolgte jedoch vor allem aufgrund der Position der in Abschnitt 3.3.4 beschriebenen und in Abbildung 3.24 oder Abbildung 5.1 ersichtlichen kleinen Delle an der Tropfsteinspitze. Die Hintergründe für diese Entscheidung sind zum einen, dass im Rahmen des Monitoring-Programms (Abschnitt 4.3.6.4) keine rezenten Calcit-Präzipitate an TS 3 beobachtet wurden, was zeigt, dass an TS 3 – unabhängig davon, dass eine Tropfaktivität ohnehin erst ab Anfang 2018 registriert wurde – ein aktives Wachstum in der jüngsten Vergangenheit wohl nicht aufgetreten ist. Zum anderen kann es bei nicht vollständig an Calcit gesättigten Tropfwässern zu einer Wiederauflösung von Calcitmaterial und damit zu kleinen Erosionslöchern und -dellen an der Tropfsteinspitze kommen (siehe Abschnitt 2.1.5). Demnach wurde die Delle an der Spitze von Stal-KTH-2 als Aufprallpunkt des Tropfwassers interpretiert, durch dessen Calcit-Ausfällungen sich die jüngste optische Wachstumszone ursprünglich zwar bilden konnte, das Tropfwasser im Anschluss an den Ablagerungsprozess dann aber eine korrosive Wirkung gehabt haben und es zur Wiederauflösung des Calcits und zur Bildung der Erosionsdelle gekommen sein müsste. Während also angenommen wird, dass für die Calcit-Präzipitation und -Erosion die identische Tropfstelle verantwortlich gewesen sein muss, könnte auch der Fall eingetreten sein, dass die Calcitpräzipitation und -Erosion durch zwei unterschiedliche Tropfstellen verursacht wurde. Dass diese Situation durchaus aufgetreten sein könnte, wird durch die zahlreichen unterschiedlich orientierten Wachstumszonen und den unregelmäßigen Aufbau von Stal-KTH-2 unterstützt.

Dies würde allerdings bedeuten, dass die Position der Erosionsdelle nicht die Wachstumsrichtung der obersten optischen Wachstumszone vorgibt, die Wachstumsachse eine etwas andere Orientierung aufweist und die Datierungsbohrungen nicht entlang der Wachstumsachse entnommen wurden.

Damit würden die ermittelten Alter nicht die Alter entlang der Wachstumsachse widerspiegeln und die IR-MS- und SIMS-Analysen wären nicht direkt entlang der Wachstumsachse durchgeführt worden. Dass Wiederauflösungsprozesse im Verlauf dieser obersten Wachstumszone aufgetreten sein müssen beweisen die in Abbildung 3.24/Abbildung 5.1 ersichtlichen Erosionslöcher bzw. Auflösungszone. Dass dabei mehrere kleinere Erosionslöcher direkt im Bereich der hier festgelegten Wachstumsachse und unterhalb der Erosionsdelle zu erkennen sind unterstützt jedoch die Vermutung, dass es sich bei der Tropfstelle, welche für das Wachstum und die Erosion des Calcits verantwortlich war, wohl tatsächlich um dieselbe Tropfstelle gehandelt hat, die damit abwechselnd präzipitierende und erosive Eigenschaften aufgewiesen haben bzw. aufweisen müsste und die Position der Wachstumsachse wohl doch richtig festgelegt werden konnte. Das Vorhandensein dieser Erosionsstellen impliziert aber, dass durch Erosion und/oder Rekristallisation weitere Datierunsicherheiten in das Altersmodell miteinfließen dürften. Nicht umsonst empfehlen SPÖTL & BOCH (2012) solche Speläotheme mit Anzeichen auf Auflösungsprozesse erst gar nicht für Paläoklima-Studien zu verwenden. Aufgrund der genannten Unsicherheiten und Fehlerquellen muss diese erste optische Wachstumszone, vor allem im Hinblick auf die Platzierung der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsbohrungen, demnach als nur bedingt datierbar und die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - (U1-U5) und ^{14}C -Alter (C6-C13) damit als nur bedingt verlässlich eingestuft werden.

Die Ausnahme stellen die fünf ^{14}C -Datierungsbohrungen C1-C5 dar, deren ^{14}C -Aktivität > 100 pMC ein unwiderrufliches Zeichen dafür ist, dass dieser Bereich nach 1950 n. Chr. gewachsen sein muss (siehe Abschnitt 2.4.3.3). Genau wie von RIECHELMANN ET AL. (2019A) für Zoo-Rez (siehe Abschnitt 3.2.2.1) konnte damit auch für Stal-KTH-2 rezentes Wachstum nachgewiesen werden. Die erhöhten ^{14}C -Aktivitäten, beispielsweise in Zoo-Rez 1, fallen dabei mit Werten von ca. 107-124 pMC (RIECHELMANN ET AL., 2019A) etwas höher aus, was eine etwas stärkere Dämpfung des ^{14}C -Bombenpeaks in Stal-KTH-2 anzeigt. Da Zoo-Rez relativ wahrscheinlich unterhalb von TS 1 gebildet wurde (siehe Abschnitt 4.4.3), dürfte das deutlichere ^{14}C -Bombenpeaksignal in Zoo-Rez-1 mit der schnelleren Durchgangszeit des Karstwassers durch den Aquifer an TS 1 im Vergleich zu TS 3 (siehe Abschnitt 4.3.2.3) in Zusammenhang stehen, was zu einer geringeren Abschwächung des ^{14}C -Signals (trotz der etwas mächtigeren Gesteinsüberdeckung) geführt hätte. Weiterhin deuten die von MEYER (2014) ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Signale des DIC an TS 1 im Zeitraum 2010-2013 wie bereits erwähnt an (siehe Abschnitt 4.4.4), dass die Auflösung des Frankendolomits an TS 1 bzw. im Bereich der ZooH aufgrund der mächtigeren Bodenzone als offeneres System abläuft und sich aufgrund des größeren Einflusses der Bodenzone die Übertragungsqualität des ^{14}C -Bombenpeak-Signal nochmals verbessern würde. Dass der pMC-Unterschied dann vergleichsweise gering ausfällt könnte damit zusammenhängen, dass aufgrund der mächtigeren Bodenzone oberhalb der ZooH die Zersetzung org. Substanzen langsamer vonstattengeht und damit das langsame $^{14}\text{CO}_2$ -Reservoir gegenüber dem schnellen $^{14}\text{CO}_2$ -Reservoir (siehe Abbildung 2.14) im Bereich der ZooH etwas überwiegen müsste, was einer schnelleren Signalübertragung

wiederum entgegenwirken würde. (RUDZKA-PHILLIPS ET AL., 2013) Nach FAIRCHILD & BAKER (2012) spielen sowohl die Umsatzzeiten des org. Materials als auch der Anteil des ^{14}C -freien Kohlenstoffs bei der Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks eine wichtige Rolle.

Darüber hinaus spiegeln die fünf ^{14}C -Bombenpeak-Proben im obersten mm von Stal-KTH-2 bei einer Wachstumsrate von 22 $\mu\text{m}/\text{a}$ und einer Probenahmeauflösung von jeweils 0,2 mm lediglich ein ^{14}C -Mischsignal von ca. 10 Jahren wider, was ebenfalls zu einer Mittelung der ^{14}C -Aktivität führt und zu einer Abschwächung des ^{14}C -Bombenpeaks beigetragen haben dürfte. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Zoo-Rez-1 wird zwar nicht direkt angegeben, kann aber wie bereits in Abschnitt 4.4.3 beschrieben grob mit etwa 200 $\mu\text{m}/\text{a}$ berechnet werden. Demnach wurde das ^{14}C -Signal aufgrund der hohen Tropfrate nicht nur schneller und direkter zu Zoo-Rez-1 transportiert, sondern konnte aufgrund der hohen Wachstumsrate auch zuverlässiger und höher aufgelöst im Speläothem gespeichert werden. Bei einer vergleichbaren Probenahmeauflösung bzw. Länge der Bohrlöcher – die ^{14}C -Proben von Zoo-Rez wurden ebenfalls mittels MICADAS-AMS am CEZA analysiert (RIECHELMANN ET AL., 2019A) – würden die Proben ein ca. jährliches Signal der ^{14}C -Aktivität in Zoo-Rez-1 widerspiegeln, was die Identifikation der höheren pMC-Werte wohl zusätzlich ermöglichte.

GENTY & MASSAULT (1999) konnten zeigen, dass zwischen der Dämpfung und der zeitlichen Verzögerung des ^{14}C -Bombenpeak-Signals im Tropfstein ein direkter Zusammenhang besteht und bei einer stärkeren Signaldämpfung ein größerer zeitlicher Versatz zu erwarten wäre. Aufgrund der etwas stärkeren Dämpfung des ^{14}C -Bombenpeaks in Stal-KTH-2 wurde daher auch der zeitliche Versatz zwischen dem ^{14}C -Aktivitätsmaximum in der Atmosphäre (1963/1964, siehe Abschnitt 2.4.3.3) und der maximalen ^{14}C -Aktivität angepasst: Während RIECHELMANN ET AL. (2019A) das ^{14}C -Maximum von ca. 124 pMC in Zoo-Rez-1 mit dem Jahr 1968 n. Chr. gleichsetzen, was einer Verzögerung von vier Jahren entspricht, wurde das ^{14}C -Maximum von 111 pMC in Stal-KTH-2 auf das Jahr 1970 n. Chr. festgelegt, was in einer zwei Jahre längeren Übertragungszeit und einem zeitlichen Versatz von sechs Jahren im Vergleich zum ^{14}C -Bombenpeak der Atmosphäre resultiert. Die Verzögerung von sechs Jahren stimmt dabei gut mit den von GENTY ET AL. (1998) und GENTY & MASSAULT (1999) ermittelten Versätzen von 10 ± 5 und 6-25 Jahren und dem von FOHLMEISTER ET AL. (2011) analysierten zeitlichen Verzug von ca. 9 Jahren in anderen europäischen Speläothemen überein. Die Stärke der Dämpfung des ^{14}C -Bombenpeaks, welche über die Amplitude des im Tropfstein „aufgezeichneten“ Peaks berechnet wird (z.B. GENTY & MASSAULT, 1999), fällt aufgrund der höheren Amplitude mit rund 32 pMC für Zoo-Rez-1 folglich geringer aus als für Stal-KTH-2 (ca. 20 pMC). Bei einer Amplitude des ^{14}C -Bombenpeaks in der Atmosphäre von etwa 100 pMC (siehe Abschnitt 2.4.3.3) resultieren die genannten Differenzen in einer etwa 68- (Zoo-Rez-1) und rund 80-prozentigen (Stal-KTH-2) Abschwächung des ^{14}C -Signals. Auch diese ermittelte Abschwächung des ^{14}C -Bombenpeaks in Stal-KTH-2 stimmt sehr gut mit den weiteren Literaturwerten von GENTY ET AL. (1998) (ca. 74 und 85 %), GENTY & MASSAULT (1999) (75 %) oder FOHLMEISTER ET AL. (2011)

(ca. 72 %) überein. Der Nachweis des ^{14}C -Bombenpeaks in Stal-KTH-2 kann trotz der starken Abschwächung und des zeitlichen Verzuges damit als sehr verlässlich bewertet werden.

Die in den oberen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben U1-U5 (ohne U4) ermittelten Mengen an ^{232}Th fallen mit durchschnittlich 2,08 ng/g im Vergleich zu den ^{232}Th -Gehalten in den Datierungsproben der Stalagmiten der Bunkerhöhle ($\emptyset = 0,79$ ng/g, $n = 28$; FOHLMEISTER ET AL., 2012; TIMS-Analyse) oder dem Stalagmit des Höllochs ($\emptyset = 1,58$ ng/g, $n = 8$; WURTH ET AL., 2004; TIMS-Analyse) höher aus. Im Gegensatz dazu sind die ^{238}U -Konzentrationen mit durchschnittlich 82,2 ng/g bei mittleren ^{238}U -Konzentrationen von 95,5 ng/g in den Datierungsproben der Tropfsteine der Bunkerhöhle und mittleren ^{238}U -Konzentrationen von 235 ng/g in den Datierungsproben von Stal-Höl-1 (deutlich) geringer. Hohe ^{232}Th -Konzentrationen und gleichzeitig geringe ^{238}U -Konzentrationen scheinen dabei ein generelles Problem im Rahmen der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung von Speläothemen im Untersuchungsgebiet zu sein: So konnte WURTH (2002) aufgrund zu geringer ^{238}U -Gehalte und zum Teil nicht möglicher ^{232}Th -Messungen an Stal-Zoo-1 nur zwei U/Th-Datierungen mit einem relativ großen Fehler von mehr als 10 % durchführen, wobei die beiden ermittelten Alter (TIMS-Analyse) mit 8.900 ± 980 a v.h. (25,9 cm DFT) und 3.880 ± 660 a v.h. (36,0 mm DFT) (v.h. = 1998 n. Chr.) zusätzlich dazu eine starke Altersinversion aufwiesen und damit für die Erstellung eines Altersmodells weitestgehend unbrauchbar waren. Das $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter von Zoo-Rez-1 (MC-ICP-MS-Analyse) konnte laut RIECHELMANN ET AL. (2019A) aufgrund sehr geringer ^{238}U -Konzentrationen und starker detritischer Verunreinigungen ebenfalls nicht zuverlässig bestimmt werden: Bei $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter von 4.670 ± 1.036 a v.h. (0,1-0,6 cm DFT) und $340 \pm 3.292/-288$ a v.h. (1,2-1,7 cm DFT) (v.h. = 2014 n. Chr.) wurden auch hier extrem große Fehler und ebenfalls eine starke Altersinversion beobachtet, weshalb auch diese Alter bei der Altersdatierung nicht verwendet wurden.

Im Vergleich zu den von WURTH (2002) und RIECHELMANN ET AL. (2019A) vorgefundenen Verhältnissen können die beschriebenen Voraussetzungen bezüglich der Proben U1-U5 (ohne U4) hinsichtlich der Durchführung einer zuverlässigen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung noch als verhältnismäßig gut beschrieben werden, was auch anhand der relativ geringen Altersunsicherheiten von 200-240 a im Vergleich zu den von RIECHELMANN ET AL. (2019A) ermittelten Fehlern erkennbar ist. Die Altersunsicherheiten im Rahmen der von WURTH (2002), WURTH ET AL. (2004) (± 50 -320 a) oder FOHLMEISTER ET AL. (2012) (± 130 -590 a) durchgeführten $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Altersdatierungen können dabei nicht als direkte Vergleiche herangezogen werden, da alle Altersanalysen noch mit der analytisch sehr viel unpräziseren TIMS durchgeführt wurden. Trotzdem treten auch in diesem obersten optischen Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 Altersinversionen auf, auch wenn diese mit 1.040 a (zwischen U1 und U2) und rund 180 a (zwischen U3 und U5) deutlich geringer ausfallen als die von WURTH (2002) oder RIECHELMANN ET AL. (2019A) beschriebenen Umkehrungen. Dabei übersteigt gerade die erste Altersinversion von 1.040 Jahren den mittleren Fehler der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte von rund 240 Jahren deutlich. Wenig überraschend ist, dass in Kombination mit den zuvor genannten Unsicherheiten, die verhältnismäßig hohen

Altersunsicherheiten und die analytischen Probleme (siehe Probe U4) gerade bei den oberen fünf $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben auftreten. Das Vorgehen, diese vier $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben im Rahmen der Konstruktion des Altersmodells von Stal-KTH-2 nicht zu berücksichtigen, scheint damit nur folgerichtig gewesen zu sein.

Im Gegensatz dazu müssen die analysierten ^{232}Th - und ^{238}U -Konzentrationen der drei $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte U6-U8 als vergleichsweise hoch und die Voraussetzungen hinsichtlich einer verlässlichen $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierung als überdurchschnittlich gut bewertet werden. Dabei weisen die Proben U6-U8 mit durchschnittlich 113 ng/g ^{238}U und 0,17 ng/g ^{232}Th im Vergleich zu den bislang genannten Gehalten überdurchschnittlich hohe ^{238}U - sowie überdurchschnittlich geringe ^{232}Th -Konzentrationen auf. Hinsichtlich der ^{232}Th -Gehalte hätte man rein anhand der Farbgebung der fünf optischen Wachstumszonen in Abbildung 5.1 eigentlich vermuten können, dass die ^{232}Th -Konzentration in der ersten, meist farblosen bis milchig-weißlichen Wachstumszone (U1-U5) niedrig und in den bräunlicheren bis ockerfarbeneren Wachstumszonen 2-5 (U6-U8) höher ausfällt. Da gerade die aus der Bodenzone ausgewaschenen org. Komponenten häufig für die bräunliche bis hellbräunliche Färbung verantwortlich sein können (siehe Abschnitt 2.1.5) und deren Transport, wie beispielsweise von BORSATO ET AL. (2007) oder BALDINI ET AL. (2012) gezeigt, häufig mit dem erhöhten Eintrag von Kolloiden/Partikeln (inklusive detritischem ^{232}Th) einhergeht (siehe Abschnitt 2.2.2 und Abschnitt 2.2.5), wäre diese Vermutung durchaus begründet gewesen. Die Tatsache, dass höhere ^{232}Th -Konzentrationen aber in der milchig-weißlichen ersten Wachstumszone auftreten, deutet darauf hin, dass der Transport des detritischen ^{232}Th unabhängig von dem Transport org. Komponenten vonstattengeht und beispielsweise, wie von BAKER ET AL. (2000) vermutet, der Transport der org. Komponenten über eine Zwischenspeicherung im Karstkörper von dem Einfluss der Bodenzone entkoppelt wurde. Auch im Rahmen des Monitoring-Programms wurden keine direkten Zusammenhänge zwischen der P-Konzentration und weiterer (klastischer) SE der Gruppe 2 bzw. ein Auftreten org. Kolloide oder organo-metallischer Komplexe im Tropfwasser von TS 3 identifiziert.

Hingegen scheinen die ^{14}C -Datierungsproben C6-C13 bzw. die ermittelten ^{14}C -Alter von den genannten Unsicherheiten und Datierungsproblemen weitestgehend unbeeinflusst gewesen zu sein, was anhand der hohen Korrelation zwischen der DFT und dem ^{14}C -Alter auch in den Wachstumsbereichen W1, W2 (und W3) beobachtet werden kann. Wie für Stalagmiten aus dem europäischen Raum erwartet (z.B. GENTY ET AL., 1998; WURTH, 2002; FOHLMEISTER ET AL., 2011) resultierten aus dem Vergleich der beiden unkorrigierten ^{14}C - (C14, C19) mit den beiden $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter (U6, U7) zu hohe ^{14}C -Alter aufgrund des Eintrags des toten Kohlenstoffs aus dem karbonatischen Grundgestein. Die ermittelte zeitliche Differenz bzw. der Korrekturwert von ca. 331 Jahren entspricht dabei einer mittleren DCP von ca. 20 %. Dieser DCP-Wert fällt im Vergleich zu weiteren Literaturwerten von GENTY ET AL. (1998) (13 und 14 %), GENTY & MASSAULT (1999) (10 %) oder FOHLMEISTER ET AL. (2011) (12 %) vergleichsweise hoch aus,

liegt aber dennoch in dem für neuzeitliche Speläotheme der gemäßigten Klimazone von GENTY ET AL. (1999) genannten typischen DCP-Wertebereich von 15 ± 5 %. Die identische Wertespanne wird von NORONHA ET AL. (2014) angegeben. Nach FAIRCHILD & BAKER (2012) bewegt sich der DCP in Speläothemen meist in einem Wertebereich zwischen 5 und 40 % mit typischen Werten von 12-20 %.

GENTY ET AL. (1999) begründeten niedrige DCP-Werte von rund 10 % beispielsweise mit einer geringen Gesteinsüberdeckung oberhalb der Höhle von rund 10 m, weshalb WURTH (2002) – aufgrund der Gesteinsüberdeckung im Bereich der Entnahmestelle von Stal-Zoo-1 in der ZooH von 5-10 m – für die Korrektur der ^{14}C -Alter einen DCP von 10-13 % annahm. Nach der These von GENTY ET AL. (1999) könnte man für Stal-KTH-2 bei einer Gesteinsüberdeckung von 10 m einen ähnlich großen, nicht aber unbedingt einen doppelt so hohen DCP-Wert erwarten. Wie bereits erwähnt kann anhand der von MEYER (2014) analysierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC im Bereich der KTH ein im Vergleich zur ZooH geschlosseneres Lösungssystem vermutet und damit die erhöhten DCP-Werte möglicherweise begründet werden. Der hohe DCP-Anteil in Stal-KTH-2 ist wohl aber auch darauf zurückzuführen, dass die DCP-Korrektur nur anhand von jeweils zwei ^{14}C - und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Vergleichsaltern ermittelt und anschließend auf alle anderen ^{14}C -Alter angewendet, während in den von GENTY ET AL. (1998), GENTY ET AL. (1999), GENTY & MASSAULT (1999) oder FOHLMEISTER ET AL. (2011) durchgeführten Studien die DCP-Korrektur für jedes ^{14}C -Alter separat berechnet wurde. Mit dieser geringeren Genauigkeit der DFT-Korrektur könnten außerdem die im Bereich der Proben C12-C17 beobachteten Altersinversionen erklärt werden, welche mit 60-320 Jahren größer ausfallen als die Fehler der ^{14}C -Datierungsproben von 54 Jahren: Die Tatsache, dass alle davon betroffenen ^{14}C -Proben in Abbildung 5.1 im Wechselbereich der optischen Wachstumszonen 1, 2 und 3 lokalisiert sind, lässt darauf schließen, dass die Anteile der am ^{14}C -Signal beteiligten Reservoire in diesem Wachstumszeitraum stärker variiert haben könnten und eine DCP-Korrektur von ca. 331 Jahren in einer zu hohen oder zu niedrigen Korrektur resultiert haben dürfte. GENTY ET AL. (2001) konnten feststellen, dass der DCP auch zeitlich mit einer Varianz von ca. 1-15 % über einen Zeitraum von mehreren 100 bis 1000 Jahren variieren kann.

Die Tiefen (DFT) und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Alter weisen bei r_p 's von 0,94-0,99 der vier Regressionsgeraden eine hohe Korrelation auf. Dass der letzte Abschnitt der obersten optischen Wachstumszone und die Wachstumszonen 2 und 3 dabei gemeinsam den längsten Wachstumsbereich W3 repräsentieren, kann wohl auf die noch vergleichsweise ähnliche Orientierung aller drei Wachstumsachsen in Abbildung 5.1 zurückgeführt werden. Demnach muss sich im Bereich dieser beiden Übergänge zwar leicht die Wachstumsrichtung, wohl aber nicht die Wachstumsgeschwindigkeit verändert haben. Im Gegensatz dazu weichen die Orientierungen der optischen Wachstumszonen 3 und 4 und 4 und 5 (etwas) stärker voneinander ab, weshalb an diesen beiden Übergängen auch rein optisch ein Hiatus wahrscheinlicher ist. Die bereichsweise durchgeführten Verlängerungen/Verkürzungen der Regressionsgeraden fallen dabei gerade für den wichtigen Wachstumsbereich von 1000-2004 n. Chr. mit Anpassungen von 5 und

2 Jahren sehr gering und deutlich kleiner als die Datierunsicherheiten von ± 10 -59 Jahren aus, weshalb dieses Vorgehen als zulässig zu bewerten ist. Die Annahme, dass sich Stal-KTH-2 bei der Entnahme in keinem aktiven Wachstumsprozess befand und damit das Wachstumsende nicht mit dem Entnahmejahr 2016 n. Chr. gleichzusetzen ist, resultiert in einer Altersunsicherheit von 12 Jahren, welche zwar ebenfalls innerhalb der zuvor genannten Altersfehlerspanne, im Vergleich zu den Altersfehlern der fünf ^{14}C -Bombenpeak-Proben aber etwas außerhalb des Wertebereichs liegt. Zwar ist ein vorzeitiger Wachstumsstopp vor 2016 mithilfe der Inaktivität der Tropfstelle vor 2018 und des Fehlens frischer Calcitpräzipitate an TS 3 relativ sicher zu begründen, der genaue Zeitpunkt des Wachstumsstopps kann hier aber nicht absolut sicher festgelegt und lediglich über die lineare Regression vermutet werden.

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Stal-KTH-2 in den vier Wachstumsbereichen fällt mit 7 bis 45 $\mu\text{m/a}$ im Vergleich zu den Wachstumsraten von Zoo-Rez-1 (ca. 200 $\mu\text{m/a}$) und Stal-Zoo-1 (72-76 $\mu\text{m/a}$, WURTH, 2002) deutlich geringer und im Vergleich zu der Wachstumsrate von Stal-Höl-1 (11-36 $\mu\text{m/a}$, WURTH ET AL., 2004) ähnlich aus und liegt damit im Vergleich zu den von FAIRCHILD ET AL. (2006A) genannten typischen Wachstumsraten von 10-100 $\mu\text{m/a}$ für Speläotheme der gemäßigten Breiten im unteren Wertebereich. Die Wachstumsgeschwindigkeiten können dabei zusätzlich mit der Form und Ausbildung von Stal-KTH-2 in Verbindung gebracht werden (siehe Abschnitt 2.1.4): Wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, ist Stal-KTH-2 – in Wachstumsrichtung – bis zum Ende der optischen Wachstumszone 4 relativ schmal ausgebildet, was bei Annahme eines relativ gleichbleibenden $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ des Tropfwassers nach FAIRCHILD ET AL. (2006A) auf eine vergleichsweise geringe und konstante Tropfrate hindeutet und die geringe Wachstumsrate von 12 $\mu\text{m/a}$ im Rahmen von Wachstumsbereich W4 begründen könnte. Der relativ gleichmäßige Verlauf der Wachstumsschichten unterstützt dabei die Vermutung, dass im Rahmen der Ablagerung von Wachstumszone 4 ein relativ gleichbleibender $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ geherrscht haben müsste. Erst ab der optischen Wachstumszone 3 bis zum oberen Drittel der optischen Wachstumszone 1 ist eine etwas breitere Ausbildung von Stal-KTH-2 zu beobachten, welche zusätzlich durch die diskordant unterlagernden älteren Wachstumszonen verstärkt wird. Die breitere Ausbildung über diesen Wachstumsbereich W3 könnte mit einer vergleichsweise höheren Tropfrate in Verbindung gebracht und damit die gesteigerte Wachstumsrate von 45 $\mu\text{m/a}$ begründet werden.

Zusätzlich zu der erhöhten Tropfrate müsste aufgrund der ungleichmäßigeren Ausbildung der Wachstumsschichten in den optischen Wachstumszonen 3, 2 und 1 laut FAIRCHILD ET AL. (2006A) auch ein höherer $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ aufgetreten sein, der das schnellere Wachstum über den Zeitraum von W3 dann zusätzlich verstärkt hätte. Während diese Ungleichförmigkeit der Wachstumsschichten also auch im oberen Bereich der optischen Wachstumszone 1 und damit über die Wachstumsbereiche W2 und W1 weiter beobachtet werden kann, nimmt die Breite von Stal-KTH-2 in diesem oberen Bereich deutlich ab, wobei der Beginn des obersten schmalsten Bereichs in etwa mit dem Beginn von W2

zusammenfällt. Demnach müsste der SI_{Calcit} über die Wachstumsbereiche W2 und W1 aufgrund der vergleichbaren Unförmigkeit der Wachstumsschichten zwar ähnlich hoch, die Tropfrate hingegen aber deutlich geringer gewesen sein, womit die schmalere Ausbildung der Tropfsteinspitze und die langsamere Wachstumsgeschwindigkeit in W2 und W1 von 7 und 22 $\mu\text{m/a}$ begründet werden könnte. Diese als letzte vorherrschende Wachstumsbedingungen können mithilfe der Monitoring-Ergebnisse weitestgehend bestätigt werden.

Gerade aufgrund der vergleichsweise geringen Altersfehler der (verwendeten) $^{230}\text{Th}/\text{U}$ - und ^{14}C -Datierungsproben, der zuverlässigen Identifikation des ^{14}C -Bombenpeaks, der (optisch und anhand der Alter) relativ sicher identifizierten Hiati und der sehr guten Angleichung der Regressionsgeraden an die verwendeten ^{14}C - und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Alter kann das erstellte Altersmodell von Stal-KTH-2 insgesamt als sehr hochwertig und zuverlässig beschrieben werden. Die Erstellung eines Altersmodells auf Grundlage des Algorithmus StalAge (siehe Abschnitt 2.4.4.2) wurde ebenfalls getestet, konnte aber nicht realisiert werden. Zwar wurden die $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungspunkte U1-U5 (ohne U4) und der ^{14}C -Datierungspunkt C20 durch StalAge vorab als Ausreißer identifiziert, aufgrund der starken Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit von 45 auf 7 $\mu\text{m/a}$ konnte der Algorithmus jedoch keine realistischen Wachstumsgeschwindigkeiten modellieren. Zusätzlich dazu wurden auch die beiden Hiati in ca. 52 und 62 mm DFT nicht eindeutig erkannt, obwohl StalAge doch besonders auf solch problematische Datensätze mit starken Veränderungen in der Wachstumsgeschwindigkeit angewendet werden könne. Für ein zuverlässigeres Ergebnis wurden die identifizierten Wachstumsbereiche W1-W4 auch mittels StalAge separat ausgewertet, was zu einem sehr ähnlichen Ergebnis im Vergleich zu der angewendeten linearen Regression führte. Mit der Begründung, aufgrund der separaten Auswertung der vier Wachstumsbereiche zu stark in den Algorithmus eingegriffen und damit das Prinzip von StalAge, durch nicht anpassbare Parameter einen hohen Grad an Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, verletzt zu haben, wurde die Erstellung des Altersmodells schlussendlich mit linearer Regression durchgeführt.

5.4.2 Gegenüberstellung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Datensätze für eine Bewertung der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit von SIMS-(Wiederholungs)messungen

Für einen unverfälschten Vergleich der beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Datensätze sind in Abbildung 5.13 die Verläufe der nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ML O1 und ML O2 graphisch dargestellt. Um eine direkte Gegenüberstellung zu vereinfachen, wurde ein 5-Punkte-Filter (gleitender Durchschnitt; berechnet mit Origin Pro) auf beide Datensätze angewendet. Weiterhin wurde die Differenz (ML O1-ML O2) zwischen den jeweiligen Datenpunkten eines Kalenderjahres berechnet, auf diese ebenfalls ein 5-Punkte-Filter angewendet und zusätzlich die addierte Messunsicherheit (2 SD) der Standardmehrfachmessungen im Rahmen der beiden $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Analysen berücksichtigt.

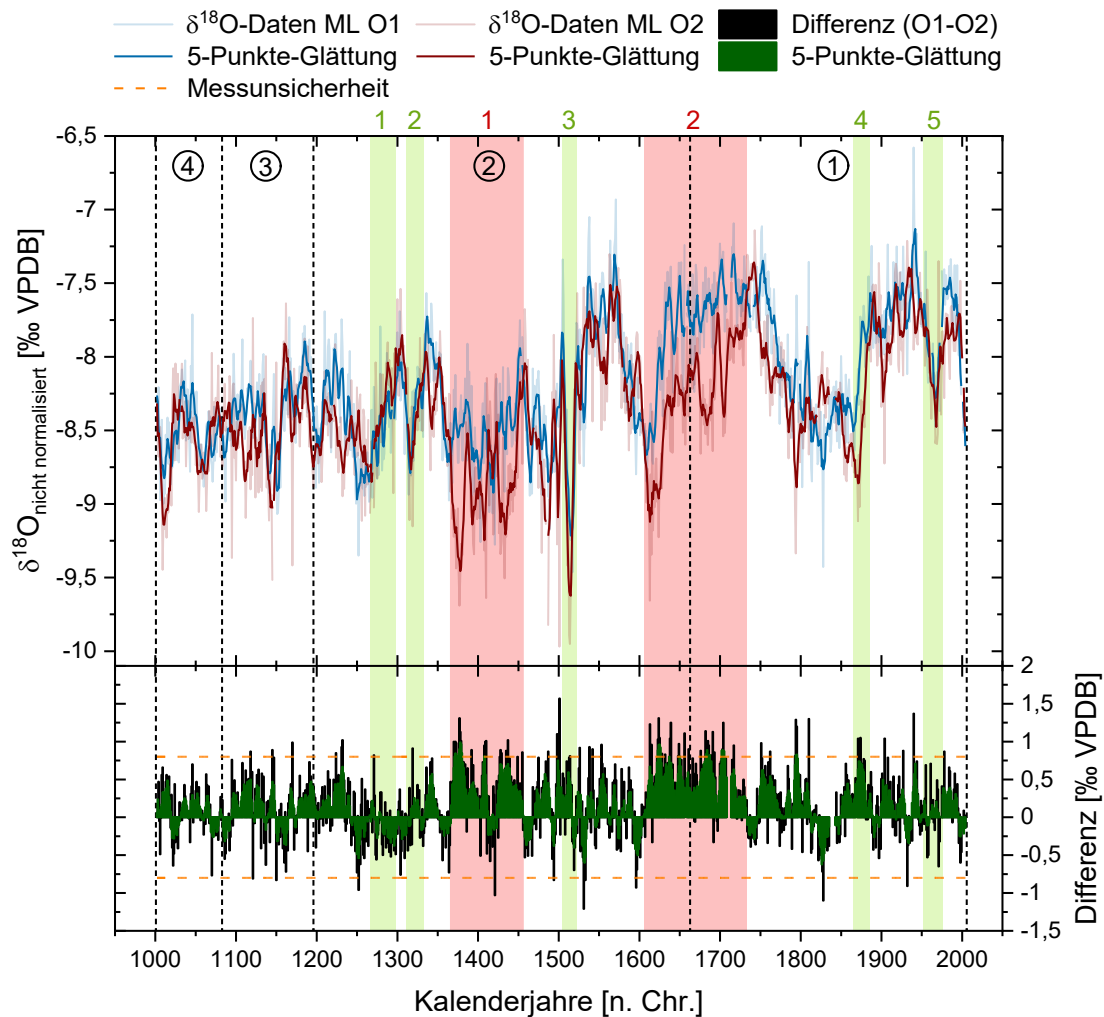


Abbildung 5.13: Gegenüberstellung der nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufe von ML O1 und ML O2. Zusätzlich dazu ist die Differenz zwischen den jeweiligen Datenpunkten eines Kalenderjahres dargestellt sowie die addierte Messunsicherheit (2 SD) der Standardmehrfachmessungen im Rahmen der Analysen berücksichtigt. Die farblich markierten Bereiche sowie die gestrichelten Linien werden im Text nochmals näher erläutert (dargestellt mit Origin Pro).

Die nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ML O1 weisen mit $-8,19 \pm 0,45$ ‰ (Median = $-8,24$ ‰) einen etwas schwereren Durchschnittswert als die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale von ML O2 (Mittel = $-8,35 \pm 0,47$ ‰; Median = $-8,35$ ‰) auf. Das Minimum und Maximum von ML O1 fällt mit $-9,46$ und $-6,58$ ‰ jeweils schwerer aus als der Minimal- und Maximalwert von ML O2 ($-9,97$ bzw. $-7,14$ ‰), wobei die Differenz zwischen den beiden Minimal- und Maximalwerten mit $0,51$ und $0,56$ ‰ und damit auch die maximalen Wertespannen beider Datensätze mit $2,88$ (ML O1) und $2,83$ ‰ (ML O2) in einem ähnlichen Wertebereich liegen. Die (ungeglätteten) Differenzen zwischen den beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufen liegen durchschnittlich bei $0,17 \pm 0,42$ ‰ (Median = $0,16$ ‰).

Insgesamt stimmen die geglätteten Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ML O1 und ML O2 in Abbildung 5.13 sehr gut überein. Diese optisch hohe Übereinstimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufe wird im Falle der noch ungeglätteten Daten mithilfe einer Korrelation von $r_p = 0,59$ ($p < 0,001$, $n = 963$, $r_{sp} = 0,60$) zwischen beiden Datensätzen unterstrichen. Für die in Abbildung 5.13 graphisch hervorgehobenen geglätteten

Datensätze erhöht sich die Korrelation im Falle des verwendeten 5-Punkte- bzw. 5-Jahres-Filters auf $r_p = 0,74$ ($p < 0,001$, $n = 963$, $r_{sp} = 0,74$). Die beobachteten Differenzen treten dabei größtenteils als Zeiträume mit Längen von ≤ 50 Jahren auf, in denen entweder ML O1 (positive Differenzwerte) oder ML O2 (negative Differenzwerte) schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerte aufweist. Die Wertespanne der Differenz liegt (ungeglättet) zwischen $-1,21$ und $+1,57$ ‰, wobei diese und weitere stark erhöhten Differenzen teilweise nur in Form von Einzelmesswerten beobachtet werden. Der Großteil der ungeglätteten Differenzwerte liegt in einem Fenster von $\pm 0,5$ - $0,7$ ‰ und die geglätteten Differenzwerte demnach zwischen Werten von $-0,62$ und $+0,99$ ‰. Zwar kann das Auftreten der Zeiträume allein im Hinblick auf positive oder negative Differenzwerte als relativ gleichmäßig und abwechselnd beschrieben werden, die Zeiträume mit positiver Differenz besitzen meist jedoch eine längere Dauer. Positive Differenzen über einen längeren Zeitraum (> 100 Jahre) treten vor allem in den in Abbildung 5.13 rot markierten Bereichen Rot 1 (ca. 1350-1450 n. Chr.) und Rot 2 (ca. 1600-1750 n. Chr.) auf. Der Durchschnittswert der Differenz von $+0,17$ ‰ kann damit neben den insgesamt länger andauernden Zeiträumen mit positiver Differenz wohl vor allem mit dem Auftreten dieser beiden Zeiträume Rot 1 und Rot 2 mit schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Verlauf von ML O1 begründet werden.

Betrachtet man die beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufe von ML O1 und ML O2 näher, so werden gerade größere Veränderungen und Schwankungen in der Sauerstoffisotopie $> 0,50$ - $1,00$ ‰ im Werteverlauf von ML O1 durch den Werteverlauf von ML O2 zuverlässig reproduziert. Zeiträume, in denen die Verläufe der Isotopenkurven besonders gut übereinstimmen, wurden in Abbildung 5.13 mit grünen Balken (Grün 1-5) gekennzeichnet. Hier ist vor allem der Peak in den Daten um ca. 1520 n. Chr. (Grün 3) hervorzuheben, welcher in beiden (geglätteten) Datensätzen die leichtesten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte repräsentiert und dessen Form nahezu deckungsgleich in beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufen nachgebildet werden konnte. Zwar treten in diesen grün hinterlegten Bereichen meist ähnlich große Fehler bzw. Differenzen auf, die Qualität der Reproduktion erscheint aufgrund des deutlich höheren Signal/Differenz-Verhältnisses in diesen Zeiträumen jedoch sehr viel besser. Die Aussage von TREBLE ET AL. (2007), SIMS-Messungen bevorzugt dafür zu verwenden, um im Rahmen von kurzen Zeiträumen besonders auffällige und starke Veränderungen in der Sauerstoffisotopie nachzubilden, kann hier folglich auch im Hinblick auf die Durchführung von Wiederholungsmessungen bestätigt werden.

Stellt sich die Frage, warum gerade in den Bereichen Rot 1 und 2 die Differenzen zwischen den beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufen verhältnismäßig hoch ausfallen. Eine veränderte Sauerstoffisotopie und damit ein tatsächlich abweichender Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte kann aufgrund der direkten Nähe der beiden Messlinien (siehe Abschnitt 5.3.3.4) weitestgehend ausgeschlossen werden, wobei aufgrund der unregelmäßigen Verläufe der Wachstumsschichten gerade in diesem obersten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 auch kleinräumige Veränderungen in der Sauerstoffisotopie nicht auszuschließen sind. Um das Auftreten solcher kleinräumiger $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen zu überprüfen, wurden die in Abbildung 5.12

festgelegten Messbereiche 1-4 auch in Abbildung 5.13 in Form von schwarzen gestrichelten Linien berücksichtigt. Das Auftreten einer kleinräumig veränderten Sauerstoffisotopie wäre dabei vor allem in Messbereich 1 am wahrscheinlichsten, da hier die Schichtung nicht identifiziert und damit der Schichtverlauf nicht eindeutig überprüft werden kann. Wie in Abbildung 5.13 aber zu sehen ist, stimmen die jeweiligen $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerte im Zeitraum nach Rot 1 (ca. 1750-2004 n. Chr.) und damit im gesamten restlichen ersten Messbereich insgesamt gut überein, was eher gegen kleinräumige Variationen der Sauerstoffisotopie spricht. Zusätzlich dazu liegt eine Hälfte des Zeitraums Rot 1 und der gesamte Zeitraum Rot 2 in Messbereich 2, in dem der Verlauf der Wachstumsschichten eindeutig nachverfolgt und damit das Auftreten einer kleinräumig veränderten Sauerstoffisotopie ebenfalls weitestgehend ausgeschlossen werden kann.

Die größere Differenz in den Zeiträumen Rot 1 und Rot 2 ist vermutlich auf messtechnische Ursachen zurückzuführen: Wie in Abbildung 5.12 zu sehen ist, fallen die Zeiträume Rot 1 und Rot 2 genau mit zwei Messbereichen zusammen, in denen der Farbeindruck des Calcitmaterials etwas dunkler ausfällt, was auf eine veränderte Struktur oder eine erhöhte Porosität hindeuten könnte. Betrachtet man die Verläufe der $^{16}\text{O}/I_p$ -Verhältnisse beider Messlinien, so können in diesen beiden Tiefenbereichen vereinzelt etwas größere Variationen der $^{16}\text{O}/I_p$ -Werte beobachtet werden. Zwar werden mithilfe des $^{16}\text{O}/I_p$ -Verhältnisses die aufgrund von im Calcitmaterial ausgebildeten Porositäten oder Schwächezonen verursachten Ausreißerwerte vorab identifiziert und entfernt (siehe Abbildung 5.7), weniger stark erhöhte und/oder erniedrigte $^{16}\text{O}/I_p$ -Werte werden bei diesem Schritt jedoch meist nicht berücksichtigt bzw. die betroffenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nicht eliminiert. Folglich könnten die größeren Differenzen in den Zeiträumen Rot 1 und Rot 2 auf etwas veränderte Messbedingungen im Rahmen von ML O1 und ML O2 infolge leicht erhöhter Porositäten oder veränderter Calcitstrukturen zurückgeführt werden. Dass gerade im Rahmen von ML O1 eine Beeinflussung der $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte aufgetreten sein muss, ist daran zu erkennen, dass in den Zeiträumen Rot 1 und Rot 2 infolge starker Ausreißerwerte im Verlauf der $^{16}\text{O}/I_p$ -Werte insgesamt sieben Messwerte im $\delta^{18}\text{O}$ -Rohdatensatz von ML O1 eliminiert werden mussten. Im Gegensatz dazu müsste die Porosität und/oder die Struktur des Calcitmaterials in den Messbereichen, die in Abbildung 5.12 ebenfalls eine dunklere Farbgebung aufweisen, dann weniger eine Auswirkung auf die Messbedingungen gehabt haben oder die Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Messwerte sowohl im Rahmen der Messdurchführung von ML O1 als auch im Rahmen der Messdurchführung von ML O2 ähnlich gerichtet gewesen sein. Im Hinblick auf diesen beschriebenen möglichen Einfluss einer erhöhten Porosität auf die Reproduzierbarkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten ist es erstaunlich, dass die beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufe ganz zu Beginn von Messbereich 1 zwischen 1960 und 2004 n. Chr. im Bereich der stark porösen Wachstumsschicht in Abbildung 5.6 oder Abbildung 5.12 vergleichsweise gut übereinstimmen, wobei auch hier in beiden Datensätzen jeweils vorab zwei Ausreißer infolge stark abweichender $^{16}\text{O}/I_p$ -Verhältnisse entfernt werden mussten. Des

Weiteren könnte aufgrund der in diesem Bereich doppelt so hohen Messauflösung von 15 μm der Einfluss feiner Porositäten oder Schwächezonen im Calcitmaterial, welche beispielsweise in den Zeiträumen Rot 1 und Rot 2 für die größeren Abweichungen zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerten verantwortlich gewesen sein könnten, deutlich weniger ins Gewicht fallen.

Betrachtet man den Verlauf der (ungeglätteten) Differenzen in Abbildung 5.13, so liegt der Großteil der Differenzwerte innerhalb der durchschnittlichen Messunsicherheiten im Rahmen der beiden SIMS-Analysen. Die gestrichelten orangenen Linien spiegeln dabei die Grenzen der addierten durchschnittlichen zweifachen Standardabweichungen ($\pm 0,82\text{‰}$) der Standardmessungen von ML O1 ($\pm 0,36\text{‰}$, 2 SD) und ML O2 ($\pm 0,46\text{‰}$, 2 SD) wider und spannen damit den Bereich auf, in dem die Differenzen mithilfe der Messunsicherheiten der beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen begründet werden können. Die etwas längeren Zeiträume mit einer positiven Differenz und die höheren, über längere Zeit auftretenden positiven Differenzen in den Zeiträumen Rot 1 und Rot 2 haben zur Folge, dass die obere Grenze der Messunsicherheit häufiger überschritten wird als die untere Grenze: Während im Rahmen von neun Messpunkten die Differenzen den Wert von $-0,82\text{‰}$ unterschreiten, liegen 62 Differenzwerte oberhalb der $0,82\text{‰}$ -Grenze, was bei insgesamt 963 Messpunkten Anteilen von 0,93 und 6,44 % entspricht. Die Abweichungen zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerten liegen damit nur bei 71 von 963 Messpunkten (Anteil = 7,37 %) außerhalb der angegebenen Messunsicherheiten, was zusätzlich zu den bereits erwähnten hohen Korrelationen zwischen den beiden Datensätzen die sehr gute Reproduktion der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ML O1 durch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ML O2 bestätigt. Die durchschnittlichen Messunsicherheiten (2 SD) liegen in einem für $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Messungen akzeptablen Rahmen, vergleicht man diese mit weiteren durchschnittlichen Messunsicherheiten im Rahmen von $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Analysen, beispielsweise von ORLAND ET AL. (2014) ($\pm 0,30\text{‰}$), LIU ET AL. (2015) ($\pm 0,38$, $\pm 0,44$), DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2018) ($\pm 0,34\text{‰}$) oder WYCECH ET AL. (2018) ($\pm 0,30\text{‰}$). Dabei ist die Anzahl der Messungen des verwendeten Marmor-Inhouse-Standards im Rahmen der hier genannten SIMS-Analysen häufig deutlich geringer. Exemplarisch sei hier die von WYCECH ET AL. (2018) genannte Anzahl an Standardmessungen von $n = 93$ aufgeführt.

Eine ähnlich gute Reproduktion von $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten anhand von direkt nebeneinander gelegten Messlinien innerhalb der Messunsicherheiten der Standardmessungen (2 SD) wird beispielsweise auch von DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2018) beschrieben. In deren Messungen wurden insgesamt drei SIMS-Messlinien mit Abständen von 18 μm analysiert, jedoch mit einer geringeren Messauflösung von 15 μm , mit einer deutlich geringeren Länge der Messlinien von jeweils nur rund 0,6 mm und folglich mit einer deutlich geringeren Anzahl an miteinander zu vergleichenden Messpunkten ($n = 41$) (DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL., 2018). Dabei konnten DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2018) (ebenfalls) bereichsweise deutliche Unterschiede von $> 1,00\text{‰}$ mit einem maximalen Unterschied von $> 2,00\text{‰}$ zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Einzelmesswerten der drei Messlinien in vergleichbaren Tiefenbereichen feststellen. Die Tatsache,

dass im Vergleich zu den SIMS-Messungen von DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2018) die Messstrecken ML O1 und ML O2 mehr als 10 Mal so lang sind und die Anzahl an $\delta^{18}\text{O}$ -Einzelmesswerten pro Messlinie mehr als 20 Mal so hoch ist, dabei aber gleichzeitig vergleichbare Differenzen auftreten und sogar eine deutlich geringere maximale Differenz von lediglich 1,57 ‰ (im Vergleich zu > 2,00 ‰) erkannt wird, unterstreicht nochmals die hohe Qualität der beiden hier durchgeführten $\delta^{18}\text{O}$ -Wiederholungsmessungen.

Die Hypothese, dass einzelne $\delta^{18}\text{O}$ -Signale, je nachdem, durch welche Messlinie die einzelnen Wachstumsschichten in den Messbereichen 2-3 zuerst angeschnitten werden, in ML O1 oder ML O2 zuerst auftreten müssten, und damit die anhand von Abbildung 5.12 vermuteten (optischen) Versätze auch eindeutig in Abbildung 5.13 wiederzufinden wären, kann anhand der Verläufe der beiden Messlinien hingegen nicht eindeutig bestätigt werden. Zwar ist es durchaus möglich, in Abbildung 5.13 Versätze zwischen auffälligen $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen oder markanten Werteanstiegen/-abfällen, welche in beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufen auftreten, bereichsweise zu identifizieren, die Dauer und Richtung der Versätze passt hingegen nicht zu dem anhand von Abbildung 5.12 erwarteten Verlauf. So ist beispielsweise in Messbereich 2 zwischen 1350-1400 und 1530-1630 n. Chr. eine geringfügig frühere Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Verlauf von ML O2 festzustellen, wobei aufgrund der starken Krümmung der Schichtung eigentlich eine um 1-3 Jahre frühere Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Verlauf von ML O1 zu erwarten gewesen wäre. Hingegen ist in Messbereich 4 eher eine frühere Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Verlauf von ML O1 ersichtlich, obwohl in diesem Messbereich die Wachstumsschichten zuerst von ML O2 angeschnitten werden sollten. Trotz der insgesamt hohen Übereinstimmung der beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufe ist es hier wohl den Messunsicherheiten und den daraus resultierenden Differenzen geschuldet, dass solch kleinräumige Differenzen nicht eindeutig in den SIMS-Daten nachgewiesen werden können, wobei die erwartbaren Versätze von maximal drei Jahren im Rahmen des betrachteten Datenfensters von über 1000 Jahren wohl ohnehin vernachlässigbar klein und rein aufgrund der zu kurzen Zeitspanne nicht eindeutig zu identifizieren wären.

Wegen des um 0,16 ‰ leichteren Mittelwertes resultierte die Normalisierung auf den schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert der IR-MS-Daten im Fall von ML O2 in einer etwas größeren Angleichung. Aufgrund dieser etwas größeren Datenkorrektur wurden jedoch die Differenzen zwischen den jeweiligen $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerten verändert, weshalb der direkte Vergleich unbedingt mit den nicht normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufen von ML O1 und ML O2 durchgeführt werden musste. Die Differenzen zwischen beiden Datensätzen liegen nach der Normalisierung zwischen -1,38 und 1,40 ‰. Bezieht man auch hier die Messunsicherheiten mit ein, so liegen 18 Differenzwerte unter -0,82 ‰, 30 Differenzwerte über 0,82 ‰ und damit insgesamt 48 Differenzwerte außerhalb der Messunsicherheiten. Mithilfe der Normalisierung konnte damit der Anteil der Messpunkte, für den die Differenz außerhalb der Messunsicherheiten lag, von 7,37 auf 4,98 % gesenkt werden. In Anbetracht der hohen

Übereinstimmung wurden die normalisierten $\delta^{18}\text{O}$ -Jahreswerte jeweils als Mittelwerte zusammengefasst und eine Durchschnittslinie gebildet, um den Vergleich der SIMS- mit den IR-MS-Daten zu vereinfachen. Eine solche Mittelung von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten wurde beispielsweise bereits von TREBLE ET AL. (2007) oder DOMÍNGUEZ-VILLAR ET AL. (2018) durchgeführt.

In Abbildung 5.14 sind die Verläufe der nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (inklusive 5-Punkte-Filter) von ML C1 und ML C2 graphisch dargestellt.

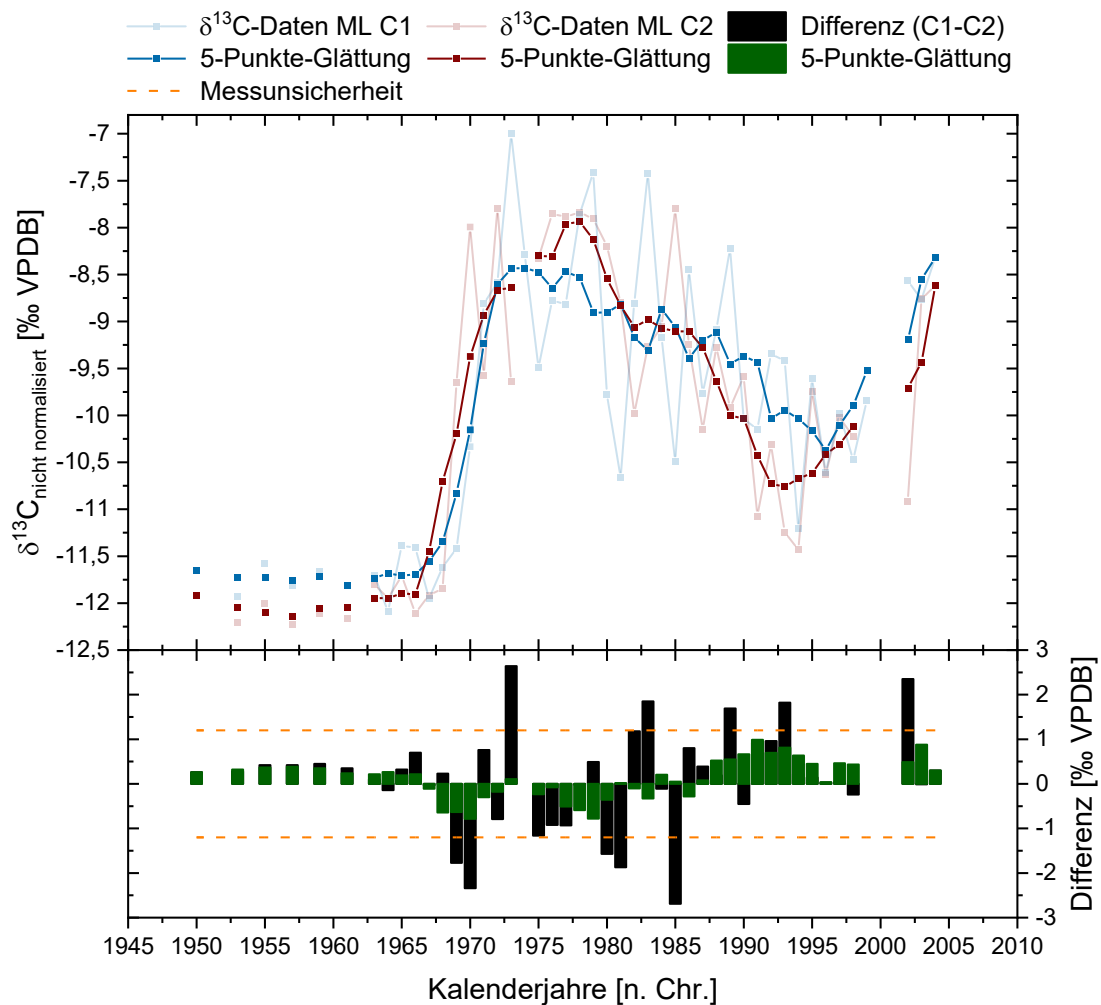


Abbildung 5.14: Gegenüberstellung der nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werteverläufe von ML C1 und ML C2. Zusätzlich dazu ist die Differenz zwischen den jeweiligen Datenpunkten eines Kalenderjahres dargestellt sowie die addierte Messunsicherheit (2 SD) der Standardmehrfachmessungen im Rahmen der Analysen berücksichtigt (dargestellt mit Origin Pro).

Die nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Signale von ML C1 weisen mit $-9,90 \pm 1,44$ ‰ einen etwas schwereren Mittelwert als die nicht normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ML C2 auf ($-10,1 \pm 1,52$ ‰). Der Minimal- und Maximalwert des Datensatzes von ML C1 fällt mit $-12,1$ und $-7,00$ ‰ jeweils schwerer aus als das Minimum und Maximum des Datensatzes von ML C2 ($-12,2$ bzw. $-7,79$ ‰). Aufgrund der Tatsache, dass sich die beiden Maximalwerte demnach nur um $0,1$ ‰, die beiden Minimalwerte sich aber um $0,79$ ‰ unterscheiden, fällt die maximale Wertespanne des Datensatzes von ML C1 mit $5,10$ ‰ deutlich größer aus als die maximale Wertespanne des Datensatzes von ML C2 ($4,41$ ‰). Die

ungeglätteten Differenzen zwischen den jeweils zusammengehörigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Einzeljahre liegen durchschnittlich bei $0,12 \pm 1,12$ ‰.

Die Verläufe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von ML C1 und ML C2 stimmen in Abbildung 5.14 gut überein. Diese optisch hohe Übereinstimmung der Isotopenverläufe kann auch mithilfe einer Korrelation der beiden ungeglätteten Datensätze von $r_p = 0,72$ ($p < 0,001$, $n = 44$, $r_{sp} = 0,72$) bestätigt werden. Für die geglätteten Datensätze erhöht sich die Korrelation auf $r_p = 0,95$ ($p < 0,001$, $n = 44$, $r_{sp} = 0,93$). Die beobachteten Differenzen zwischen beiden Datenkurven treten dabei größtenteils als Einzelmesswerte oder in Form von Zeiträumen mit Längen von 2-3 Jahren auf, in denen entweder ML C1 (positive Differenzwerte) oder ML C2 (negative Differenzwerte) durchgängig schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Jahreswerte besitzt. Zusätzlich dazu treten zwischen 1985 und 1998 n. Chr. noch zwei etwas längere Zeiträume von vier und sieben Jahren mit einer durchgängig schwereren Kohlenstoffisotopie entlang von ML C1 und damit durchgängig positive Differenzen auf. Die Wertespanne der Differenzen liegt ungeglättet zwischen minimal $-2,69$ und maximal $2,64$ ‰, wobei besonders hohe Differenzen $> \pm 2,00$ ‰ lediglich in Form von vier und Differenzen von $\pm 1,00$ - $2,00$ ‰ lediglich in Form von acht Einzelwertmessungen beobachtet werden. Die geglätteten Differenzwerte liegen mit einer Wertespanne zwischen $-0,78$ und $0,99$ ‰ damit innerhalb eines deutlich schmaleren Bereiches von $\pm 1,00$ ‰. Das Verhalten der Differenzwerte kann dabei anhand von drei Bereichen beschrieben werden: Während in den Zeitspannen 1950-1967 und 1987-2004 n. Chr. überwiegend positive Differenzen vorliegen und damit in diesen Bereichen fast durchgängig schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Verlauf von ML C1 auftreten, liegen in dem Zeitraum dazwischen schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Verlauf von ML C2 vor. Der um $0,16$ ‰ schwerere Mittelwert von ML C1 bzw. der positive Durchschnittswert der Differenz von $0,12$ ‰ ist demnach vor allem auf diese ungleiche Verteilung der Bereiche bzw. der schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in ML C1 zu Beginn und am Ende des Messfensters zurückzuführen.

Bei einer näheren Betrachtung der beiden Verläufe ist festzustellen, dass gerade der starke Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hin zu schwereren Werten zwischen 1966 und 1972 n. Chr. von ca. $-11,9$ auf $-8,58$ ‰ im $\delta^{13}\text{C}$ -Werteverlauf von ML C1 nahezu deckungsgleich mithilfe des $\delta^{13}\text{C}$ -Werteverlaufs von ML C2 nachgebildet werden kann. Zwar treten auch in diesem Zeitraum mit Differenzen von $-2,34$ bis $0,76$ ‰ vergleichbare Differenzen auf, genau wie die Nachbildung stärkerer $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen erscheint jedoch auch in diesem Bereich die Qualität der Reproduktion aufgrund eines deutlich höheren Signal/Differenz-Verhältnisses sehr viel besser zu sein. Mit diesem mithilfe von beiden Messlinien nachgebildeten starken Anstieg hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten kann also auch für die stabilen Kohlenstoffisotopie gezeigt werden, dass SIMS-Messungen vor allem dafür geeignet sind, mithilfe von Wiederholungsmessungen starke und prägnante isotopische Veränderungen zu identifizieren und zu reproduzieren. Dabei muss noch geklärt werden, warum im Zeitraum vor diesem starken Anstieg zwischen 1950 und 1966 n. Chr. die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale (und Differenzen) entlang von beiden Messlinien nur

wenig variieren und nach dem starken Anstieg vor allem im Zeitraum zwischen 1972 und 1996 n. Chr. die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in beiden Datensätzen extrem stark schwanken und dementsprechend auch die jeweiligen Differenzwerte sehr viel höher ausfallen.

Da der starke Anstieg hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten direkt mit der Änderung des Gefüges in Abbildung 5.6 oder Abbildung 5.12 zusammenfällt und folglich die relativ gleichbleibenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vor dem Anstieg im Bereich des kompakten und die stark schwankenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nach dem Anstieg im Bereich des porösen Calcitmaterials registriert werden, wäre der naheliegendste Gedanke, die stark schwankenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum 1972-1996 n. Chr. mit einer erhöhten Porosität und damit mit un stetigen Messbedingungen in Verbindung zu bringen, wofür die jeweils sehr kleinräumige Veränderung der Isotopie sprechen würde. Allerdings konnte anhand der Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gezeigt werden, dass die Porosität in diesem obersten Messbereich keine stärkeren Auswirkungen auf die Analyse der Sauerstoffisotopie gehabt haben dürfte bzw. keine vergleichsweise stärkeren Schwankungen der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in diesem porösen Messbereich auftreten. Dieser Eindruck wird jedoch auch dahingehend leicht verfälscht, dass die Sauerstoffisotopie im Bereich 1950-1966 n. Chr. größtenteils bereits mit einer Auflösung von 7 μm analysiert wurde, und demnach das Verhalten der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nur bedingt mit dem der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verglichen werden kann. Ohnehin dürfte zusätzlich auch die zeitliche Auflösung der Messdaten dafür verantwortlich sein, dass der Variationsunterschied der $\delta^{13}\text{C}$ -Daten zwischen beiden Messbereichen nochmals deutlicher hervortritt, sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Zeitraum 1972-1996 n. Chr. doch jährlich aufgelöst und im Zeitraum 1950-1966 n. Chr. lediglich über zwei Jahre gemittelt. Gegen einen möglichen Einfluss erhöhter Porositäten spricht außerdem, dass beide $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ -Werteverläufe im Zeitraum 1972-1996 n. Chr. keine auffällig hohen bzw. keine verhältnismäßig höheren Variationen im Vergleich zum Zeitraum 1950-1966 n. Chr. aufweisen.

Die starken Variationen im Zeitraum 1972-1996 n. Chr. und damit auch der starke Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale im Zeitraum 1966-1972 könnten möglicherweise auf die hohe Anzahl an Einschlüssen im Bereich der porösen Wachstumsschicht zurückgeführt werden. Würde es sich dabei um Detritus des Frankendolomits handeln, müssten im Rahmen der Punktmessungen, an denen eine deutlich schwerere Isotopie registriert wurde, durch den Primärionen-Messstrahl teilweise größere Einschlusspartikel angeschnitten worden oder kleinere Einschlüsse direkt im Messbereich vorhanden gewesen sein. Wie bereits erwähnt besitzt das karbonatische Grundgestein mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von 0-2 ‰ VPDB eine deutlich schwerere Isotopie als das Calcitmaterial, welche anhand der Gesteinsbeprobung im Rahmen des Monitoring-Programms und des daraus resultierenden $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwertes von 3,10 ‰ VPDB (siehe Abschnitt 4.3.7.4) so auch für den Frankendolomit bestätigt werden konnte. Eine vollständige Erfassung größerer Partikel durch den Primärionen-Strahl erscheint hingegen eher unrealistisch zu sein, da hierfür die positivsten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit -7,00 (ML C1) und -7,79 ‰ (ML C2) vergleichsweise zu leicht ausfallen und damit die detektierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte eher als

Mischsignal aus isotopisch leichterem Calcitmaterial und isotopisch schwereren Frankendolomit-Partikeln mit jeweils variierendem Mischungsverhältnis interpretiert werden. Auf dieser Grundlage wäre auch die gleichmäßige C-Isotopie im Zeitraum 1950-1966 n. Chr., der starke Anstieg der Kohlenstoffisotopie hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen 1966 und 1972 n. Chr. sowie die stetige Abnahme hin zu leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen zwischen 1972 und 1996 n. Chr. zu erklären:

Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen ist, sind gerade im Bereich der Übergangszone zwischen dem kompakten Calcitmaterial und der porösen Wachstumsschicht besonders viele Einschlüsse vorhanden. Da genau in diesem Messbereich der starke Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale hin zu schwereren Werten auftritt, müsste die C-Isotopie in diesem Messbereich aufgrund der hohen Anzahl an Partikeln besonders stark und gleichzeitig relativ gleichmäßig beeinflusst worden sein. Die Tatsache, dass die Partikelanzahl im weiteren Wachstumsverlauf der porösen Schicht bis zur Tropfsteinspitze immer weiter zurückgeht und damit nur noch bereichsweise eine Beeinflussung durch teilweise angeschnittene und/oder feine Partikel auftreten müsste, in Bereichen ohne Einschlüsse gleichzeitig aber auch deutlich leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Signale registriert werden könnten, könnte die starken Schwankungen der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale von bis zu ca. 3 (ML C2) oder 4 ‰ (ML C1) auf engstem Raum entlang von beiden Messlinien erklären und in dem beobachteten Trend hin zu einer insgesamt leichteren C-Isotopie bis 1972 n. Chr. resultieren. Die vergleichsweise große Distanz zwischen ML C1 und ML C2 von etwa 0,70-0,80 mm in Abbildung 5.12, die ungleichmäßige Verteilung der Einschlüsse sowie die unterschiedlichen Größen und Formen der Partikel wären demnach für die bereichsweise stark unterschiedlichen Ausreißerwerte verantwortlich. Im Zeitraum 1950-1966 n. Chr. würden die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale aufgrund fehlender Detrituspartikel hingegen die relativ gleichbleibende C-Isotopie des weitestgehend reinen Calcitmaterials widerspiegeln.

In Anbetracht dieses Einflusses von Detrituspartikeln auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale könnte vermutet werden, dass sich die Anwesenheit einer anderen Phase bzw. eines anderen Minerals, wie in Abschnitt 5.3.3.1 beschrieben, auch auf die $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ -Werte auswirken müsste. Da solch auffällige $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ -Signale im Zeitraum 1972-1996 n. Chr. nicht bzw. nicht stärker als im Zeitraum 1950-1966 n. Chr. auftreten und auch nicht im Zeitraum des starken Anstiegs der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen 1966 und 1972 n. Chr. zu beobachten sind, kann vermutet werden, dass das Calcitmaterial und der Frankendolomit ein vergleichbares $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ -Signal aufweisen. Außerdem wären bei einem mittleren Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -11,8 ‰ (Durchschnittswert des vermeintlich „reinen“ $\delta^{13}\text{C}$ -Calcitsignals im Jahr 1966 n. Chr.) auf -8,19 ‰ (Durchschnittswert des $\delta^{13}\text{C}$ -Mischsignals aus Calcitmaterial und Detritus an den jeweiligen $\delta^{13}\text{C}$ -Maximalwerten in den Jahren 1974 und 1978 n. Chr.) und damit bei einer durchschnittlichen Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in positiver Richtung von 3,61 ‰ mögliche Detrituspartikel (\emptyset $\delta^{13}\text{C}$ -Signal = 3,10 ‰) ohnehin nur mit ca. 24 % am Isotopensignal beteiligt, was neben der Ähnlichkeit der $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ -Signale dann wohl auch einen zu geringen Anteil für eine auffälligere Veränderung der $^{12}\text{C}/\text{I}_p$ -Werte darstellt.

Neben den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten müssten demnach auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte durch die Detrituspartikel beeinflusst werden, was ebenfalls in einem Anstieg der Isotopie hin zu schwereren Werten resultieren würde. Dabei konnten auch die in der Literatur genannten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte karbonatischer Grundgesteine von -10 bis -2 ‰ VPDB im Rahmen des Monitoring-Programms mit durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Frankendolomits von -2,07 ‰ VPDB bestätigt werden (siehe Abschnitt 4.3.7.4). Tatsächlich ist auch im Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse entlang von beiden Messlinien eine Zunahme der Signale hin zu schwereren Messwerten zu erkennen. Jedoch ist diese Zunahme von -8,38 ‰ (Durchschnitt der beiden letzten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vor dem Anstieg im Jahr 1968 n. Chr.) auf -7,64 ‰ (Durchschnitt der beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Maximalwerte in den Jahren 1977 und 1981 n. Chr.) mit einer Differenz von 0,74 ‰ deutlich weniger stark ausgebildet. Des Weiteren kann nach dem Anstieg hin zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten weder eine stärkere Schwankung der Isotopiesignale noch eine deutliche Wiederabnahme der O-Isotopie hin zu leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Anschluss daran erkannt werden. Sollten die starken Schwankungen in der C-Isotopie im Zeitraum 1966-1996 n. Chr. also tatsächlich durch die Beteiligung von Detrituspartikeln verursacht worden sein, hätten diese Einschlüsse eine deutlich geringere Auswirkung auf mögliche Variationen in der O-Isotopie gehabt. Dieser geringere Einfluss der Detrituspartikel auf die O-Isotopie der SIMS-Messung könnte vor allem darauf zurückgeführt werden, dass der Unterschied zwischen dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des vermeintlich reinen Calcitmaterials (-8,38 ‰, siehe oben) und dem $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittssignal des Frankendolomits mit 6,31 ‰ sehr viel geringer ausfällt als im Falle der C-Isotopie (14,9 ‰). Bei gleichem Messanteil der Detrituspartikel an den jeweiligen SIMS-Punktmessungen wäre der Einfluss der Detrituspartikel auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dementsprechend deutlich höher.

Die in Abbildung 5.14 graphisch dargestellten Differenzwerte liegen zum größten Teil innerhalb der durchschnittlichen Messunsicherheiten. Die orangenen gestrichelten Linien spiegeln auch hier die obere und untere Grenze der jeweils addierten durchschnittlichen zweifachen Standardabweichung ($\pm 1,20$ ‰) der Standardmessungen von ML C1 ($\pm 0,58$ ‰, 2 SD) und ML C2 ($\pm 0,62$ ‰, 2 SD) wider. Dabei wird die untere Grenze der Messunsicherheit von insgesamt sechs Messpunkten und die obere Grenze der Messunsicherheit von insgesamt fünf Differenzwerten überschritten, was bei insgesamt 44 Messpunkten Anteilen von 13,6 und 11,4 ‰ entspricht. Die Abweichungen zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Jahreswerten von ML C1 und ML C2 liegen damit bei 11 von 44 Messpunkten bzw. bei 25,0 % der Messpunkte außerhalb der angegebenen Messunsicherheiten der Standardmessungen. Damit fällt der Anteil der Differenzen, der nicht mithilfe der kombinierten Messunsicherheiten der beiden $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Analysen begründet werden kann, im Vergleich zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Wiederholungsmessungen mehr als dreimal so hoch aus. Im Hinblick auf den ungleichmäßigen Verlauf der Wachstumsfläche der Probe bzw. den Verlauf der 0,00 mm DFT-Linie, die hohe Inhomogenität des obersten Wachstumsbereichs im Hinblick auf das Vorhandensein einer erhöhten Porosität oder enthaltener Detrituspartikel und die

vergleichsweise sehr große Distanz der beiden Messlinien, kann jedoch auch hier von einem akzeptablen Ergebnis gesprochen werden. Gerade die beiden erstgenannten Faktoren werden aufgrund der direkten Nähe der beiden Messlinien im Rahmen der $\delta^{18}\text{O}$ -Wiederholungsmessungen stark minimiert.

Aufgrund des um 0,16 ‰ leichteren Mittelwertes wurden die $\delta^{13}\text{C}$ -Daten der Messlinie ML C2 im Rahmen der Normalisierung etwas stärker korrigiert. Die Differenzen zwischen beiden normalisierten Datensätzen liegen zwischen -2,86 und 2,49 ‰. Unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten fallen auch in diesem Fall sechs Messwerte < -1,2 ‰ und fünf Messwerte > +1,2 ‰ aus. Der Anteil der Messpunkte (25,0 %), die außerhalb der Messunsicherheiten liegen, sind damit im Rahmen der nicht normalisierten und normalisierten Datensätze identisch. Aufgrund der insgesamt hohen Übereinstimmungen wurden auch die normalisierten $\delta^{13}\text{C}$ -Jahreswerte jeweils als Mittelwerte zusammengefasst.

5.4.3 Gegenüberstellung der SIMS- und IR-MS-Datensätze zur Prüfung der Anwendbarkeit der SIMS-Analyse als hochaufgelöste Messalternative

In Abbildung 5.15 sind die IR-MS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten zusammen mit der SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittslinie aus ML O1 und ML O2 (inklusive 5-Punkte-Filter) graphisch dargestellt.

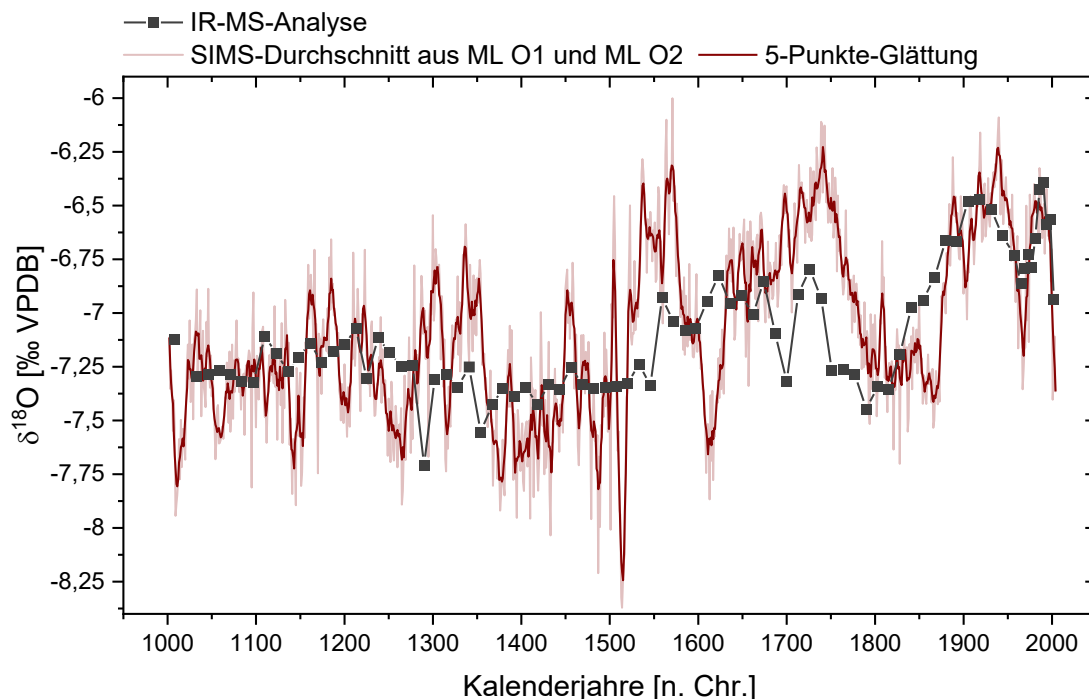


Abbildung 5.15: Direkter Vergleich zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufen der IR-MS-Analyse und der SIMS-Durchschnittslinie inklusive 5-Punkte-Glättung der SIMS-Daten (dargestellt mit Origin Pro).

Die normalisierten durchschnittlichen SIMS-Daten können die IR-MS-Daten größtenteils sehr gut nachbilden, zeigen dabei jedoch aufgrund der vier- bis fünf- (0,00-0,90 mm DFT) bzw. 12- bis 13-fachen (0,90-7,65 mm DFT) Auflösung eine deutlich stärkere Variation und einen deutlich größeren

Wertebereich. Mit einem Minimum von $-8,37$ und einem Maximum von $-6,00$ ‰ weisen die ungeglätteten durchschnittlichen SIMS-Daten eine Wertespanne von $2,37$ ‰ auf. Der Wertebereich der ungeglätteten SIMS-Datenkurve ist damit um ca. $1,00$ ‰ größer als die Spanne der IR-MS- $\delta^{18}\text{O}$ -Wertekurve ($1,32$ ‰), deren Minimum mit $-7,71$ ‰ etwa $0,6$ ‰ schwerer und deren Maximum mit $-6,39$ ‰ etwa $0,4$ ‰ leichter ausfällt.

Zwischen 1002 und ca. 1520 n. Chr. kann die Übereinstimmung zwischen beiden $\delta^{18}\text{O}$ -Messlinien als sehr gut beschrieben werden, wobei die IR-MS-Daten hier vor allem das Verhalten der SIMS-Daten über längere Zeiträume widerspiegeln; mit etwas schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen 1002 und ca. 1280 n. Chr. und etwas leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen zwischen ca. 1280 und rund 1520 n. Chr. Rein optisch stellen die IR-MS-Daten in diesem Messbereich folglich eine starke Glättung des SIMS-Datensatzes dar, bei der aufgrund der geringeren zeitlichen Auflösung alle kleinräumigen stärkeren Variationen, wie beispielsweise der prägnante Peak um 1515 n. Chr., vollständig herausgefiltert werden. Der Großteil der kurzzeitigen Isotopenevents mit Dauern von < 100 Jahren ist damit nur in den hochaufgelösten SIMS-Daten identifizierbar. Im Zeitraum zwischen etwa 1520 und ca. 1790 n. Chr. stimmen die Verläufe der IR-MS- und SIMS-Daten etwas schlechter überein. Zwar können auch hier ähnliche Verhaltensweisen mit schwereren und/oder leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen über längere Zeiträume beobachtet werden, die Länge der Zeiträume und die Stärke der Zu- oder Abnahme hin zu schwereren/leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten ist dabei in beiden Datensätzen jedoch unterschiedlich. Während die SIMS-Daten im Zeitraum 1520-1790 n. Chr. insgesamt deutlich schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale ($\approx +0,50$ - $1,50$ ‰) aufweisen und vor allem zwischen ≈ 1580 - 1640 n. Chr. kurzzeitig vergleichsweise sehr viel leichtere Werte ($\approx -1,00$ - $0,50$ ‰) auftreten, kann in dem IR-MS-Datensatz zwar ebenfalls eine Zunahme der O-Isotopie hin zu positiveren Werten beobachtet werden, die Zunahme fällt jedoch deutlich geringer ($\approx +0,50$ ‰) und der Zeitraum zwischen der Zu- (≈ 1546 n. Chr.) und der Abnahme (1750 n. Chr.) der Isotopensignale im Vergleich zu dem Zeitraum in den SIMS-Daten (≈ 1520 - 1790 n. Chr.) insgesamt kürzer aus. Weiterhin können in den IR-MS-Daten keine kurzfristig leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Zeitraum ≈ 1580 - 1640 n. Chr. beobachtet werden, weshalb der Verlauf der SIMS-Daten im Zeitraum ≈ 1520 - 1790 n. Chr. größtenteils stärker von dem Verlauf der IR-MS-Daten abweicht.

Der nachfolgende Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu positiveren Werten bis etwa 1900 n. Chr. ist ebenfalls in beiden Datensätzen eindeutig zu identifizieren, beginnt in den IR-MS-Daten jedoch deutlich früher (≈ 1790 n. Chr.) als in den SIMS-Daten (≈ 1870 n. Chr.) und ist dementsprechend weniger steil, weshalb die Abweichung zwischen beiden Datenkurven auch im Zeitraum ≈ 1790 - 1900 n. Chr. etwas größer ausfällt. Die Zunahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu schwereren Werten ist dabei mit ca. $1,00$ ‰ jedoch identisch. Zwischen ca. 1900-1960 n. Chr. stimmen die beiden Isotopenverläufe wieder deutlich besser überein, wobei auch hier kurzzeitig stärkere Variationen in den SIMS-Daten herausgefiltert werden, der großräumige Trend mit insgesamt leichter werdenden $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen bis ca. 1960 n. Chr. ($- \approx 0,50$

‰) aber in beiden Datensätzen in etwa parallel verläuft. Mit am besten stimmen die beiden Datensätze im jüngsten Wachstumsbereich zwischen ca. 1960 und 2004 n. Chr. überein, bei dem im Rahmen der beiden SIMS-Linienmessungen mit einer Auflösung von 15 µm analysiert wurde und der Unterschied zwischen der zeitlichen Auflösung der SIMS-Messung (1 Jahr) und der IR-MS-Messung (4-5 Jahre) demnach am geringsten ausfällt. Hier wird der Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu schwereren Werten zwischen ca. 1970 und 1990 n. Chr. und der Abfall der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu leichteren Werten zwischen ca. 1990 und 2004 n. Chr. besonders gut nachgebildet. Der Peak um 1970 n. Chr. und der Werteabfall bis 2004 n. Chr. fallen jedoch auch hier in den SIMS-Daten aufgrund der höheren Messauflösung nochmals deutlicher aus.

Für eine direkte Gegenüberstellung der IR-MS- und SIMS-Daten wurden die SIMS-Daten über die jeweiligen Beprobungszeiträume der IR-MS-Proben gemittelt, um eine identische zeitliche Auflösung zu erhalten, und die Differenz zwischen beiden Datensätzen berechnet, indem die gemittelten SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Signale von den IR-MS- $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen subtrahiert wurden. In Abbildung 5.16 sind die Verläufe der gemittelten SIMS-Werte zusammen mit den IR-MS-Proben sowie die Differenzen graphisch dargestellt. Die farblich markierten Bereiche werden im Text erläutert.

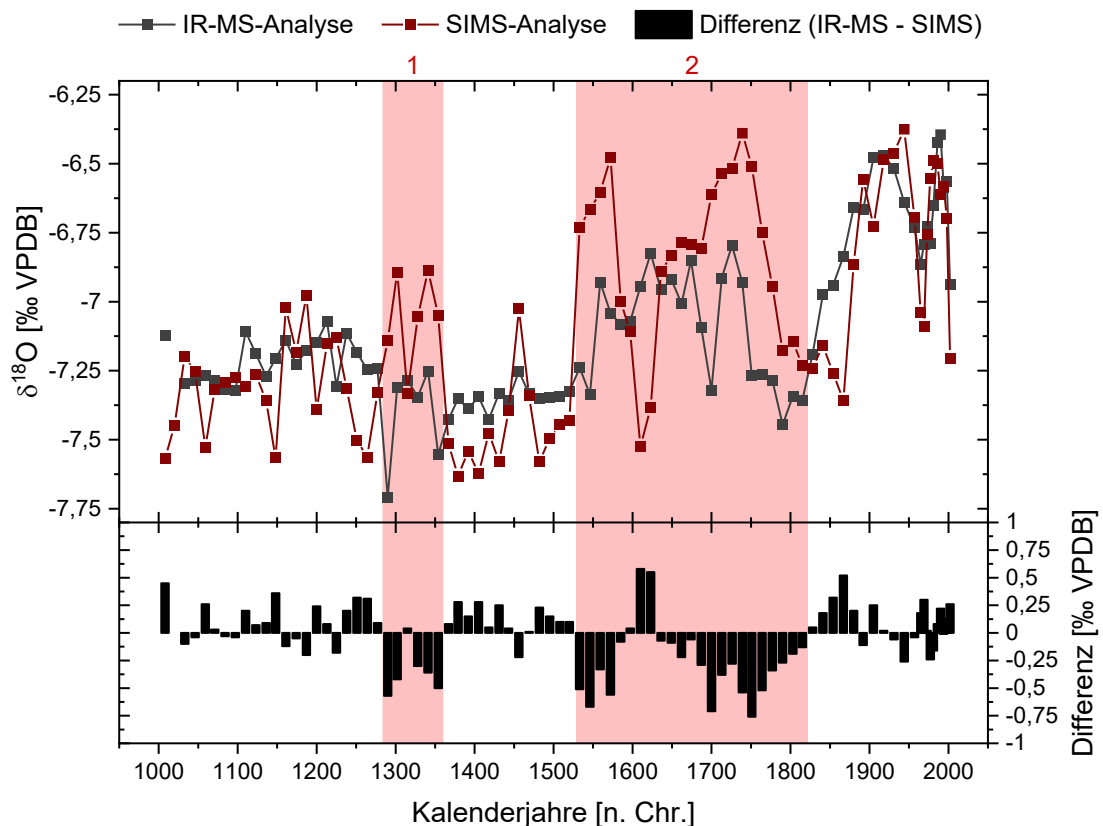


Abbildung 5.16: Direkter Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS- und $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten bei identischer zeitlicher Auflösung sowie der zwischen den jeweiligen Messpunkten berechneten Differenz (dargestellt mit Origin Pro).

Die in Abbildung 5.15 beobachtete gute Übereinstimmung zwischen beiden Datensätzen wird auch mit Abbildung 5.16 verdeutlicht. Weiterhin wird die hohe optische Übereinstimmung der beiden

Datensätze mit einer berechneten Korrelation von $r_p = 0,62$ ($p < 0,001$, $n = 84$, $r_{sp} = 0,60$) unterstrichen. Minimal- und Maximalwert der gemittelten SIMS-Daten sind mit $-7,63$ und $-6,38$ ‰ denen der IR-MS-Daten ($-7,71$ bzw. $-6,39$ ‰) recht ähnlich. Demnach fallen auch die Wertespannen mit $1,32$ (IR-MS) und $1,25$ ‰ (SIMS) sehr ähnlich aus, wobei in diesem Fall aufgrund des vergleichsweise deutlich leichteren Minimums in den IR-MS-Daten im Vergleich zu den ähnlichen Maximalwerten beider Datenreihen der Wertebereich für die konventionellen Isotopendaten sogar etwas höher ausfällt. Die Differenz zwischen beiden Datensätzen liegt durchschnittlich bei $-0,03 \pm 0,29$ ‰ mit einer Wertespanne zwischen $-0,76$ und $0,58$ ‰.

Es ist deutlich erkennbar, dass die SIMS-Daten im Zeitraum 1002 bis ca. 1520 n. Chr. auch in Abbildung 5.16 immer noch stärker schwanken als die IR-MS-Daten. Folglich können mithilfe der SIMS-Daten auch nach einer Mittelung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale bei gleicher zeitlicher Auflösung stärkere kurzzeitige Isotopenvariationen und -events identifiziert und nachgebildet werden. Dementsprechend treten in diesem Zeitraum zwischen 1002 und ca. 1520 n. Chr. überwiegend abwechselnd positive und negative Differenzen auf, wobei die positiven Differenzwerte rein optisch etwas überwiegen, was durch einen Differenz-Mittelwert von $+0,03$ ‰ in diesem Zeitraum (1002-1520 n. Chr., $n = 40$) bestätigt wird und etwas positivere $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Signale in diesem Messbereich andeutet. Die Ausnahme in diesem Zeitraum stellt der Messbereich Rot 1 in Abbildung 5.16 dar, der zwischen 1290-1354 n. Chr. fast durchgängig schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in den SIMS-Daten und folglich überwiegend negative Differenzen aufweist. Im Bereich Rot 2 in Abbildung 5.16 treten bereichsweise positivere (1533-1585, 1636-1815 n. Chr.) und negativere (1597-1623 n. Chr.) SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Vergleich zu den IR-MS- $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auf. Dabei wird sowohl der Gesamt-Minimalwert ($-0,76$ ‰, 1751 n. Chr.) als auch der Gesamt-Maximalwert ($0,58$ ‰, 1610 n. Chr.) in diesem Zeitraum registriert. Aufgrund der deutlich längeren Zeiträume mit negativen Differenzwerten liegt der Mittelwert im Zeitraum 1533-1815 bei $-0,25$ ‰ ($n = 23$) und damit deutlich unter dem Mittelwert der Gesamtdifferenz. Nach 1815 n. Chr. treten überwiegend geringere Differenzwerte auf, wobei gerade im Bereich des unterschiedlich beginnenden und steilen Anstiegs der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in den IR-MS- und SIMS-Verläufen, die Differenzen im Zeitraum 1828-1880 n. Chr. nochmals kurzzeitig größer und durchgängig positiv ausfallen. Im Anschluss daran zeugen die gleichmäßig verteilten, weitestgehend positiven und geringen Differenzwerte zwischen 1892 und 2004 n. Chr. von einer guten bis sehr guten Übereinstimmung der beiden Datenverläufe. Die Differenzen im Zeitraum 1828-2004 n. Chr. liegen durchschnittlich bei $0,08$ ‰.

Jedoch muss man bei diesen Vergleichen zwischen den IR-MS- und SIMS-Daten und der beobachteten insgesamt guten Übereinstimmung beider Datensätze berücksichtigen, dass die in Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 gezeigten SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten ursprünglich einen relativ gleichmäßigen Offset zu den konventionellen IR-MS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten angezeigt und um etwa $1,20$ ‰ leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufgewiesen haben. Einen solchen Offset zwischen IR-MS- und SIMS-Daten mit leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Signalen

konnten beispielsweise bereits KOLODNY ET AL. (2003), TREBLE ET AL. (2007), LIU ET AL. (2015) oder WYCECH ET AL. (2018) feststellen, wobei die $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen von WYCECH ET AL. (2018) an Foraminiferen und nicht an Speläothemen durchgeführt wurden. Die nachgewiesenen Offsets lagen dabei in einem ähnlichen Wertebereich mit Differenzen von 0,50-1,00 ‰ (TREBLE ET AL., 2007), 0,90 ‰ (LIU ET AL., 2015), $0,90 \pm 0,10$ ‰ (WYCECH ET AL., 2018) oder 1,00 ‰ (KOLODNY ET AL., 2003). Die hier durchgeführte Normalisierung der SIMS-Daten auf Basis des $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwertes der IR-MS-Daten wurde beispielsweise bereits von KOLODNY ET AL. (2018) oder TREBLE ET AL. (2005) angewendet. In der Arbeit von TREBLE ET AL. (2007) wurde außerdem nicht die vollständige SIMS-Messlinie mit ein und demselben Mittelwert auf den $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Werteverlauf normalisiert, sondern die verschiedenen Transekte der SIMS-Messung individuell an den Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Signale angepasst und damit die Offsets mit der Addition von +0,50 bis +1,00 ‰ ausgeglichen.

Zieht man beispielsweise die von TREBLE ET AL. (2007) durchgeführte Gegenüberstellung der bereits angeglichenen SIMS-Daten mit den konventionellen IR-MS-Daten als Vergleich heran, dann können in deren Arbeit ähnliche Differenzen zwischen der IR-MS- und der angepassten SIMS-Datenlinie festgestellt werden: Neben einer überwiegend guten bis sehr guten Übereinstimmung zwischen beiden Datensätzen treten auch hier Messbereiche auf, in denen die SIMS-Daten stärker von den IR-MS-Daten abweichen. Während jedoch Abbildung 5.16 zeigt, dass die beiden Messlinien im Falle von Stal-KTH-2 minimale und maximale Differenzen von -0,76 und +0,58 ‰ aufweisen, variieren die beiden Datensätze in der Arbeit von TREBLE ET AL. (2007) auch nach der Anpassung über längere Zeiträume um bis zu 1,50 und häufig um $\pm 0,50$ -1,00 ‰. Zwar fallen die in Abbildung 5.16 gezeigten Differenzen aufgrund der Mittelung der SIMS-Daten im Vergleich zu den noch hochaufgelösten SIMS-Daten in Abbildung 5.15 insgesamt geringer aus, doch auch in den hochaufgelösten SIMS-Daten können Differenzen von maximal nur ca. $\pm 1,00$ ‰ und über weite Strecken Unterschiede von lediglich $\pm 0,5$ ‰ festgestellt werden. Weiterhin werden von TREBLE ET AL. (2007) besonders große Abweichungen in Zeiträumen festgestellt, in denen die beiden Datenverläufe sich gegensätzlich verhalten. Ein eindeutig gegensätzlicher Verlauf der beiden Datenreihen tritt in Abbildung 5.16 fast nicht und wenn dann nur kurzzeitig auf: Lediglich ganz zu Beginn (um 1000 n. Chr.) und in den Bereichen Rot 1 (um 1300 n. Chr.) und 2 (um 1600 n. Chr.) kann ein gegensätzliches Verhalten kurzzeitig beobachtet werden.

Erhöhte Differenzen werden in Abbildung 5.16 in den Zeiträumen beobachtet, in denen die IR-MS- und SIMS-Daten zwar ein ähnliches Verhalten aufweisen, die zeitliche Reaktion und vor allem die Stärke der Zu- und Abnahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu schwereren/leichteren Werten aber unterschiedlich ausfallen. Ein ideales Beispiel hierfür sind die Bereiche Rot 1 und 2 sowie der Bereich dazwischen in Abbildung 5.16: Dadurch, dass die SIMS-Daten in Rot 1 und 2 größtenteils positiver ausfallen als die IR-MS-Daten, wurde die SIMS-Kurve hier durch die Normalisierung zu stark angehoben. Im Gegensatz dazu fiel für den Bereich zwischen Rot 1 und 2 die Korrektur der SIMS-Daten zu gering aus, was folglich

in überwiegend positiven Differenzen zwischen ca. 1350 und 1520 n. Chr. resultiert. Würde man die Datenanpassung also adäquat zu TREBLE ET AL. (2007) handhaben und die Angleichung der SIMS- an die IR-MS-Daten individuell nach einzelnen Messtransekten bzw. Messbereichen durchführen, könnte man die SIMS-Kurve nochmals deutlich besser an die IR-MS-Kurve angleichen. Dass dann die SIMS-Daten auch ohne individuelle Angleichung der Messtransekte so gut mit den IR-MS-Daten übereinstimmen und insgesamt geringere Differenzen zwischen beiden Datenreihe als beispielsweise von TREBLE ET AL. (2017) beschrieben berechnet wurden, bestätigt nochmals die hohe Qualität der SIMS-Messung. Gleichzeitig muss erwähnt werden, dass im Rahmen der von TREBLE ET AL. (2007) durchgeführten SIMS-Messung (Cameca IMS 1270) die Genauigkeit der Standardmehrfachmessungen mit 0,50 ‰ (2 SD) vergleichsweise geringer ausfiel.

Genau wie anhand von Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 beschrieben, konnten auch TREBLE ET AL. (2007) und LIU ET AL. (2015) feststellen, dass mithilfe der SIMS-Messdaten kurzzeitige Isotopenvariationen und -events identifiziert werden können, die so in dieser Form in den IR-MS-Daten nicht auftreten. Weiterhin können in diesen Literaturbeispielen einzelne Events oder Anstiege hin zu schwereren/leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen, die bereits in den IR-MS-Daten zu sehen sind, mithilfe der SIMS-Daten nochmal deutlicher herausgearbeitet werden. Aufgrund der ähnlichen Verläufe beider Datensätze und den (deutlich) stärkeren Variationen in den SIMS-Daten, können die Variationen in den SIMS-Werten in den Zeiträumen 1002-1520 n. Chr. (ohne Bereich Rot 1) und 1880-2004 n. Chr. wohl als natürlich auftretende kurzzeitige $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen interpretiert werden, welche in den IR-MS-Daten vollständig gedämpft oder nur ansatzweise ausgebildet sind. Unklar ist, ob auch die stärker abweichenden SIMS-Signale in den Bereichen Rot 1 und 2 in Abbildung 5.16 als natürlich auftretende Variationen der O-Isotopie interpretiert werden können, konnten doch in Abbildung 5.13 im Bereich zwischen ca. 1600 und etwa 1730 n. Chr. größere Differenzen zwischen den beiden Messlinien ML O1 und ML O2 festgestellt werden, welche vor allem auf messtechnische Ursachen infolge einer erhöhten Porosität zurückgeführt wurden. Trotz alledem weisen beide $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Messlinien in diesem Messbereich in Abbildung 5.13 immer noch ähnliche Verhaltensmuster und Isotopenvariationen mit vergleichsweise stark negativen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen ca. 1600 und 1640 n. Chr. und vergleichsweise deutlich positiveren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen ca. 1640 und 1730 n. Chr. auf. Weiterhin konnte der erste Peak (1530-1572 n. Chr.) im Bereich von Rot 2 und vor allem die beiden Peaks im Bereich von Rot 1 in Abbildung 5.16 mithilfe von beiden $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Messlinien in Abbildung 5.13 eindeutig und nahezu deckungsgleich nachgewiesen werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass auch die $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Variationen in den Bereichen Rot 1 und 2 in Abbildung 5.16 natürlichen Ursprungs sind. Ein Argument für natürliche Isotopenvariationen gerade im Bereich Rot 2 ist außerdem, dass auch die IR-MS-Daten ein ähnliches Verhalten mit insgesamt deutlich positiveren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen 1559 und 1739 n. Chr. zeigen. TREBLE ET AL. (2007) konnten beispielsweise anhand von SIMS-Mehrfachmessungen

einzelne, vermutlich natürliche $\delta^{18}\text{O}$ -Peaks mit bis zu 1,00 ‰ Variation in den SIMS-Daten nachweisen, während im gleichen Zeitraum keine Veränderungen in den IR-MS-Daten zu erkennen waren.

Im Rahmen eines solch direkten Vergleichs natürlich auftretender Isotopensignale im Verlauf der IR-MS- und SIMS-Analyse sollte man neben der geringeren zeitlichen Auflösung der IR-MS-Analyse (bzw. der Micromill-Beprobung) außerdem auch die Eindringtiefe der Micromill berücksichtigen, die mit 0,8 mm fast 10 Mal so hoch ausfällt wie die Probenahmeauflösung entlang der Wachstumsachse (0,09 mm). Während also Calcitmaterial mithilfe der SIMS nur aus Tiefen von 1-2 μm herausabladiert wird und die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale demnach genau die Isotopenverhältnisse an der Oberfläche der Tropfsteinprobe widerspiegeln, kann die Micromill nicht nur an der Oberfläche und entlang der Wachstumsachse, sondern auch in der Tiefe jüngere Wachstumsschichten anschneiden, sodass die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale nochmals stärker vermischt werden. Während dabei aber die zeitliche Messauflösung der Micromill über die Wachstumsrate berechnet und damit die Stärke der Signalvermischung in etwa abgeschätzt bzw. darüber die zeitliche Auflösung der SIMS-Messung an die zeitliche Auflösung der IR-MS-Messung angeglichen werden kann (siehe Abbildung 5.16), ist die Anzahl der angeschnittenen Wachstumsschichten mit der Beprobungstiefe und damit der Einfluss dieser Schichten auf eine Veränderung des Isotopensignals direkt an der Probenoberfläche weitgehend unbekannt. Gerade im Hinblick auf die schmale Ausbildung der Tropfsteinspitze und die ungleichförmige Ausbildung der Wachstumsschichten im obersten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2, kann diese Anzahl der (zusätzlich) angeschnittenen Schichten und demnach auch der Einfluss einer zusätzlichen Vermischung des Isotopensignals stark variieren.

Hinsichtlich eines direkten Vergleichs der IR-MS- und SIMS-Daten dürften die unterschiedliche Stärke und die unterschiedlichen Zeitpunkte der Zunahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu schwereren Werten im Bereich von Rot 2 sowie gerade das Fehlen des stark negativen Isotopenpeaks um 1600 n. Chr. in Abbildung 5.16 demnach vor allem auf die deutlich geringere zeitliche Auflösung der IR-MS-Daten infolge der deutlich größeren Beprobung, aber auch auf die zusätzliche Vermischung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale infolge der vergleichsweise extrem viel größeren Beprobungstiefe zurückzuführen sein. Diese Vermutung würde beispielsweise auch die Beobachtung unterstützen, dass selbst die auf die zeitliche Auflösung der konventionellen Isotopenanalyse gemittelten SIMS-Daten in Abbildung 5.16 noch eine sehr viel stärkere Variationsbreite als die IR-MS-Daten besitzen, da die $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Signale neben der geringeren zeitlichen Auflösung auch noch infolge der deutlich größeren Beprobungstiefe zusätzlich vermischt und gedämpft werden. Adäquat dazu ist demnach auch die etwas verschobene und weniger steile Zunahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale hin zu positiveren Werten im Verlauf der IR-MS-Daten in Abbildung 5.16 zwischen 1790 und 1892 n. Chr. zu begründen. Weiterhin muss bei einem direkten Vergleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale ständig im Hinterkopf behalten werden, dass die IR-MS- und die SIMS-Analyse an zwei unterschiedlichen Tropfsteinhälften durchgeführt wurden und selbst allein aus diesem Grund etwas

abweichende $\delta^{18}\text{O}$ -Signale erwartet werden können. Gerade auch im Hinblick auf die Verwendung zweier unterschiedlicher Probenstücke ist die insgesamt gute Übereinstimmung zwischen den IR-MS- und SIMS-Datenkurven immer wieder aufs Neue zu betonen.

Im Hinblick auf die Entstehung des Offsets von ca. 1,2 ‰ zwischen den IR-MS- und den SIMS-Daten kann eine Abweichung der SIMS-Messdaten aufgrund einer zu großen Messunsicherheiten infolge nicht kontinuierlich stabiler Standardmessungen im Falle des verwendeten Marmor-Inhouse-Standards ausgeschlossen werden, da wie bereits erwähnt die Messunsicherheiten (2 SD) als akzeptabel zu beschreiben sind und gut mit denen aus weiteren SIMS-Studien übereinstimmen. Ebenso können die Mehrfachmessungen des Carrara-Inhouse-Standards im Rahmen der IR-MS-Analyse (Proben-Batch 1) mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,16$ ‰ (2 SD) als weitestgehend stabil und die Messunsicherheiten im Vergleich mit weiteren Literaturwerten, beispielsweise von LIU ET AL. (2015) ($\pm 0,16$ ‰, 2 SD) oder WYCECH ET AL. (2018) ($\pm 0,10$ ‰, 2 SD), ebenfalls als akzeptabel beschrieben werden. Ein großes Problem im Rahmen von SIMS-Analysen ist beispielsweise die Standardisierung mit einem isotopisch möglichst homogenen Standardmaterial (KOLODNY ET AL., 2003; TREBLE ET AL., 2005; 2007; WYCECH ET AL., 2018), wobei eine Homogenität nicht nur auf mm- (IR-MS), sondern ebenso auf μm -Ebene (SIMS) gewährleistet werden muss.

KOLODNY ET AL. (2003) konnten beispielsweise im Rahmen von IR-MS-Mehrfachmessungen des von ihnen für die SIMS-Messung verwendeten Standardmaterials herausfinden, dass das Standardpulver auf mm-Ebene isotopische Unterschiede von ca. 1,00 ‰ aufwies und sich demnach aufgrund der Verwendung eines „falschen“ Referenzwertes im Rahmen der SIMS-Messung der bereits angesprochene Offset von rund 1,00 ‰ ergab. Demnach wäre es durchaus möglich, dass auch der für die Referenzierung der SIMS-Analyse verwendete Marmor-Inhouse-Standard eine auf mm- bzw. μm -Ebene inhomogene Isotopie aufweist, das als Referenzwert verwendete $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von -2,13 ‰ gar nicht dem „wahren“ Wert entspricht und demnach der beobachtete Offset erklärt werden kann. Immerhin wurde der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -2,13 ‰ im Rahmen von lediglich nur 36 Messdurchgängen und vermutlich mithilfe von homogenisierten Pulvern einer Großprobe ermittelt. Auffällig ist jedoch, dass alle bislang beschriebenen Offsets von KOLODNY ET AL. (2003), TREBLE ET AL. (2007), LIU ET AL. (2015) und der hier durchgeführten SIMS-Analyse mit ca. 0,90-1,20 ‰ ähnlich groß ausfallen, obwohl bei allen vier Studien verschiedene Standards für die Referenzierung verwendet wurden.

Hinzu kommt, dass LIU ET AL. (2015) an dem von ihnen verwendeten Standardmaterial sowohl im Rahmen der IR-MS- als auch im Rahmen der SIMS-Analyse ein innerhalb der Messunsicherheiten identisches $\delta^{18}\text{O}$ -Signal ermitteln konnten, wobei das Standard- $\delta^{18}\text{O}$ -Signal wiederum über die Messung eines zweiten verwendeten Standards referenziert wurde. Die Autoren schlussfolgerten daraus, dass der beobachtete systematische Offset von 0,90 ‰ unabhängig von der Standardisierung

aufgetreten sein und die Ursache vielmehr bei der verwendeten Probe selbst liegen muss. Möglicherweise könnte die Anwesenheit von Mikroporen und Mikrorissen im untersuchten Probenstück zu den systematisch leichteren SIMS-Daten geführt haben (LIU ET AL., 2015), würde doch die Anwesenheit solcher Schwächezonen zu stark erniedrigten $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen führen. LIU ET AL. (2015) gehen davon aus, dass SIMS-Messungen direkt in Poren in $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen von -50,0 bis -60,0 ‰ resultieren. Genau wie also bei einer möglichen Beteiligung von Detrituspartikeln am $\delta^{13}\text{C}$ -Signal würden Mikrorisse und -poren demnach nur zu einem geringen prozentualen Anteil an der punktuellen SIMS-Messung und dem punktuellen SIMS-Signal beteiligt sein und folglich die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale nur geringfügig – eben um den beobachteten Offset von 0,90 ‰ – leichter ausfallen.

Diese Vermutung von LIU ET AL. (2015), dass über die gesamte Messstrecke eine gleichmäßige Anzahl an Mikroporen und -rissen vorhanden ist und damit ein systematischer gleichmäßiger Offset auftritt, scheint gerade bei der Durchführung von mehreren Linienmessungen nochmals unrealistischer zu sein. Theoretisch wäre es zwar möglich, eine Beteiligung von Mikroporen und -rissen über eine deutliche Veränderung der $^{16}\text{O}/\text{I}_p$ -Werte zu identifizieren, bei einem immer gleichmäßigen prozentualen Anteil solcher Poren und Risse am Messsignal dürften jedoch auch hier keine stärkeren Veränderungen zu beobachten sein. Wie bereits in Abschnitt 5.4.2 anhand von Abbildung 5.13 diskutiert, würde man einen Einfluss von Poren und Rissen im Probenstück von Stal-KTH-2 noch am ehesten im Zeitraum zwischen ca. 1600 und etwa 1730 n. Chr. vermuten. Dadurch, dass die SIMS-Kurve in diesem Zeitraum jedoch deutlich oberhalb der IR-MS-Kurve verläuft, fiel die Normalisierung der SIMS-Daten gerade in diesem Zeitraum zu groß aus. Nach der Erklärung von LIU ET AL. (2015) müsste der Offset aber gerade in diesem Messbereich besonders groß ausfallen und die Normalisierung dementsprechend zu gering gewesen sein. Dass genau der Gegenteil der Fall ist, spricht eher gegen die Vermutung, dass eine erhöhte Porosität für den Offset verantwortlich ist.

Vielmehr ist der beobachtete Offset wohl auf den unter anderem von WYCECH ET AL. (2018) beschriebenen Matrixeffekt zwischen dem verwendeten kristallinen Marmor-Inhouse-Standard und dem porösen und kompakten Calcitmaterial der Tropfsteinprobe zurückzuführen, wobei WYCECH ET AL. (2018) den Matrixeffekt wie bereits erwähnt auf der Grundlage der Untersuchung von Foraminiferen beschreibt, der Effekt zwischen Calcit von Foraminiferen und kristallinem Karbonatgestein und zwischen Calcit von Speläothemen und kristallinen Karbonatstandards dabei jedoch auf dem gleichen Prinzip beruht. Demnach müssten für SIMS-Analysen eigentlich Standards verwendet werden, die in ihrer Mineralogie, chemischen Zusammensetzung und kristallinen Textur genau der des untersuchten Probenstücks entsprechen (z.B. VALLEY & KITA, 2009; entnommen aus WYCECH ET AL., 2018). Der Prozess der Ausfällung und Kristallisation von Calcitmaterial im Rahmen der Tropfsteinbildung unterscheidet sich jedoch grundlegend von den Prozessen und Rekristallisationen im Rahmen der Bildung und Entstehung des als Standard verwendeten Marmorgesteins. Aus diesem Grund weisen

Tropfsteinkarbonate und Marmorkarbonate, wie bereits anhand von Abbildung 5.6 gezeigt, unterschiedliche Gefüge und chemische Zusammensetzungen auf. Im Rahmen der Standardisierung und der Berechnung der instrumentellen Massenfraktionierung (IMF) der SIMS wird jedoch vorausgesetzt, dass die IMF im Rahmen der Analyse des verwendeten Standardmaterials und im Rahmen der Analyse des untersuchten Calcitmaterials der Tropfsteinprobe identisch ist. (WYCECH ET AL., 2018) Da dies aufgrund abweichender Gefüge und chemischer Zusammensetzungen folglich nicht der Fall zu sein scheint, resultiert dies in einem gleichmäßigen Offset und systematisch zu negativen SIMS-Analysen. Diese unterschiedliche IMF zwischen der Analyse des Calcitmaterials von Speläothemen und der des überwiegend kristallinen Standards ist demnach wohl auch der Grund dafür, dass die beobachteten Offsets in allen bislang beschriebenen SIMS-Studien eine ähnliche Größenordnung aufweisen. Diese Offsets können aufgrund einer variierenden Messauflösungen der SIMS-Analysen, eines leicht variierenden Calcitgefüges und eines leicht variierenden Chemismus des Tropfsteins und/oder des Standards jedoch trotzdem geringfügig voneinander abweichen.

Um einen möglichen Einfluss der Messauflösung auf den beschriebenen Matrixeffekt zu testen, wurde die in Abschnitt 5.3.3.4 bereits erwähnte und in Abbildung 5.12 eingezeichnete interne Testmessung mit einer Auflösung von 2 μm direkt neben der Messlinie ML O1 durchgeführt. Hierbei konnten die entlang von ML O1 bei einer Auflösung von 7 μm vorgefundenen $\delta^{18}\text{O}$ -Peaks ebenfalls mithilfe der 2 μm Auflösung identifiziert und gleichzeitig noch deutlicher herausmodelliert werden. Gleichzeitig fielen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der 2- μm -Messlinie im Vergleich zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der 7- μm -Messlinie aber nochmals negativer bzw. der Offset nochmals größer aus. Diese Beobachtung ist demnach ein Indiz dafür, dass der Matrixeffekt sich umso stärker auf die SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auswirken und folglich auch in einem größeren Offset resultieren dürfte, je höher die Messauflösung ausfällt. WYCECH ET AL. (2018) konnten ebenfalls die $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen entlang einer SIMS-Messlinie mit 10 μm Messauflösung eindeutig mithilfe einer SIMS-Messlinie mit 3 μm Messauflösung nachbilden. Die 3 μm -Linienmessung wies im Vergleich zu der 10 μm -Linienmessung jedoch auch einen um 0,60 ‰ leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Durchschnittswert auf, was folglich in einem noch größeren Offset im Vergleich zu dem IR-MS- $\delta^{18}\text{O}$ -Verlauf resultierte (WYCECH ET AL., 2018). Demnach könnte man auch vermuten, dass der Offset dann auch im Zeitraum der geringeren Messauflösung im obersten Messbereich (15 μm) im Vergleich zu dem darunter anschließenden Messbereich mit 7 μm Messauflösung geringer ausfallen müsste. Da jedoch die normalisierten SIMS-Daten in Abbildung 5.16 sehr gut mit den IR-MS-Daten übereinstimmen, kann hier kein verhältnismäßig größerer oder kleinerer Offset beobachtet werden. Vermutlich ist für einen deutlicheren Unterschied die Differenz zwischen den beiden Messauflösungen noch zu gering, schließlich fällt die Messauflösung von 7 im Vergleich zu 15 μm in etwa doppelt, die Messauflösung von 2 im Vergleich zu 7 μm aber fast viermal so hoch aus. Weiterhin könnten aufgrund von Gefüge-Unterschieden zwischen der Analyse des porösen und der Analyse des darunter

anschließenden kompakten Calcitmaterials voneinander abweichende IMF auftreten, weshalb ein direkter Vergleich der beiden Gefüge-Arten hinsichtlich der Größe des Offsets ohnehin nicht zu empfehlen wäre.

In Abbildung 5.17 sind die IR-MS- $\delta^{13}\text{C}$ -Daten zusammen mit der SIMS- $\delta^{13}\text{C}$ -Durchschnittslinie aus ML C1 und ML C2 (inklusive 5-Punkte-Filter) graphisch dargestellt.

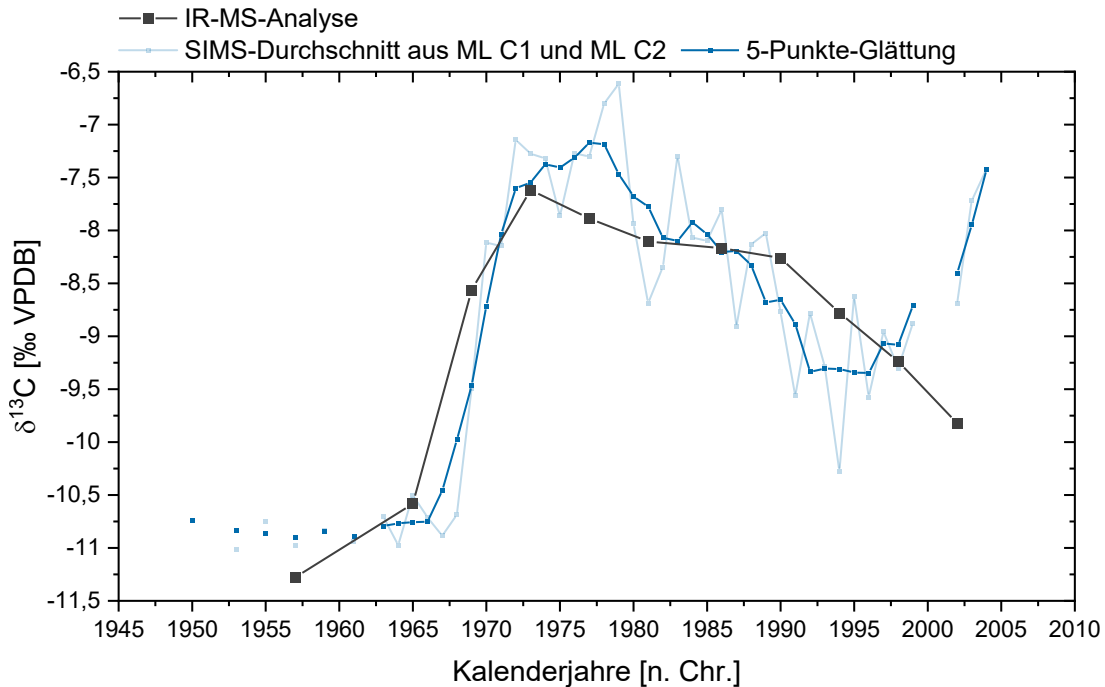


Abbildung 5.17: Direkter Vergleich zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Verläufen der IR-MS-Analyse und der SIMS-Durchschnittslinie inklusive 5-Punkte-Glättung der SIMS-Daten (dargestellt mit Origin Pro).

Insgesamt können auch die normalisierten durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten die IR-MS-Daten sehr gut nachbilden, wobei die SIMS-Kurve aufgrund der vier- bis fünffachen Datenauflösung gerade im Zeitraum 1972-2004 n. Chr. eine deutlich stärkere Wertevariation aufweist. Der Wertebereich der ungeglätteten durchschnittlichen SIMS-Daten liegt zwischen -11,1 und -6,03 ‰, was in einer Wertespanne von 5,09 ‰ resultiert. Der Wertebereich der ungeglätteten SIMS-Kurve fällt damit um 1,41 ‰ größer aus als die Spanne der IR-MS-Datenkurve (3,68 ‰). Minimum (-11,3 ‰) und Maximum (-7,62 ‰) der IR-MS-Kurve sind dabei im Vergleich zu dem Minimal- und Maximalwert der SIMS-Analyse um 0,2 und 1,59 ‰ leichter.

Im Zeitraum zwischen 1950 und 1966 n. Chr. liegt lediglich ein IR-MS-Messpunkt vor, der jedoch recht gut mit den SIMS-Daten übereinstimmt. Im Anschluss daran kann der starke Anstieg in beiden Datensätzen als nahezu deckungsgleich beschrieben werden. Die Stärke des Hauptanstiegs zwischen 1966 und 1972 n. Chr. fällt dabei in den IR-MS-Daten etwas geringer aus. Nach diesem Hauptanstieg schwanken die SIMS-Daten ab 1973 n. Chr. stärker und weisen 1979 n. Chr. mit dem Maximalwert nochmals einen deutlich positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf, weshalb die geglätteten SIMS-Daten nach dem

Hauptanstieg zwischen 1973 und 1979 n. Chr. nochmals weiter hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zunehmen. Im Anschluss daran nehmen die Isotopensignale unter starken Variationen hin zu leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten ab, wobei die auffällig hohen und niedrigen Peaks in diesem Bereich in ML C1 und ML C2 aufgrund der Mittelung beider $\delta^{13}\text{C}$ -Messlinien in Abbildung 5.17 im Vergleich zu Abbildung 5.14 deutlich abgeschwächt wurden. Während die geglättete SIMS-Linie recht steil zwischen 1977 und 1996 n. Chr. hin zu einer leichteren C-Isotopie abfällt, fallen die IR-MS-Werte zwischen 1973 und 2002 n. Chr. deutlich länger und aufgrund des leichteren Maximalwertes folglich auch deutlich flacher ab. Der von 1996 bis 2004 n. Chr. in den SIMS-Daten verzeichnete, deutliche Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale ist daher im Verlauf der IR-MS-Daten nicht sichtbar.

Um die IR-MS- und SIMS-Daten direkt miteinander zu vergleichen, wurden die SIMS-Daten auch hier über die jeweiligen Beprobungszeiträume der IR-MS-Proben gemittelt und die Differenz (IR-MS - SIMS) zwischen beiden Datensätzen berechnet. In Abbildung 5.18 sind die Verläufe der gemittelten SIMS-Werte zusammen mit den IR-MS-Proben sowie die berechneten Differenzen graphisch dargestellt.

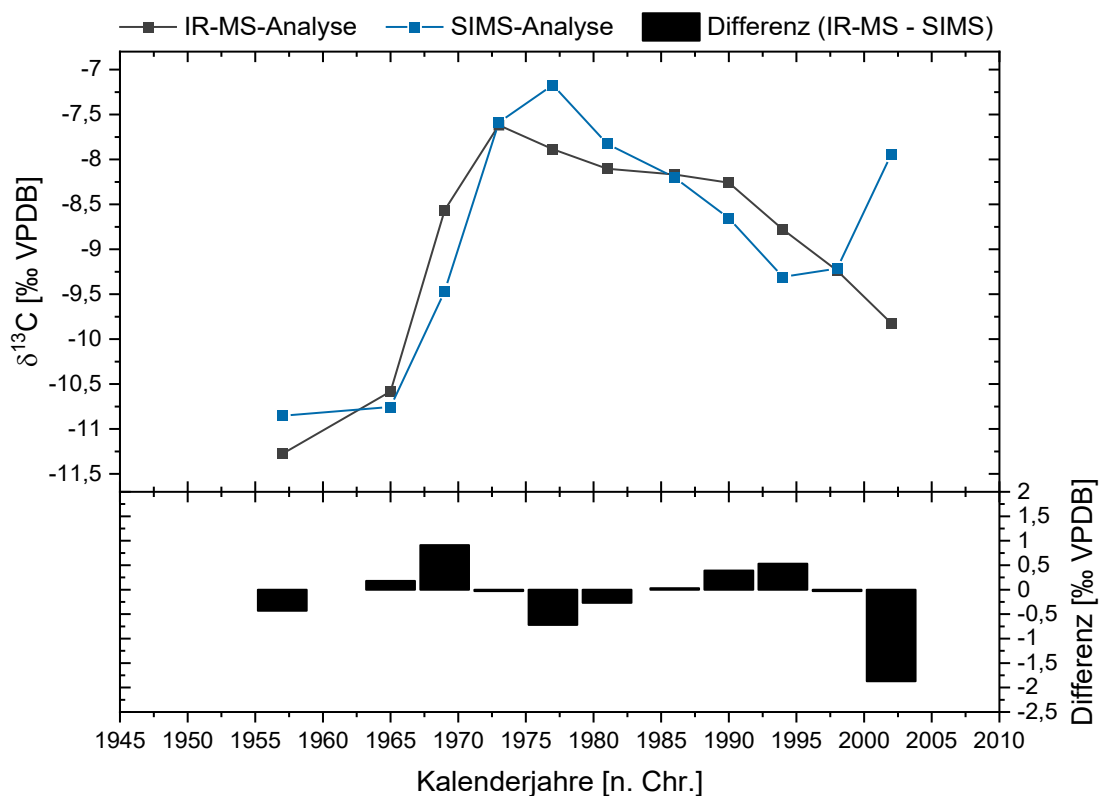


Abbildung 5.18: Direkter Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS- und $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten bei identischer zeitlicher Auflösung sowie der zwischen den jeweiligen Messpunkten berechneten Differenz (dargestellt mit Origin Pro).

Die in Abbildung 5.17 beobachtete gute Übereinstimmung zwischen dem noch höher aufgelösten SIMS- und dem IR-MS-Datensatz wird auch anhand von Abbildung 5.18 bei nun gleicher zeitlicher Messauflösung deutlich. Dieser hohe optische Zusammenhang zwischen beiden Datensätzen wird zusätzlich durch eine Korrelation von $r_p = 0,81$ ($p < 0,001$, $n = 11$, $r_{sp} = 0,82$) unterstützt. Minimal- und Maximalwert der gemittelten SIMS-Daten sind mit -10,9 und -7,17 ‰ denen der IR-MS-Daten (-11,3

bzw. -7,62 ‰) sehr ähnlich, wobei sich die beiden Minimalwerte infolge der Mittelung im Vergleich zu den noch höher aufgelösten SIMS-Daten etwas weiter voneinander entfernt, die beiden Maximalwerte sich hingegen deutlich stärker angenähert haben. Aus diesem Grund fallen auch die Wertespannen mit 3,68 (IR-MS) und 3,73 ‰ nahezu identisch aus. Die berechnete Differenz zwischen beiden Datensätzen liegt gemittelt bei -0,12 ‰ mit einer Wertespanne zwischen -1,87 und 0,91 ‰.

Die Tatsache, dass der starke Anstieg hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten sowohl im Rahmen beider SIMS-Linienmessungen als auch in dem IR-MS-Datenverlauf eindeutig und in ähnlichem Ausmaß nachgewiesen werden konnte, verdeutlicht, dass es sich dabei um ein natürlich induziertes $\delta^{13}\text{C}$ -Signal handeln muss. Sollte der starke Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale hin zu einer schwereren Isotopie und die im Anschluss daran aufgetretenen starken $\delta^{13}\text{C}$ -Schwankungen in beiden SIMS-Linienmessungen (siehe Abbildung 5.14) tatsächlich durch mehr oder weniger vorhandene Einschlüsse des Frankendolomits verursacht worden sein, wurden demnach auch die IR-MS- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte davon beeinflusst. Der Anstieg in den IR-MS-Daten fällt dabei zu Beginn (1965 → 1969 n. Chr.) deutlich stärker aus, weshalb im Jahr 1969 n. Chr. mit 0,91 ‰ auch die stärkste positive Differenz registriert wird. Vermutlich wurde eine Micromill-Pulverprobe hier direkt kurz nach (in Wachstumsrichtung) dem Übergang zwischen dem kompakten und porösen Calcitgefüge (\approx 1963 n. Chr.) in einem Bereich entnommen, in dem in Abbildung 5.6 eine besonders große Anzahl an Einschlüssen beobachtet werden kann. Aufgrund der höheren Messauflösung fällt der Anstieg in den SIMS-Daten damit gleichmäßiger aus. Eine erste größere negative Differenz tritt im Jahr 1977 n. Chr. auf, da hier die SIMS-Kurve nochmals etwas positiver wird, die IR-MS-Daten hingegen bereits wieder einen abnehmenden Trend hin zu leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen aufweisen. Dabei muss auch hier wieder angemerkt werden, dass die IR-MS- und die SIMS-Analyse an zwei verschiedenen Tropfsteinhälften durchgeführt wurden, und demnach auch die Verteilung der Detrituspartikel variieren kann. Zwischen 1973 und 1998 n. Chr. fällt der Abfall der $\delta^{13}\text{C}$ -Signale hin zu einer negativeren Isotopie in den IR-MS-Daten deutlich flacher aus, weshalb von 1973-1986 n. Chr. durchweg negative und von 1986-1998 n. Chr. durchweg positive Differenzen auftreten. Die extrem starken Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte entlang der beiden Messlinien ML C1 und ML C2 (Abbildung 5.14), welche bereits über die Mittelung der beiden Messlinien in Abbildung 5.17 deutlich reduziert wurden, sind in Abbildung 5.18 nun vollständig gedämpft. Der flachere Abfall der $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Werte kann dabei auf die geringere Messauflösung und die stärkere Vermischung der Wachstumsschichten zurückgeführt werden.

Bezüglich des jüngsten Wachstumsbereichs ist nun noch zu erörtern, warum die SIMS- $\delta^{13}\text{C}$ -Signale zum Ende hin (2004 n. Chr.) nochmals positiver werden, die IR-MS-Daten jedoch einem weiterhin abnehmenden Trend folgen. Wie bereits in Abbildung 5.17 zu beobachten war, zeigen die IR-MS- und SIMS-Daten im Bereich um 1998 n. Chr. noch vergleichsweise ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte an. Hingegen fallen die letzten drei Datenpunkte der SIMS-Durchschnittslinie im Zeitraum 2002-2004 n. Chr. fast 2,00 ‰

schwerer aus als der letzte Datenpunkt der IR-MS-Reihe (2002 n. Chr.). Abbildung 5.14 zeigt wiederum, dass der Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in diesem jüngsten Wachstumszeitraum in beiden Linienmessungen sehr ähnlich ausfällt, was darauf schließen lässt, dass die deutlich positiveren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wohl über größere Bereiche der SIMS-Tropfsteinprobe auftreten müssen. Weiterhin ist anhand der $^{12}\text{CH}_2/^{12}\text{C}$ -Verläufe beider Linienmessungen eindeutig zu beobachten, dass im Rahmen der letzten (zeitlich, Jahre n. Chr.) ca. sechs (ML C1) bis acht (MC C2) SIMS-Punktmessungen erhöhte Werte auftreten, wobei gerade die ersten drei Messwerte deutlich stärker erhöht sind, gleichzeitig aber einen zu geringen Anstieg der $^{12}\text{CH}_2/^{12}\text{C}$ -Werte aufweisen, um als Ausreißerwerte eliminiert worden zu sein. Dies lässt die Vermutung zu, dass sich auf der Oberfläche von Stal-KTH-2 entweder org. Material ablagern konnte oder der oberste Bereich der SIMS-Tropfsteinprobe geringfügig durch Epoxidharz verunreinigt wurde. Folglich dürfte dieser letzte Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hin zu einer schwereren Isotopie nicht natürlichen Ursprungs sein und vielmehr die IR-MS-Werte den wahren Verlauf der C-Isotopie an der Spitze des Tropfsteins widerspiegeln. Dementsprechend kann auch bei diesem letzten Datenpunkt der mit Abstand höchste (negative) Differenzwert beobachtet werden.

Zu SIMS- $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen existieren in der Speläothemenforschung nur sehr wenige Veröffentlichungen. Die erzielten durchschnittlichen Messunsicherheiten (2 SD) im Rahmen der Analysen von ML C1 ($\pm 0,58\%$) und ML C2 ($\pm 0,62\%$) können dabei insgesamt als gut beschrieben werden, vergleicht man diese mit weiteren durchschnittlichen Messunsicherheiten aus der Literatur, beispielsweise von FAIRCHILD ET AL. (2006A) ($\pm 1,00\%$, 2 SD), PACTON ET AL. (2013) ($\pm 1,00\%$, 2 SD) oder ŚLIWIŃSKI ET AL. (2017) ($\pm 0,60$ - $1,20\%$, 2 SD), wobei die SIMS-Messungen von FAIRCHILD ET AL. (2006A) und PACTON ET AL. (2013) noch mit dem Analysegerät Cameca IMS-1270 durchgeführt wurden. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Signale werden ebenfalls durch den Matrixeffekt zwischen dem kristallinen Marmorstandard und dem kompakten/porösen Calcitmaterial beeinflusst (z.B. HERVIG ET AL., 1992, entnommen aus ŚLIWIŃSKI ET AL., 2017). Dass dabei der Offset (ca. $1,00\%$) um rund $0,2\%$ geringer ausfällt, könnte im ersten Moment mit der geringeren Messauflösung der $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Analysen und demnach mit geringeren Auswirkungen des Matrixeffektes in Verbindung gebracht werden. Da jedoch die beiden $\delta^{13}\text{C}$ -Linienmessungen um ein Vielfaches kürzer ausfallen als ML O1 und ML O2, im Rahmen von ML O1 und ML O2 sowohl mit $15\ \mu\text{m}$ als auch mit $7\ \mu\text{m}$ Auflösung analysiert wurde und außerdem die SIMS-Analysen im Bereich des porösen und kompakten Calcitmaterials im Hinblick auf entstehende Offsets nur bedingt miteinander verglichen werden sollten, kann hierzu keine gesicherte Aussage getroffen werden.

6 Rekonstruktion paläoklimatischer Extremereignisse in der Region Franken anhand von Speläothemen in Kombination mit historischen Stadtarchiven

6.1 Einführung

Die jüngsten Überschwemmungsereignisse in Nordrhein-Westfalen und Rheinland-Pfalz im Westen Deutschlands im Juli 2021 zeigen, wie vulnerabel die Gesellschaft auch heute noch gegenüber Flutkatastrophen ist, und wie wichtig es daher ist, mehr über die Eigenschaften solcher Hochwasserereignisse herauszufinden, um den Hochwasserschutz nachhaltig verbessern und das Auftreten solcher extremer Überschwemmungen zukünftig zu verhindern bzw. die Bevölkerung besser davor warnen zu können. Das Thema dieser Abschlussarbeit bzw. der Versuch, die in historischen Archiven gespeicherten Informationen über Hochwasserereignisse mit den in Tropfsteinen gespeicherten Klimainformationen im Überschneidungszeitraum beider Archive abzugleichen, um zukünftig mithilfe von Tropfsteinen, als länger zurückreichende Klimaarchive, das Auftreten von vergangenen klimatischen Extrem- und Überflutungsereignissen noch besser verstehen und untersuchen zu können, ist somit aktueller denn je. In diesem finalen Kapitel 6 werden die in Stal-KTH-2 untersuchten Proxies gegenübergestellt und mit den Ergebnissen der Historiker kombiniert, um über die im geologischen Archiv gespeicherten Klimaindikatoren im Überschneidungszeitraum ab 1400 n. Chr. zum einen mögliche Hinweise auf klimatische Extremereignisse bzw. das Auftreten von Hochwasserereignissen zu identifizieren und zum anderen diese Proxysignale mit den Zeiträumen dokumentierter aufgetretener Überschwemmungsereignisse abzugleichen. Hierzu werden sowohl die in Kapitel 5 diskutierten (hochaufgelösten) $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der IR-MS- und SIMS-Messung als auch die nachfolgend beschriebenen, ebenfalls hochaufgelösten Spurenelementdaten miteinbezogen und mit den Erkenntnissen aus dem Monitoring-Programm (Kapitel 4) kombiniert.

Die Position der KTH in der Fränkischen Schweiz und deren Entfernung zu Nürnberg und den beiden historischen Archiven ist in Abschnitt 3.1.1 beschrieben und in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Entnahmestelle des Stalagmiten KTH-2 bzw. die Position der dort eingerichteten TS 3 innerhalb der KTH kann Abbildung 3.20 (Abschnitt 3.2.3.3) entnommen werden. Die Bildungsumgebung des Tropfsteins wurde in Abschnitt 3.3.3 (Abbildung 3.23) erläutert. Alle Präparationsschritte im Hinblick auf den Stalagmiten und die Tropfsteinscheibe sind in Abschnitt 3.3.4 (Abbildung 3.24) beschrieben. Hintergrundinformationen bezüglich der Dokumentation von Hochwasserereignissen in historischen Archiven, der Stadtgeschichte Nürnbergs, des Auftretens und der Dokumentation von Überflutungsereignissen in Nürnberg und dem Staats- und Stadtarchiv Nürnberg können dem Exkurs

1 in Abschnitt 3.4 entnommen werden. Hinsichtlich der für dieses Kapitel relevanten theoretischen Grundlagen wird auf die Kapitel 2.2 und 2.3 verwiesen.

6.2 Materialien und Methoden

6.2.1 Hochaufgelöste Spurenelementmessung mittels Laserablation und Massenspektrometrie (LA-ICP-MS)

Die hochaufgelöste Spurenelementmessung mittels Laserablation und nachgeschaltetem Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (LA-ICP-MS) an Stal-KTH-2 wurde am Max-Planck-Institut für Chemie, Abteilung Klimageochemie, in Mainz durchgeführt. Das Analysesystem besteht aus einer ICP-MS (Gerät: Element2, Hersteller: Thermo Fisher Scientific) und einem vorangeschalteten hochenergetischen Nd:YAG Laser-Ablationssystem (Wellenlänge = 213 nm; Gerät: UP213, Hersteller: New Wave). Weitere Informationen zu diesem Analysesystem können in JOCHUM ET AL. (2007) eingesehen werden. Die Spurenelementmessung wurde im Linienscan-Modus entlang der Wachstumsachse des Tropfsteins durchgeführt (siehe Abbildung 5.1; Abschnitt 5.2.1). Die Spotgröße des Lasers betrug 80 µm, die Scan-Geschwindigkeit 5 µm/s und die Impulsfolgefrequenz 10 Hz. Als Referenzmaterial zur Kalibration der LA-ICP-MS-Analyse diente der Standard NIST SRM 612, ein synthetisches Glas mit einem hohen Spurenelementgehalt (JOCHUM ET AL., 2011). Die Genauigkeit und Richtigkeit der LA-ICP-MS-Messung wurde mithilfe des Standards USGS MACS3, einem gepressten Karbonatpulverpräparat (JOCHUM ET AL., 2012), durchgeführt, da dieses Referenzmaterial dem untersuchten Tropfsteinmaterial am ähnlichsten ist.

Insgesamt wurden auf der Oberfläche von Stal-KTH-2 10 Linienscans zwischen ca. 2,76 mm und 10,3 mm durchgeführt. Ganz zu Beginn der Messung wurden die beiden verwendeten Standards in Form von sechs (NIST SRM 612) und drei (USGS MACS3) Linienscans mit einer Länge von jeweils 0,25 mm analysiert. Nach der vierten, siebten und zehnten Linienmessung auf der Oberfläche von Stal-KTH-2 wurden jeweils drei weitere Standardmessungen durchgeführt, sodass über die gesamte LA-ICP-MS-Analyse hinweg der Standard NIST SRM 612 15 Mal und der Standard USGS MACS3 12 Mal mitgemessen wurde. Vor den eigentlichen Messdurchgängen wurde sowohl die Oberfläche der Tropfsteinscheibe als auch die Oberfläche des Standards NIST SRM 612 entlang der jeweils festgelegten Linienscans vor-abladiert, um mögliche Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Der Standard USGS MACS3 wurde in Anbetracht der Zerbrechlichkeit des Referenzmaterials direkt analysiert. Die gemessenen, für die Fragestellung dieser Forschungsarbeit relevanten Isotope waren im Hinblick auf die SE der Gruppe 1 ^{25}Mg , ^{86}Sr , ^{88}Sr und ^{138}Ba und im Hinblick auf die SE der Gruppe 2 ^{23}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{57}Fe , ^{66}Zn und ^{67}Zn . Alle analysierten Isotope wurden auf ^{43}Ca als interner Standard normalisiert. Die räumliche Auflösung der Spurenelementdaten wurde über die Scan-Geschwindigkeit

des Lasers und das Messintervall der ICP-MS berechnet und liegt überwiegend bei 6 und vereinzelt bei 6,5 µm. Für eine genaue Beschreibung der Methodik und Datenauswertung wird auf JOCHUM ET AL. (2012) und NOTHSTEIN (2020) verwiesen.

Für die SE Zn und Sr, deren Konzentrationen anhand von zwei Isotopen bestimmt wurden, wurde das Isotop ausgewählt, welches im Rahmen der Qualitätsbetrachtung (siehe Ende Abschnitt 6.3.1) bei vergleichbarer Genauigkeit die höhere Richtigkeit zum SOLL-Wert des Standards USGS MACS3 aufweist, also ⁶⁶Zn und ⁸⁸Sr.

Im Rahmen der Datenauswertung wurden einzelne, stark erhöhte Konzentrationen ohne jeglichen Zusammenhang zu den vorherigen oder nachfolgenden Werten aus den Rohdatensätzen der acht SE händisch entfernt, da aufgrund der kontinuierlichen Ablation des Calcitmaterials ein punktuell Auftreten stark erhöhter SE-Konzentrationen als unwahrscheinlich gilt und diese damit als Messfehler angesehen werden (Pers. Komm., DR. KLAUS PETER JOCHUM, MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR CHEMIE). Zusätzlich dazu wurden Ausreißer mithilfe des Ausreißertests nach Grubbs (GRUBBS, 1969; durchgeführt mit Origin Pro) identifiziert und eliminiert.

Mithilfe der Mg- und Sr-Konzentrationen und der im Rahmen der Datenauswertung als konstant angenommenen Ca-Konzentration von 38 Gew.-% (bzw. 380.000 ppm) wurden zusätzlich die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse berechnet. Dafür wurden die Mg-Konzentrationen mit dem Faktor 1.000 und die Sr-Gehalte mit dem Faktor 10.000 multipliziert.

6.2.2 Exkurs 2a: Arbeiten und Untersuchungen am Staats- und Stadtarchiv Nürnberg

Die Arbeiten der Historiker des Historischen Seminars der Universität Heidelberg unter der Leitung von Dr. Maximilian Schuh (ab Oktober 2019 Friedrich-Meinecke-Institut, FU Berlin) hatten das Ziel, die aufgrund der lange zurückreichenden Verwaltungs- und Verfassungsgeschichte Nürnbergs bereits frühzeitig und über einen langen Zeitraum erhobenen umfangreichen Verwaltungsüberlieferungen, welche im Staats- und Stadtarchiv Nürnberg seit dem Ende des 14. Jh. archiviert wurden, bezüglich der Überlieferungen von Hochwasserereignissen zu sichten, einschlägige Dokumente zu identifizieren und vielversprechende Materialien zusammenzustellen und/oder zu transkribieren. Neben den in Abschnitt 3.4.2 bereits beschriebenen (1) Ratsverlässen und Rats- und Bürgermeisterbüchern wurden auch (2) Visitationsberichte, (3) Ordnungen und Statuten, (3) Rechnungen und Überschlüge, (4) Bildquellen wie Karten, Pläne oder Ansichten, aber auch (6) nichtserielles Verwaltungsschriftgut wie beispielsweise Zeugenverhörprotokolle oder Sammlungen für Hochwassergeschädigte durchforstet. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Neben der Recherchearbeit vor Ort im Staats- und Stadtarchiv Nürnberg wurde im Rahmen einer Onlinerecherche außerdem mit der Datenbank tambora.org gearbeitet (Pers. Komm., DR. MAXIMILIAN

SCHUH, FU BERLIN). Dabei handelt es sich um eine öffentlich zugängliche Datenbank, in der klima- und umweltgeschichtliche Informationen in Quelltypen aller Art (Chroniken, Hochwassermarken, Logbücher etc.) zusammengetragen und gespeichert sind, wobei der Schwerpunkt auf historischer Klimatologie liegt (TAMBORA.ORG, 2020). Da in Anbetracht der Fülle an Informationen eine konsequente Durcharbeitung für den kompletten Zeitraum 1400-1800 n. Chr. nicht möglich war, lag der Fokus vor allem auf Überlieferungen von bekannten, besonders verheerenden Überschwemmungsereignissen (Pers. Komm., DR. MAXIMILIAN SCHUH, FU BERLIN).

6.3 Ergebnisse

6.3.1 Spezifische Spurenelementmuster und -verhältnisse in Stalagmit KTH-2 und die Qualität der LA-ICP-MS-Analyse

In Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 sind die Daten der SE der Gruppe 1 (Mg, Sr, Ba) und Gruppe 2 (Na, Mg, P, Fe und Zn) entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 im Zeitraum der letzten ca. 1000 Jahre v.h. dargestellt. Auch hier wurden die räumlich aufgelösten SE-Gehalte (0-7,76 mm DFT) für den für das Projekt CheckExtrema entscheidenden Forschungszeitraum direkt in Kalenderjahre (1000 bis 2004 n. Chr.; $n = 1.005$) umgerechnet. Um eine gleichmäßige jährliche Auflösung der SE-Gehalte zu gewährleisten, wurden dafür in den obersten ca. 0,9 mm von Stal-KTH-2 (Wachstumsbereich W1) drei bis vier SE-Gehalte pro Jahr zu einem Durchschnittswert zusammengefasst. In Wachstumsbereich W2 entsprach die räumliche Auflösung nahezu durchgängig einer jährlichen Auflösung, wobei bereichsweise zwei Jahreswerte zu einem Durchschnittswert gemittelt wurden. Von 7,64 bis 7,76 mm DFT wurde mit dem Beginn von Wachstumsbereich W3 aus sieben bis acht SE-Gehalten ein Mittelwert berechnet. Infolge eliminierten Ausreißerwerte treten Datenlücken auf. Von den 1.005 möglichen Jahreswerten liegt die Anzahl der Konzentrationswerte zwischen 985 (Na) und 1.005 (Mg, Al, P).

Die vollständigen Messdaten der LA-ICP-MS-Analyse sind in Anhang 3.1 (Anhang 3) zu finden. In Tabelle 6.1 sind die wichtigsten Kenngrößen der SE-Konzentrationen zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Kenngrößen der in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 graphisch dargestellten acht SE-Konzentrationsverläufe der Gruppe 1 (Mg, Sr, Ba) und 2 (Na, Al, Fe, Zn, P). Alle Kenngrößen sind in ppm angegeben (berechnet mit Origin Pro).

SE	Min	Mittel	SD	Median	Max	n
Mg	1.593	2.544	705	2.462	11.285	1.005
Sr	7,02	10,9	2,86	10,5	42,6	985
Ba	4,96	7,49	1,55	7,20	18,0	1.003
Na	23,4	44,9	25,6	39,8	409	992
Al	1,37	6,39	34,1	2,85	659	1.005
Fe	62,1	101	38,6	95,8	737	1.004
Zn	0,48	4,20	2,55	3,66	27,8	1.001
P	103	246	39,4	241	392	1.005

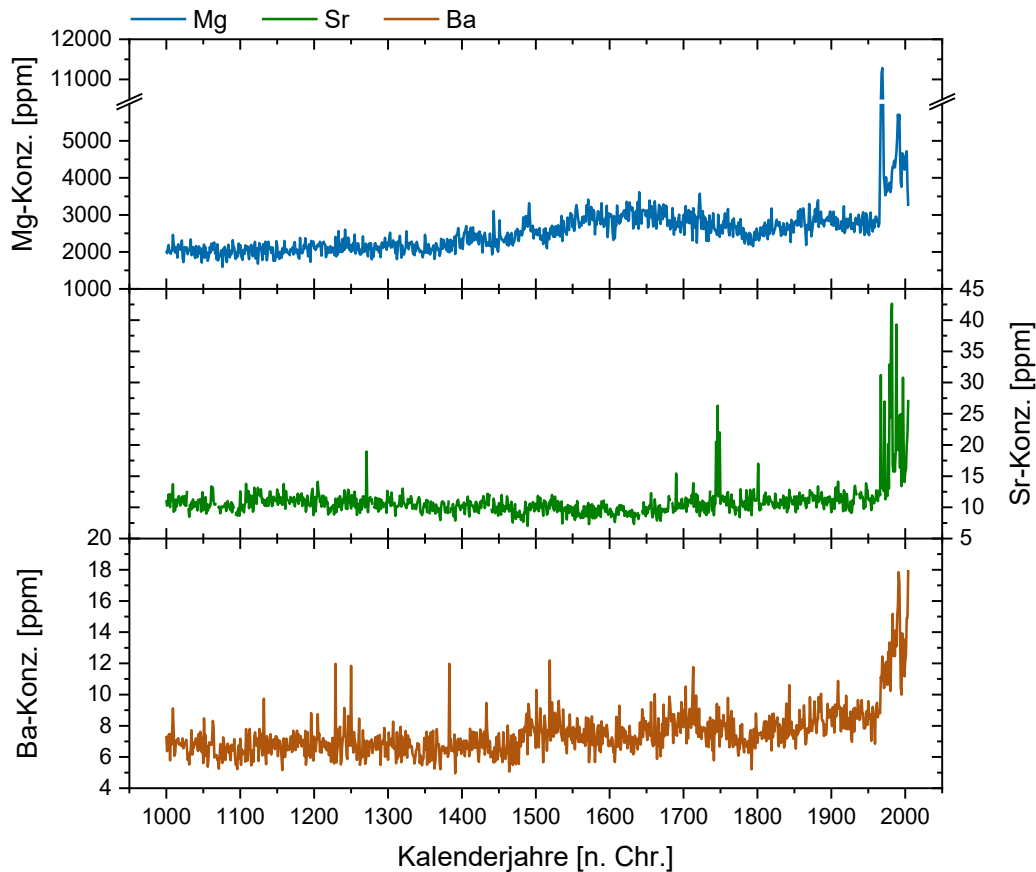


Abbildung 6.1: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 1 (Mg, Sr und Ba) entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 zwischen 1000 und 2004 n. Chr. (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Die **Mg-Konzentration** liegt gemittelt bei 2.544 ± 705 ppm (Median = 2.462 ppm). Im Zeitraum 1000 bis 1380 n. Chr. variieren die Mg-Gehalte zwischen dem Minimum von 1.593 (1076 n. Chr.) und 2.601 ppm. Von 1380 bis 1640 n. Chr. nehmen die Mg-Konzentrationen von 2.348 auf 3.612 ppm zu und fallen anschließend wieder auf 2.155 ppm im Jahr 1794 n. Chr. ab. Danach steigen die Mg-Konzentrationen zwischen 1794 und 1965 n. Chr. zuerst wieder auf 3.396 ppm im Jahr 1882 n. Chr. an, um dann bis 1965 n. Chr. wieder auf 2.778 ppm abzufallen. Ab 1965 n. Chr. nehmen die Mg-Gehalte schlagartig zu und erreichen im Jahr 1969 n. Chr. das Maximum von 11.285 ppm. Im Anschluss daran nehmen die Mg-Konzentrationen schlagartig ab, liegen im Jahr 1973 n. Chr. bei 3.530 ppm und verbleiben zwischen 1973 und 2004 n. Chr. auf einem höheren Niveau zwischen 3.240 und 5.709 ppm.

Die mittlere **Sr-Konzentration** wird mit $10,9 \pm 2,86$ ppm (Median = 10,5 ppm) berechnet. Im Zeitraum 1000 bis 1342 n. Chr. liegen die Sr-Gehalte auf einem gleichbleibenden Niveau mit Werten überwiegend zwischen 8,48 und 14,1 ppm. Bis 1640 n. Chr. nehmen die Sr-Konzentrationen von 11,7 auf 8,93 ppm ab, wobei mit 7,02 ppm im Jahr 1489 n. Chr. das Minimum registriert wird. Ab 1640 n. Chr. steigen die Sr-Gehalte wieder an und liegen 1966 n. Chr. bei 11,9 ppm. Von 1966 bis 1967 n. Chr. nehmen die Sr-Gehalte bis auf 31,2 ppm zu. Danach treten bis 2004 n. Chr. erhöhte und stärker variierende Werte zwischen 11,3 (1973 n. Chr.) und dem Maximum von 42,6 ppm (1982 n. Chr.) auf.

Die **Ba-Konzentration** liegt bei durchschnittlich $7,49 \pm 1,55$ ppm (Median = 7,20 ppm). Im Zeitraum 1000 bis 1480 n. Chr. verlaufen die Ba-Gehalte auf einem gleichbleibenden Niveau bei Werten zwischen dem Minimum von 4,96 (1391 n. Chr.) und überwiegend 9,74 ppm. Von 1480 n. Chr. (6,75 ppm) bis 1800 n. Chr. (6,91 ppm) können etwas höhere Ba-Konzentrationen zwischen 5,66 und überwiegend 10,5 ppm beobachtet werden. Von 1800 bis 1966 n. Chr. nehmen die Ba-Gehalte relativ gleichmäßig auf 8,80 ppm zu, um dann von 1966 bis 1969 n. Chr. stark auf 12,4 ppm anzusteigen. Bis 2004 n. Chr. sind die Ba-Gehalte erhöht und schwanken zwischen 9,99 und dem Maximum von 18,0 ppm (2004 n. Chr.).

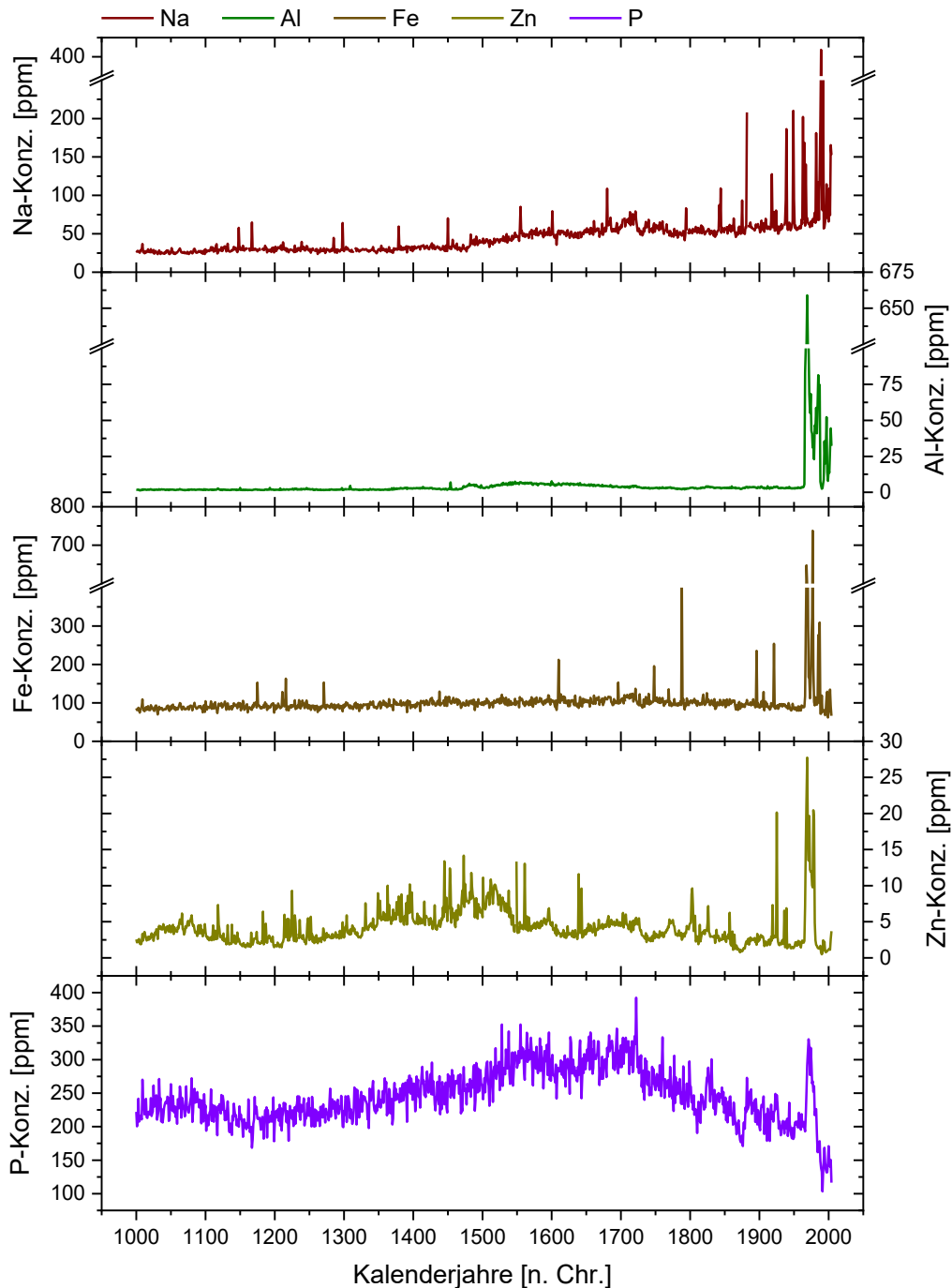


Abbildung 6.2: Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 (Na, Al, Fe, Zn und P) entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 zwischen 1000 und 2004 n. Chr. (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Der mittlere **Na-Gehalt** liegt bei $44,9 \pm 25,6$ ppm (Median = 39,8 ppm). Im Zeitraum 1000 bis 1480 n. Chr. variieren die Na-Konzentrationen zwischen dem Minimum von 23,4 (1048 n. Chr.) und überwiegend 44,7 ppm. Von 1480 bis 1721 n. Chr. nehmen die Na-Gehalte auf 79,2 ppm zu, um dann bis 1791 n. Chr. wieder auf 49,8 ppm abzufallen. Danach steigen die Na-Gehalte zwischen 1791 und 2004 n. Chr. wieder auf 74,1 ppm (2002 n. Chr.) an. Stark erhöhte Na-Gehalte werden ab 1960 n. Chr. registriert. Ab 1960 n. Chr. tritt auch das Maximum mit 409 ppm im Jahr 1989 n. Chr. auf.

Die durchschnittliche **Al-Konzentration** beläuft sich auf $6,39 \pm 34,1$ ppm (Median = 2,85 ppm). Im Zeitraum 1000 bis 1470 n. Chr. verlaufen die Al-Gehalte zwischen dem Minimum von 1,37 ppm (1005 n. Chr.) und überwiegend 3,74 ppm. Zwischen 1470 und 1742 n. Chr. werden höhere Al-Konzentrationen zwischen 2,94 ppm und 7,69 ppm (1600 n. Chr.) registriert. Im Anschluss daran verlaufen die Al-Gehalte bis 1964 n. Chr. zwischen 2,00 und 4,26 ppm. Zwischen 1964 und 1969 n. Chr. steigen die Al-Konzentrationen schlagartig von 3,91 auf das Maximum von 659 ppm an, um bis 1979 n. Chr. wieder auf 22,9 ppm abzufallen. Danach treten bis 2004 n. Chr. erhöhte und stark schwankende Al-Gehalte zwischen 2,51 und 81,4 ppm auf.

Der mittlere **Fe-Gehalt** liegt bei $101 \pm 38,6$ ppm (Median = 95,8 ppm). Im Zeitraum 1000 bis 1720 n. Chr. steigen die Fe-Konzentrationen von 86,0 auf 115 ppm an. Von 1720 bis 1965 n. Chr. nehmen die Fe-Gehalte wieder auf 89,6 ppm ab. Im anschließenden Zeitraum zwischen 1965 und 1968 n. Chr. steigen die Fe-Gehalte schlagartig auf 647 ppm an, um dann direkt im Anschluss wieder auf 112 ppm abzufallen. Zwischen 1968 und 1990 n. Chr. verbleiben die Fe-Konzentrationen auf einem höheren Niveau bei starken Schwankungen zwischen 93,5 und dem Maximum von 737 ppm (1977 n. Chr.). Bis 2004 n. Chr. liegen die Fe-Gehalte wieder auf einem geringeren Niveau zwischen dem Minimum von 62,1 (1999 n. Chr.) und 135 ppm.

Die durchschnittliche **Zn-Konzentration** beläuft sich auf $4,20 \pm 2,55$ ppm (Median = 3,66 ppm). Von 1000 bis 1080 n. Chr. nehmen die Zn-Gehalte zuerst von 2,54 auf 5,90 ppm zu, um dann bis 1210 n. Chr. auf 1,44 ppm abzunehmen. Im Zeitraum 1210 bis 1519 n. Chr. wird eine Zunahme der Zn-Konzentrationen auf 10,0 ppm beobachtet. Bis 1557 n. Chr. nehmen die Zn-Gehalte zuerst auf 4,54 ppm ab, um dann bis 1965 n. Chr. weiter auf 2,35 ppm abzusinken. Im Zeitraum 1965 bis 1969 n. Chr. wird ein starker Anstieg der Zn-Konzentrationen auf das Maximum von 27,8 ppm beobachtet. Bis 1979 n. Chr. verbleiben die Zn-Gehalte auf diesem Niveau zwischen 9,76 und 20,4 ppm. Danach fallen die Zn-Konzentrationen bis 1985 n. Chr. wieder auf 1,30 ppm ab. Zwischen 1985 und 2004 n. Chr. verbleiben die Zn-Gehalte auf diesem Niveau zwischen dem Minimum von 0,48 und 3,68 ppm.

Die **P-Gehalte** liegen im Mittel bei $246 \pm 39,4$ ppm (Median = 241 ppm). Von 1000 und 1090 n. Chr. verlaufen die P-Konzentrationen zwischen 200 und 272 ppm und nehmen im Anschluss von 241 (1090 n. Chr.) auf 195 ppm (1180 n. Chr.) ab. Danach steigen die P-Konzentrationen auf 314 ppm im Jahr

1567 n. Chr. an, um bis 1721 n. Chr. dieses Niveau zwischen 242 und 346 ppm zu halten. Von 1721 bis 1966 n. Chr. nehmen die P-Gehalte von 323 auf 193 ppm ab, wobei im Jahr 1721 mit 392 ppm kurzzeitig das Maximum registriert wird. Von 1966 bis 1971 n. Chr. ist ein Anstieg der P-Gehalte auf 330 ppm zu beobachten, mit einer anschließenden Werteabnahme auf das Minimum von 103 ppm (1990 n. Chr.). Zwischen 1990 und 2004 n. Chr. verbleiben die P-Konzentrationen auf einem Niveau zwischen 116 und 171 ppm.

In Abbildung 6.3 sind die 1.000 Mg/Ca- und 10.000 Sr/Ca-Verhältnisse ebenfalls für die letzten ca. 1.000 Jahre v.h. dargestellt. Aufgrund der als konstant angenommenen Ca-Konzentration sind die Verläufe der 1.000 Mg/Ca- und 10.000 Sr/Ca-Verhältnisse dabei mit den Verläufen der Mg- und Sr-Konzentrationen identisch, werden hier aber dennoch beschrieben. Im Rahmen der nachfolgenden Datenbeschreibung werden die SE/Ca-Verhältnisse zur Vereinfachung lediglich als Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse bezeichnet.

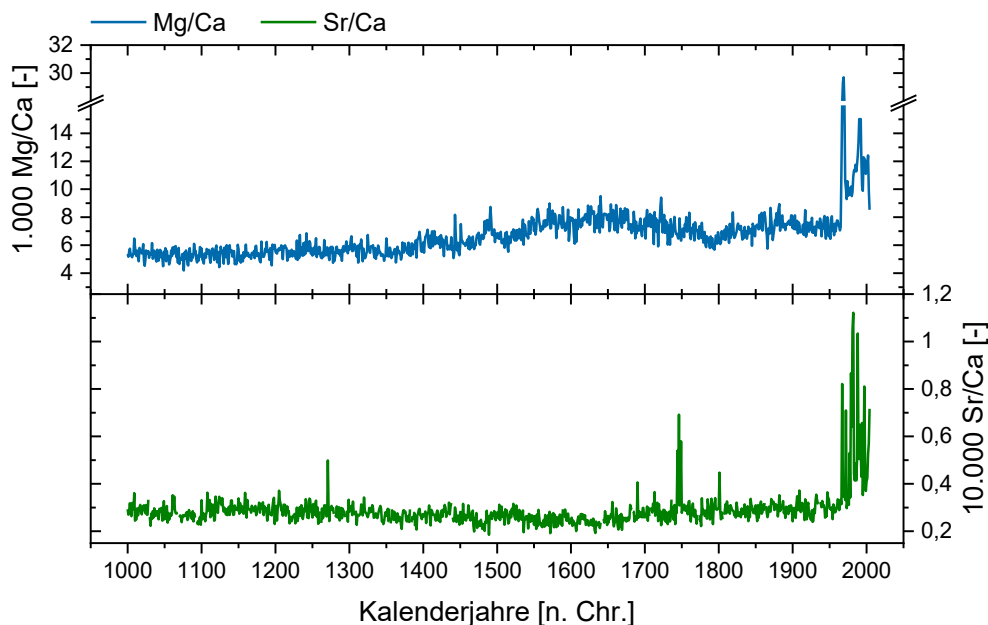


Abbildung 6.3: 1.000 Mg/Ca- und 10.000 Sr/Ca-Verhältnisse entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 zwischen 1000 und 2004 n. Chr. (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Die **Mg/Ca-Verhältnisse** liegen gemittelt bei $6,70 \pm 1,85$ (Median = 6,48). Im Zeitraum 1000 bis 1380 n. Chr. schwanken die Mg/Ca-Verhältnisse zwischen dem Minimum von 4,19 (1076 n. Chr.) und 8,17. Anschließend nehmen die Mg/Ca-Verhältnisse bis 1640 n. Chr. von 6,18 auf 9,51 zu, um dann bis 1794 n. Chr. wieder auf 5,67 abzufallen. Danach steigen die Mg/Ca-Verhältnisse zwischen 1794 und 1965 n. Chr. zuerst auf 8,94 (1882 n. Chr.) an, um dann wieder leicht auf 7,31 abzunehmen. Nach 1965 n. Chr. nehmen die Mg/Ca-Verhältnisse auf das Maximum von 29,7 im Jahr 1969 n. Chr. zu, fallen bis 1973 n. Chr. aber wieder auf 9,29 ab. Bis 2004 n. Chr. variieren die erhöhten Werte zwischen 8,53 und 15,0.

Das mittlere **Sr/Ca-Verhältnis** beläuft sich auf $0,29 \pm 0,08$ (Median = 0,18). Von 1000 bis 1342 n. Chr. variieren die Sr/Ca-Verhältnisse zwischen 0,22 und überwiegend 0,37. Anschließend nehmen die Sr/Ca-Verhältnisse von 1342 bis 1640 n. Chr. von 0,31 auf 0,24 ab, wobei im Jahr 1489 n. Chr. zwischenzeitlich das Minimum von 0,18 auftritt. Zwischen 1640 und 1966 n. Chr. nehmen die Sr/Ca-Verhältnisse wieder auf 0,31 zu. Zwischen 1966 und 1967 n. Chr. steigen die Sr/Ca-Verhältnisse stark auf 0,82 an. Anschließend sind die Sr/Ca-Verhältnisse bis 2004 n. Chr. erhöht, bei Werten zwischen 0,35 und dem Maximum von 1,12.

Im Hinblick auf die Qualitätsbetrachtung der LA-ICP-MS-Analyse sind in der nachfolgenden Tabelle 6.2 die SOLL-Werte des Standards USGS MACS3 für die acht Spurenelemente bzw. 10 Isotope aufgelistet, welche JOCHUM ET AL. (2012) entnommen wurden. Weiterhin sind die Kenndaten Minimum, Maximum und Mittelwert bezogen auf die 12 durchgeführten Messungen des Referenzmaterials für die jeweiligen Isotope enthalten. Die Genauigkeit der Standardmessungen wird neben der absoluten Standardabweichung (SD) [ppm] auch mit der rel. Standardabweichung (RSD) in % angegeben. Für die Beschreibung der Richtigkeit der Standardmessungen, für die das Mittel (als IST-Wert) mit dem SOLL-Wert des Standards verglichen wird, wird neben dem absoluten Fehler [ppm] auch der relative Fehler (Rel. Fehler) in % verwendet.

Tabelle 6.2: Kenndaten der Mehrfachmessung des Standards USGS MACS3, welcher für die Qualitätsbetrachtung der Spurenelementanalyse mittels LA-ICP-MS insgesamt 12 Mal analysiert wurde. Min, Max, Mittel (IST), SD, der SOLL-Wert sowie der Fehler werden in ppm angegeben; RSD und der rel. Fehler in % (berechnet mit Origin Pro).

Kenngroße	²³ Na	²⁵ Mg	²⁷ Al	³¹ P	⁵⁷ Fe	⁶⁶ Zn	⁶⁷ Zn	⁸⁶ Sr	⁸⁸ Sr	¹³⁷ Ba
Min	4.561	1.566	368	89,0	9.556	74,6	67,9	5.733	5.600	43,4
Max	5.056	1.708	390	96,1	10.380	112	99,5	6.885	6.890	58,4
Mittel (IST)	4.831	1.647	381	93,1	10.001	97,5	87,2	6.481	6.422	51,7
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
SD	134	48,3	7,17	2,01	248	13,8	11,8	377	427	5,14
RSD [%]	2,78	2,93	1,88	2,16	2,48	14,2	13,5	5,81	6,65	9,95
SOLL-Wert	5.900	1.860	411	120	10.400	111	111	6.340	6.340	57,7
Fehler	1.069	213	30	26,9	399	13,5	23,8	141	82	6
Rel. Fehler [%]	18,1	11,5	7,30	22,4	3,84	12,2	21,4	2,22	1,29	10,4

Bezogen auf die **Genauigkeit der Standardmessung** liegen die rel. Standardabweichungen von Na, Mg, Al, P und Fe < 3 %. ⁸⁶Sr, ⁸⁸Sr und Ba weisen eine rel. Standardabweichung zwischen 5 und 10 % auf. Die rel. Standardabweichungen der beiden Zn-Isotope fallen mit 14,2 und 13,5 % am schlechtesten aus. Die mittlere rel. Standardabweichung aller SE liegt bei 6,23 %.

Hinsichtlich der **Richtigkeit der Standardmessung** liegt der rel. Fehler für Al, Fe und die beiden Sr-Isotope < 10 %. Mg, ⁶⁶Zn und Ba weisen rel. Fehler zwischen 10 und 13 % auf. Die rel. Fehler von Na und ⁶⁷Zn liegen zwischen 18 und 22 %, wobei für Na und Zn noch vorläufige SOLL-Werte des USGS

(ebenfalls in JOCHUM ET AL. (2012) enthalten) als Vergleich herangezogen wurden. Der rel. Fehler von P fällt mit > 22 % am größten aus. Insgesamt liegt der mittlere rel. Fehler aller SE bei 11,1 %.

6.3.2 Exkurs 2b: Identifizierte Überflutungsereignisse in Nürnberg anhand historischer Überlieferungen

Die Nachforschungen am Staats- und Stadtarchiv Nürnberg ergaben, dass für die Stadt Nürnberg eine Hochwasser-Chronologie existiert, welche den Zeitraum 1300 bis 2000 n. Chr. abdeckt, unter anderem von Rüdiger Glaser zusammengestellt wurde und beispielsweise in GLASER ET AL. (2004) oder GLASER (2013B) zu finden ist. Die genauere Untersuchung dieser Flut-Chronologie brachte die Erkenntnis, dass diese vor allem auf Grundlage der Chronik „Wassergüß in Nürnberg“ erstellt worden war. Diese Chronik wurde um 1700 n. Chr. verfasst, enthält Beschreibungen von Überschwemmungen in Nürnberg ab dem Jahr 1020 bis 1690 n. Chr. und ist im Nürnberger Staatsarchiv archiviert. Ein Verfasser wird dabei nicht genannt. (KLUGE & SCHUH, 2020; Pers. Komm., DR. MAXIMILIAN SCHUH, FU BERLIN) Die aus GLASER (2013B) entnommene Hochwasser-Chronologie ist in Abbildung 6.4 abgebildet und zeigt das Auftreten mittlerer, großer und extremer Hochwasserereignisse (blaue Balken; Anzahl auf der linken y-Achse) an der Pegnitz im Zeitraum 1300 bis 2000 n. Chr. und die dazugehörigen 30-jährigen gleitenden Häufigkeiten (grüner Graph; rechte Y-Achse).

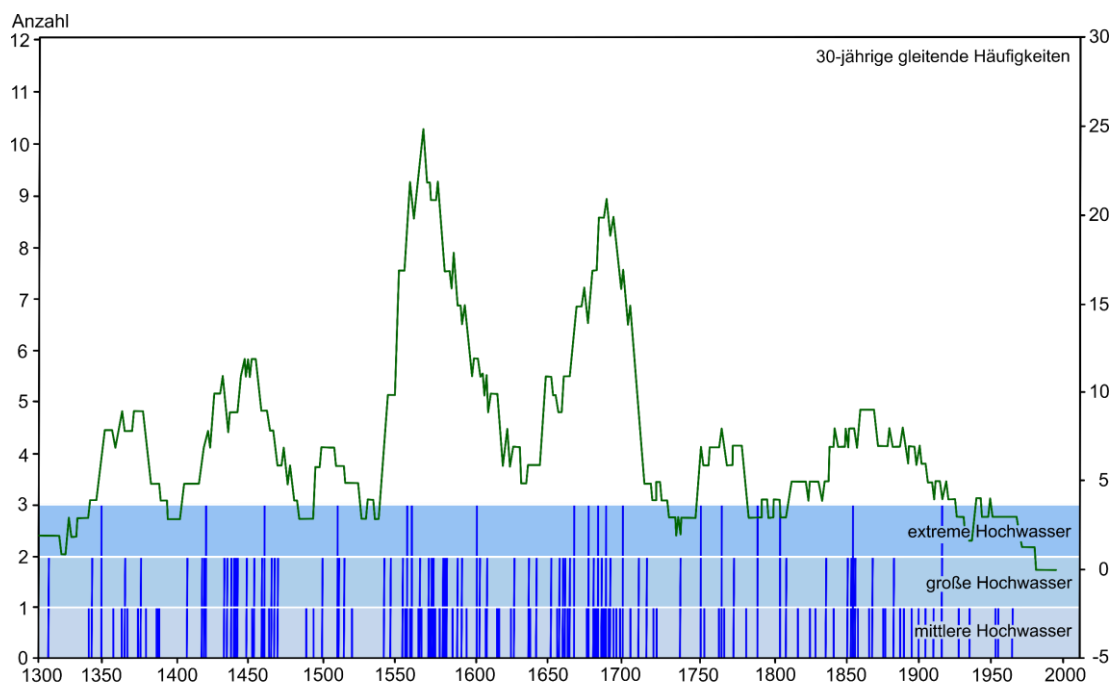


Abbildung 6.4: Überschwemmungsereignisse an der Pegnitz in Nürnberg im Zeitraum 1300 bis 2000 n. Chr. (in Anlehnung an GLASER, 2013B; nachgebildet und leicht abgeändert mit Inkscape 1.0).

Dadurch, dass lediglich nur die Wassergüß-Chronik als einzige Quelle für die Zusammenstellung genutzt wurde, musste die Verlässlichkeit dieser Flut-Chronologie hinsichtlich der beschriebenen Details aufgetretener Hochwasserereignisse oder der Vollständigkeit registrierter Überflutungsevents

jedoch kritisch hinterfragt werden: So waren beim Verfassen der Wassergüß-Chronik die in der zweiten Hälfte des 17. Jh. aufgetretenen Hochwasserereignisse aktuelle Geschehnisse oder wurden sogar vom Verfasser selbst erlebt, was die Einschätzung im Hinblick auf die Stärke dieser Events sowie die Detailtreue stark beeinträchtigt haben könnte. Weiterhin sind keine eindeutigen Quellen bekannt, die für die Beschreibung der Überflutungsereignisse, welche laut der Hochwasser-Chronologie vom 11. bis zum 16. Jh. aufgetreten sein sollen, genutzt wurden. Zusätzlich dazu gibt es keine Vermerke, welche Quellen für die Beschreibung der Hochwasserereignisse, welche vermeintlich nach 1690 n. Chr. und damit nach dem Ende der Wassergüß-Chronik aufgetreten sein sollen, verwendet worden waren. Mithilfe der Datenbank tambora.org konnte schlussendlich gezeigt werden, dass im Rahmen der Erstellung der Flut-Chronologie Überschwemmungsereignisse falsch repliziert, Datumsangaben mit der Einführung des gregorianischen Kalenders falsch übertragen bzw. angepasst und Datumsangaben einzelnen Überschwemmungsereignissen falsch zugeordnet wurden, was insgesamt erhebliche Zweifel an der Verlässlichkeit der Hochwasser-Chronologie aufkommen lässt. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Aus diesem Grund lag der Fokus im Rahmen eigener historischer Nachforschungen auf sehr bekannten Überflutungsereignissen, welche in den Jahren 1551, 1595, 1682, 1746 und 1784 n. Chr. in Nürnberg aufgetreten sind, und welche nach der verwendeten Klassifizierung (siehe Tabelle 6.3) alle als „katastrophal“ bzw. in Klasse 3 eingestuft würden. Diese fünf Überschwemmungsereignisse wurden nicht nur besonders intensiv in den Ratsverlässen (siehe Abschnitt 3.4.2) oder den Aufzeichnungen und Protokollen aller weiteren kommunalen Ämter dokumentiert, sondern werden auch in zahlreichen weiteren Quellen wie beispielsweise offiziellen Dokumenten und Berichten, die sich mit Schäden und Zerstörungen durch Hochwässer befassen, erwähnt. Eine genaue Studie dieser verfügbaren historischen Überlieferungen zeigt, dass die fünf erwähnten Hochwasserereignisse unterschiedlich detailliert dokumentiert wurden, was jedoch nicht allein auf die sich über die Jahrhunderte verändernden administrativen Tätigkeiten und Arbeitsweisen zurückgeführt werden kann. Offenbar besaßen diese fünf Überschwemmungsereignisse unterschiedliche Stärken und Ausmaße, was zur Folge hatte, dass auch die Auswirkungen, sowohl auf die Gebäude und Brücken der Stadt als auch auf die Nürnberger Gesellschaft, je nach Event unterschiedlich stark ausfielen. (KLUGE & SCHUH, 2020)

In Tabelle 6.3 ist ein Schema zur Intensitätsklassifizierung historischer Hochwasser zusammengestellt.

Tabelle 6.3: Schema zur Intensitätsklassifizierung historischer Hochwässer (entnommen aus STURM ET AL., 2001).

Klasse	Bezeichnung	Primäre Indikatoren	Sekundäre Indikatoren
1	Kleines, regionales Hochwasser	Geringer Schaden, z.B. an ufernahen Feldern und Gärten; Wegführen von ufernah gelagerten Holzvorräten, etc.	Kurze Überflutung

Klasse	Bezeichnung	Primäre Indikatoren	Sekundäre Indikatoren
2	Überdurchschnittliches oder überregionales Hochwasser	Schäden an wasserbezogenen Bauten und Einrichtungen wie Dämmen, Wehren, Stegen und Brücken und ufernah gelegenen Gebäuden wie Mühlen, etc.; Wasser in Gebäuden	Überflutung mittlerer Dauer; schwerere Schäden an ufernahen Feldern und Gärten; Verlust von Vieh, unter Umständen Menschenverluste
3	Überdurchschnittliches überregionales Hochwasser katastrophalen Ausmaßes	Schwere Schäden an wasserbezogenen Bauten und Einrichtungen wie Dämmen, Wehren, Stegen und Brücken sowie ufernah gelegenen Gebäuden wie Mühlen, etc.; zum Teil völlige Zerstörung und Hinwegführen von Gebäuden auch in uferfernen Gebieten	Längere, mehrere Tage oder Wochen andauernde Überflutung; schwerere Schäden an ufernahen Feldern und Gärten; große Verluste von Vieh, Menschenverluste; morphodynamische Prozesse wie Aufsandungen verursachen nachhaltige Schäden und Veränderungen der Überflächenstruktur

Im Februar 1595 n. Chr. beispielsweise wurde Nürnberg infolge von erhöhten Wassermassen und Eisstau zweimal durch die Pegnitz überflutet, was katastrophale Zerstörungen zur Folge hatte. Diese Zerstörung von Brücken, Mühlen und weiteren Bauwerken der Stadt wurde in den anschließenden Wochen mithilfe der Ratsverlässe beschrieben und dokumentiert. Als Reaktion auf die wiederkehrenden Hochwasserereignisse und die damit verbundenen Folgen wurden zusätzlich zu der Dokumentation der Schäden außerdem administrative Maßnahmen und Vorkehrungen getroffen, um auf Überschwemmungsereignisse dieser Art bzw. auf die dafür verantwortlichen Einflussfaktoren zukünftig besser reagieren zu können und um die verschiedenen Gefahren, welche von diesen Hochwasserevents ausgingen, zu minimieren. So wurde etwa zwischen 1464 und 1475 n. Chr. das „Baumeisterbuch“ als Handbuch des „Baumeisters“, einem offiziell ernannten und dafür verantwortlichen Stadtbeamten, zusammengestellt, welches die getroffenen Präventionsmaßnahmen beinhaltete und welches dazu beitragen sollte, an den für die Stadt Nürnberg wichtigen bzw. gefährdeten Standorten wie beispielsweise Mühlen oder Brücken das Risiko von Überflutung und Zerstörung zu reduzieren. Im Hinblick auf die wirtschaftlichen Folgen solcher Überschwemmungsereignisse lag der Fokus dabei vor allem auf dem Schutz der Mühlen, um die Mehlproduktion und damit die Verfügbarkeit von Brot gewährleisten zu können. Als eine Art Notfallplan wurden Handwerker mit speziellen Fähigkeiten bestimmten wichtigen Standorten zugeteilt, um der herannahenden Flut bzw. den dafür verantwortlichen Prozessen am effektivsten entgegenzutreten: So wurden beispielsweise Zimmerleute häufig an Brücken positioniert, damit diese mit ihrem Werkzeug die Eisschollen, welche für den Eisstau und eine Beeinträchtigung des Wasserdurchflusses verantwortlich waren, zerstören konnten. Bereits damals wurde also vor allem das Aufstauen der Eisschollen als Hauptursache für das Auftreten der Hochwasserereignisse ausgemacht.

Weiterhin wurde entlang der Pegnitz ein Vorwarnsystem installiert, was dazu diente, mögliche Überflutungen besser vorhersagen und vorab besser auf diese reagieren zu können. All diese Maßnahmen trugen zu einer deutlichen Reduzierung der Schäden durch Hochwasserereignisse bei. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Dennoch kam es im Zuge des Hochwasserevents im Jahr 1595 n. Chr. zum Einsturz des Henkerstegs, einer Brücke über die Pegnitz im Stadtkern Nürnbergs. Dieser Einsturz wurde in Abbildung 6.5 zeichnerisch festgehalten. Dabei wurde der Henkersteg nicht nur infolge erhöhter Wassermassen und des auf der Pegnitz gebildeten Eises bzw. der Eisschollen zum Einsturz gebracht, sondern vor allem aufgrund einer falschen Verhaltensweise der Menschen vor Ort: So missachteten zwei Handwerker, die für die Sicherung der Brücke verantwortlich waren, die Anweisungen der städtischen Offiziellen und brachen die Eisschicht auf dem Fluss auf der falschen Seite des Henkerstegs. Die nun frei treibenden Eisschollen zerstörten die Pfeiler der Brücke, was schlussendlich zum Einsturz führte. (KLUGE & SCHUH, 2020)



Abbildung 6.5: Einsturz des Henkerstegs im Jahr 1595 n. Chr. Bild A: Henkersteg, Ansicht: Osten, aus „Neubauerschen Chronik“, 1601-1610; Quelle: STADTAN, F 1, NR. 42, FOL. 133. Bild B: Henkersteg, Ansicht: Westen; Aufnahme: Gabriel Meyer, Universität Heidelberg. Bild C: Skizze der Brücke; Quelle: STADTAN, B 1/II, NR. 874, PROD. 6 (Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

Solche und zahlreiche weitere Informationen dieser Art wurden im Hinblick auf Zerstörungen und die daraus hervorgehenden Konsequenzen in den Ratsverlässen notiert. Während also in Bezug auf das Überflutungsereignis 1595 n. Chr. mithilfe der Wassergüß-Chronik lediglich Informationen über die aufgetretenen Witterungsverhältnisse und die Größe des Überschwemmungsgebietes bereitgestellt

wurden, konnten mithilfe der genaueren Durchforstung der administrativen Schriftsätze noch deutlich mehr Details im Hinblick auf die politischen und gesellschaftlichen Reaktionen auf solche Überflutungsereignisse herausgefunden werden. (KLUGE & SCHUH, 2020)

Wiederholende Verweise und Erwähnungen in den administrativen Aufzeichnungen und mehrere Kopien zeigen, dass das Baumeisterbuch immer wieder kommentiert und noch bis ins 17. Jh. hinein genutzt wurde. Dadurch und mithilfe der rechtsverbindlichen Verpflichtung der Einwohner Nürnbergs, die Pegnitz möglichst immer eisfrei zu halten, konnte die Hochwassersituation in der Stadt insgesamt deutlich verbessert werden. Gegen Ende des 18. Jh. wurde jedoch vom Stadtrat eine Hochwasserverordnung verabschiedet, welche eindeutig festgelegte Maßnahmen und Vorschriften hinsichtlich des Hochwasserschutzes beinhaltete. Der Grund für diese Maßnahme war vor allem das Auftreten des ebenfalls verheerenden Überflutungsereignisses im Jahr 1784 n. Chr. (KLUGE & SCHUH, 2020) Die Karte in Abbildung 6.6 stellt den Grundriss der Stadt Nürnberg dar, in den das Überflutungsgebiet des Hochwassers eingezeichnet wurde. Ebenfalls in Abbildung 6.6 berücksichtigt ist eine Zeichnung, die die damalige Situation vor Ort darstellen soll.



Abbildung 6.6: Hochwasserereignis 1784: Bild A: In den Grundriss der Stadt Nürnberg eingezeichnetes Überflutungsgebiet; Quelle: WILL (1784); [Taf. 2]. Bild B: Darstellung der Situation; Quelle: STADTAN, F 1, NR. 137 (Collage erstellt mit Inkscape 1.0).

6.4 Diskussion

6.4.1 Identifikation des Zeitraums der Kleinen Eiszeit anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in Stal-KTH-2 und der Abgleich mit weiteren Klimaproxies als Multiproxy-Ansatz

Der genaue Zeitraum der Kleinen Eiszeit (LIA), der zeitliche Rahmen der vorangeschalteten Mittelalterlichen Warmzeit (MCA) und damit auch die Zeitdauer der Übergangsphase zwischen beiden Klimaperioden sind bis heute nicht eindeutig festgelegt (BRÁZDIL ET AL., 2000; GLASER, 2013B). Neben dem in Abschnitt 1 erwähnten zeitlichen Rahmen für die MCA (950-1200 n. Chr.), welcher auch von LAMB (1984) verwendet wird, werden in der Literatur noch weitere Zeiträume genannt, beispielsweise 950-1250 (MANN ET AL., 2009), 1000-1300 (CROWLEY, 2000), 1100-1300 (RUDDIMAN, 2014) oder 1200-1350 n. Chr. (GLASER, 2013B). Im Hinblick auf die Dauer der LIA sind zusätzlich zu dem einleitend genannten zeitlichen Rahmen (1450-1800 n. Chr.) noch zahlreiche weitere Zeiträume, wie beispielsweise 1250-1850 (WANNER ET AL., 2011), 1400-1700 (MANN ET AL., 2009), 1400-1900 (RUDDIMAN, 2014) oder 1550-1850 n. Chr. (LAMB, 1984; GLASER, 2013B) in der Literatur zu finden. Dabei traten über beide Perioden hinweg unterschiedliche klimatische Verhältnisse auf: Während zur Zeit der MCA insgesamt ein wärmeres Klima vorherrschte, kam es anschließend mit dem Beginn der LIA und über die LIA hinweg insgesamt zu einer Temperaturabnahme (BRÁZDIL ET AL., 2000; MANN ET AL., 2009; WANNER ET AL., 2014). Nach BRÁZDIL ET AL. (2000) waren die durchschnittlichen Temperaturen während der MCA in einigen Nordatlantik-Regionen um 1-2 °C wärmer als in den nachfolgenden Jahrhunderten. Im Übergangszeitraum zwischen MCA und LIA kam es nach GLASER (2013B) zu einer Temperaturabnahme von ca. 1 °C (bis 1550 n. Chr.), sodass im Zeitraum der LIA (gegenüber der heutigen Durchschnittstemperatur) Temperaturabweichungen von bis zu -1,5 °C auftraten. MANGINI ET AL. (2005) gehen davon aus, dass die Temperaturen zur Zeit der LIA im Vergleich zur MCA um ca. 1,7 °C geringer ausfielen. Beide Klimaperioden waren jedoch auch durch kürzere Zeiträume mit vergleichsweise geringeren (MCA) und höheren Temperaturen (LIA) geprägt (GLASER, 2013B).

MANN ET AL. (2009) und TROUET ET AL. (2009) nehmen an, dass die unterschiedlichen klimatischen Verhältnisse in der MCA und der LIA vor allem mit einer unterschiedlichen Ausprägung der Nordatlantischen Oszillation (NAO) (siehe Abschnitt 3.1.2.1) bzw. einem Wechsel von einem insgesamt positiven NAO-Index (NAO⁺) zur Zeit der MCA zu einem insgesamt negativen NAO-Index (NAO⁻) zur Zeit der LIA in Verbindung stehen und somit vor allem das Winterklima beeinflusst wurde und stark unterschiedlich ausgefallen ist. Während also zur Zeit der MCA bei NAO⁺-Verhältnissen mildere und feuchtere Winterverhältnisse vorherrschten, dürften über die LIA hinweg bei NAO⁻-Verhältnissen vor allem außergewöhnlich kalte und trockene Winter aufgetreten sein (vgl. z.B. TROUET ET AL., 2009; FOHLMEISTER ET AL., 2012; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2015; DEININGER ET AL., 2017). BALDINI ET AL. (2008A) konnten einen solchen positiven Zusammenhang sowohl zwischen dem NAO-Index und der Menge an

Winterniederschlag als auch zwischen dem NAO-Index und der Wintertemperatur an zahlreichen GNIP-Stationen in Mitteleuropa feststellen, weshalb nachfolgend vor allem die Menge des Winterniederschlags und weniger die Menge des Gesamtniederschlags betrachtet wird.

Der von BALDINI ET AL. (2008A) beschriebene positive Zusammenhang zwischen der Wintertemperatur und der Winterniederschlagsmenge (Dezember-Februar; DJF) kann auch für die beiden DWD-Stationen Bamberg (1879-2019 n. Chr.) und Gößweinstein (1914-2003 n. Chr.) (siehe Abschnitt 3.1.2.4; Abbildung 3.2) in unmittelbarer Nähe zum bzw. direkt im Untersuchungsgebiet nachgewiesen werden: Für die DWD-Station Bamberg beläuft sich die Korrelation auf $r_p = 0,31$ ($p < 0,001$, $n = 141$, $r_{sp} = 0,28$) und für die DWD-Station Gößweinstein auf $r_p = 0,28$ ($p < 0,01$, $n = 89$, $r_{sp} = 0,22$). Eine lineare Datenanpassung ergibt für die DWD-Station Bamberg einen Wert von $4,91 \text{ \%/}^\circ\text{C}$ und für die DWD-Station Gößweinstein einen Wert von $5,15 \text{ \%/}^\circ\text{C}$. Das bedeutet, dass die Winterniederschlagsmenge im Untersuchungsgebiet bei einer $1 \text{ }^\circ\text{C}$ geringeren Wintertemperatur um ca. 5 % abnimmt. Mithilfe der registrierten Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler (siehe Abbildung 3.18 und Abbildung 4.9) in Kombination mit den berechneten Außentemperaturen auf Höhe der ZooH konnte für die Wintermonate (DJF; 2016-2019 n. Chr.) ebenfalls eine Korrelation zwischen der Winterniederschlagsmenge und der Wintertemperatur von $r_p = 0,46$ ($p < 0,01$, $n = 38$, $r_{sp} = 0,45$) ermittelt werden, wobei sich die Abhängigkeit hier sogar auf $13 \text{ \%/}^\circ\text{C}$ beläuft.

Überträgt man diese Temperaturabhängigkeiten von ca. 5 und $13 \text{ \%/}^\circ\text{C}$ auf den Monitoring-Zeitraum, dann kann der theoretische Einfluss einer verringerten Winterniederschlagsmenge (DJF) auf das infiltrationsgewichtete $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal (original: $-9,62 \text{ ‰}$; siehe Tabelle 4.43) direkt berechnet und damit der Einfluss einer verringerten Winterniederschlagsmenge auf das $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Niederschlags abgeschätzt werden: Während hier ein um durchschnittlich 1°C kälterer Winterzeitraum bzw. eine um 5 % geringere Niederschlagsmenge nur einen geringen Einfluss auf das infiltrationsgewichtete $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal gehabt hätte ($\text{Mittel}_{\text{Infiltration}} = -9,60 \text{ ‰}$), hätte eine um durchschnittlich $2 \text{ }^\circ\text{C}$ kältere Wintertemperatur (bzw. eine um 10 % geringere Niederschlagsmenge) bereits in einem merklich schwereren $\text{Mittel}_{\text{Infiltration}}$ von $-9,28 \text{ ‰}$ resultiert. Eine im Mittel um 13 % geringere Winterniederschlagsmenge (bzw. eine um $1 \text{ }^\circ\text{C}$ geringere Wintertemperatur) hätte ein um $0,36 \text{ ‰}$ ($-9,26 \text{ ‰}$) schwereres infiltrationsgewichtetes $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal zur Folge gehabt und eine durchschnittliche Verringerung der Winterniederschlagsmenge von 26 % (bzw. ein um $2 \text{ }^\circ\text{C}$ kälterer Winterzeitraum) dürfte zu einem $\text{Mittel}_{\text{Infiltration}}$ von $-9,17 \text{ ‰}$ ($+ 0,45 \text{ ‰}$) geführt haben. Eine von WACKERBARTH ET AL. (2010) – auf deren Untersuchungen wird zu einem späteren Zeitpunkt nochmals genauer eingegangen – verwendete theoretische Temperaturabhängigkeit von $30 \text{ \%/}^\circ\text{C}$, welche bei einem besonders starken negativen NAO-Index in der Realität durchaus auftreten könnte (WACKERBARTH ET AL., 2010), würde in um $0,48 \text{ ‰}$ ($-9,14 \text{ ‰}$) und $0,72 \text{ ‰}$ ($-8,90 \text{ ‰}$) schwereren $\text{Mittel}_{\text{Infiltration}}$ resultieren, sollte die Wintertemperatur um 1 und $2 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. die

Winterniederschlagsmenge um 30 bzw. 60 % abnehmen. Der zusätzliche Einfluss einer bei geringeren Wintertemperaturen ebenfalls geringeren Evapotranspiration auf die Infiltrationshöhe wurde im Rahmen dieser einfachen Berechnungen nicht miteinbezogen.

Da die Ergebnisse des Höhlenmonitorings gezeigt haben, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropfwässer in der ZooH und KTH aufgrund einer bevorzugten Infiltration im Winter vor allem das leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Winterniederschlags bzw. das infiltrationsgewichtete Mittel des Niederschlags widerspiegeln (siehe Abschnitt 4.3.5 (Abbildung 4.44) und Abschnitt 4.4.4), kann vermutet werden, dass sich eine reduzierte Winterniederschlagsmenge auch auf das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Tropfwassers und damit auf das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal von Stal-KTH-2 ausgewirkt haben dürfte. Weiterhin scheint das Calcitmaterial an TS 1 und 2 (ZooH) sowie 4 und 5 (KTH) über den Zeitraum des Höhlenmonitorings hinweg nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Tropfwassersignal ausgefallen zu sein, weshalb auch für das Calcitmaterial an TS 3 bzw. das Calcitmaterial von Stal-KTH-2 eine weitestgehend direkte unverfälschte $\delta^{18}\text{O}$ -Signalübertragung zwischen Tropfwasser und Calcitmaterial vermutet wird (siehe Abschnitt 4.3.6 (Abbildung 4.45 bis Abbildung 4.49) und Abschnitt 4.4.4). Dennoch können anhand der im Rahmen des Monitoring-Programms und der von RIECHELMANN ET AL. (2020) festgestellten Korrelationen zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen Ungleichgewichtsfraktionierungsprozesse und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse im Rahmen der Calcitpräzipitation nicht ganz ausgeschlossen werden.

Die aus der (schwächeren positiven) Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagswerte und der (stärkeren negativen) Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und dem Calcit berechnete insgesamt leicht negative Temperaturabhängigkeit im Rahmen des Monitoring-Programms (siehe Abschnitt 4.4.4) würde dabei noch zusätzlich in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen im Tropfstein-Calcit resultieren und den Trend hin zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 aufgrund kälterer klimatischer Bedingungen zur Zeit der LIA somit weiter verstärken. Zwar fiel die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung bzw. die Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitwerten und der Temperatur innerhalb der ZooH statistisch nicht signifikant, aber dennoch eindeutig negativ aus (siehe Abschnitt 4.4.4), und dürfte in dieser Form – vor allem auch aufgrund der Ähnlichkeit zu den in der Literatur genannten Temperaturabhängigkeiten – somit auch auf die Präzipitationsbedingungen innerhalb der KTH übertragbar sein. Dass die Höhlentemperatur die Oberflächentemperatur sowohl in der ZooH als auch in der KTH insgesamt sehr gut widerspiegelt und damit die insgesamt geringeren Temperaturen zur Zeit der LIA auch innerhalb der KTH aufgetreten sein müssten, konnte ebenfalls im Rahmen des Höhlenmonitorings gezeigt werden (siehe Abschnitt 4.3.1 (Abbildung 4.1) und Abschnitt 4.3.1.1). Wie bereits in Abschnitt 4.4.4 erwähnt dürfte die geringe Temperaturabhängigkeit die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von Stal-KTH-2 aber vergleichsweise wenig beeinflusst haben, sodass die Variationen vor allem aus einem variierenden Einfluss des Winterniederschlags auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers resultiert haben dürften.

Um diese unterschiedlichen Einflüsse auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags, des Tropfwassers und des Speläothem-Calcits je nach vorherrschender Temperatur zu überprüfen und einschätzen zu können, untersuchten und modellierten WACKERBARTH ET AL. (2010) den Einfluss einer variierenden Winterniederschlagsmenge und -temperatur auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale im Tropfwasser und in Speläothemen für das Gebiet um die Bunkerhöhle. Die hierfür berechnete spezifische Temperaturabhängigkeit der Winterniederschlagsmenge von 9 %/°C für das Gebiet um die Bunkerhöhle stimmt gut mit den für das fränkische Untersuchungsgebiet berechneten Werten überein. Neben dieser aktuellen Temperaturabhängigkeit, welche auf 10 %/°C aufgerundet wurde, wurden außerdem noch fünf weitere theoretische Abhängigkeiten zwischen 5 und 30 %/°C miteinbezogen. Laut den Modellierungsergebnissen würde das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Calcitmaterials unter Verwendung der aktuellen Höhlentemperatur der Bunkerhöhle von 10,5 °C sowie einer Temperaturabhängigkeit von 5 %/°C bei einer Verringerung der Temperatur von 1 und 2 °C um $\approx 0,05$ bzw. $\approx 0,15$ ‰ schwerer werden. Für eine Temperaturabhängigkeit von 10 %/°C würde eine reduzierte Winterniederschlagsmenge in um $\approx 0,10$ (1 °C) und $\approx 0,20$ ‰ (2 °C) schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitsignalen resultieren. Bei einer maximalen Temperaturabhängigkeit von 30 %/°C hätte eine Abnahme der Temperatur um $\approx 0,4$ (1 °C) und $\approx 1,4$ ‰ (2 °C) positivere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des Calcitmaterials zur Folge. (WACKERBARTH ET AL., 2010) WACKERBARTH ET AL. (2010) konnten damit zeigen, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des Calcitmaterials mit zunehmender Wintertemperatur leichter werden, was neben der negativen Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und dem Calcitmaterial mit dem höheren Anteil des Winterniederschlags am $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal in Verbindung steht, und damit insgesamt ein negativer Zusammenhang zwischen der Temperatur und den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Calcitmaterial auftritt. Dabei ist der Zusammenhang zwischen schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen im Calcit und abnehmenden Temperaturen umso stärker, je größer die Temperaturabhängigkeit ausfällt. Die Zunahme hin zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Calcitsignalen ist für geringere Temperaturen außerdem stärker spürbar, was das Modell gerade bei geringeren Temperaturen besonders empfindlich macht. (WACKERBARTH ET AL., 2010)

Diese von WACKERBARTH ET AL. (2010) modellierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zunahmen hin zu positiveren Werten im Calcit bei 1 und 2 °C kälteren Wintertemperaturen stimmen vergleichsweise gut mit den ermittelten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zunahmen der zuvor durchgeführten, einfachen Berechnungen hinsichtlich des Einflusses einer verringerten Winterniederschlagsmenge bei 1 und 2 °C geringeren Temperaturen auf das infiltrationsgewichtete $\delta^{18}\text{O}$ -Mittel des Niederschlags bzw. auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Signale des Tropfwassers im Monitoring-Zeitraum 2016-2019 überein. Gleichzeitig muss berücksichtigt werden, dass es sich im Falle der KTH bei einer aktuell um ca. 1,7 °C geringeren Höhlentemperatur im Vergleich zur Bunkerhöhle um eine deutlich „kühlere“ Höhle handelt, und sich Temperaturveränderungen nach den Angaben von WACKERBARTH ET AL. (2010) folglich noch stärker auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse des

Calcitmaterials auswirken sollten. Milde und feuchte Winterverhältnisse während der MCA sollten damit zu leichteren und kalte und trockene Winterverhältnisse im Zeitraum der LIA zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 geführt haben. Um diese Vermutung zu überprüfen, sind in Abbildung 6.7 (nochmals) die SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten von Stal-KTH-2 im Zeitraum 1000-1960 n. Chr. dargestellt.

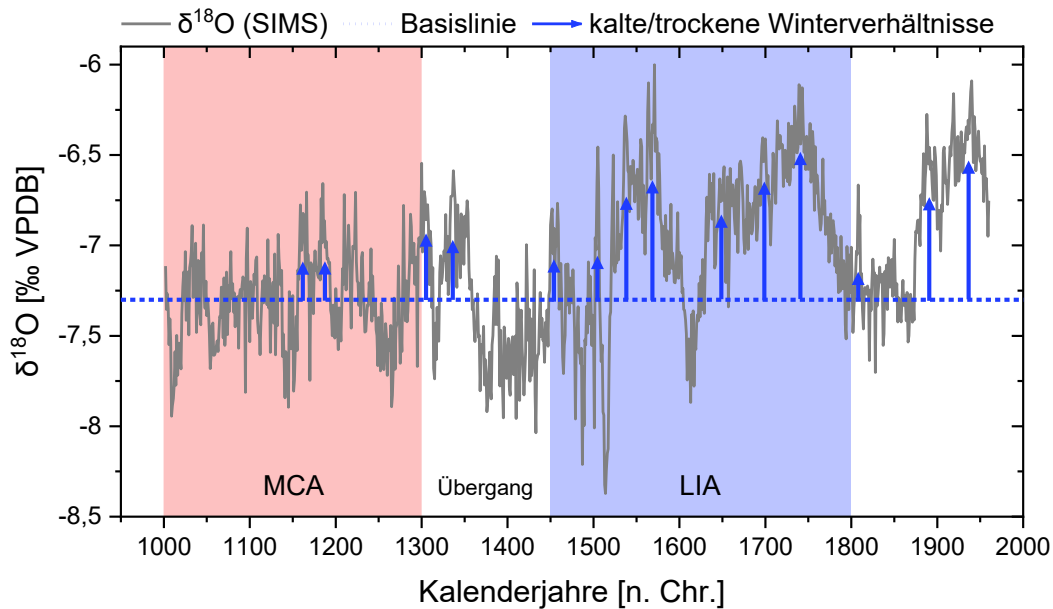


Abbildung 6.7: SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten im Zeitraum 1000-1960 n. Chr. Die Pfeile deuten Zeiträume mit außergewöhnlich kalten und trockenen Winterverhältnissen (schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale) vor allem zur Zeit der LIA an (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

In Abbildung 6.7 ist deutlich zu erkennen, dass zu Beginn der Zeitreihe insgesamt leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in Stal-KTH-2 registriert werden. Die gepunktete blaue Basislinie spiegelt demnach das mittlere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis während der MCA wider, welche mithilfe der leichteren, weniger stark schwankenden $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse auf den Zeitraum zwischen 1000 und 1300 n. Chr. ($\bar{\delta} = -7,30 \pm 0,25 \text{ ‰}$, Median = $-7,29 \text{ ‰}$, $n = 299$) festgelegt werden kann. Aufgrund eines milden und feuchten Winterklimas (NAO⁺-Verhältnisse) war das Verhältnis zwischen dem leichten Winter- $\delta^{18}\text{O}$ - und schweren Sommer- $\delta^{18}\text{O}$ -Signal in diesem Zeitraum somit insgesamt deutlich ausgeglichener, sodass die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im Tropfwasser und in Stal-KTH-2 insgesamt leichter ausgefallen sind, wobei dieser Effekt durch die bei geringeren Temperaturen etwas geringere Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und dem Calcitmaterial zusätzlich verstärkt wurde. Im Zeitraum 1300-1960 n. Chr. treten hingegen vermehrt Zeiträume mit schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen auf (blaue Pfeile), wobei sich die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte hier kurzzeitig ($\approx 10\text{-}20$ Jahre) bis längerfristig ($\approx 150\text{-}175$ Jahre) von dem Basisniveau in positiver Richtung abheben, bei variierenden Zunahmen zwischen $\approx +0,5$ bis $+1,3 \text{ ‰}$. Demnach muss in diesen Zeiträumen infolge eines außergewöhnlich kalten und trockenen Winterklimas (NAO⁻-Verhältnisse) der Einfluss des isotopisch leichten Winterniederschlags stark reduziert und der stärkere Einfluss des schweren Sommerniederschlags signals bzw. das geringere Winter/Sommer-Niederschlagsverhältnis für die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Tropfwasser und schlussendlich auch im Calcitmaterial von Stal-KTH-2

verantwortlich gewesen sein, wobei dieser Trend infolge der etwas größeren Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und dem Calcitmaterial aufgrund der geringeren Temperaturen verstärkt wurde (vgl. z.B. WACKERBARTH ET AL., 2010; FOHLMEISTER ET AL., 2012; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2015). Die zuvor durchgeführten einfachen Berechnungen sowie die Modellierungsergebnisse von WACKERBARTH ET AL. (2010) zeigen, dass bei den von BRÁZDIL ET AL. (2000), GLASER (2013B) und MANGINI ET AL. (2005) angegebenen Temperaturunterschieden von ca. 1-2 °C zwischen der MCA und LIA eine Zunahme der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Tropfwasser bzw. der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 hin zu positiveren Werten in dieser Größenordnung mit großer Sicherheit aufgetreten ist. Der vermehrte Abtransport von gefallenem Schnee infolge einer verstärkten Winderosion oberhalb der KTH oder eine kürzere Schneeschmelze über die Sommermonate könnten zusätzlich zu einer weiteren Verringerung der Winterinfiltration beigetragen haben (vgl. z.B. MANGINI ET AL., 2005; VOLLWEILER ET AL., 2006; SUNDQVIST ET AL., 2007).

In Anbetracht der Tatsache, dass die häufigsten und mit großem Abstand längsten Zeiträume schwererer $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in Abbildung 6.7 zwischen 1450 und 1800 n. Chr. ($\bar{\delta} = -6,93 \pm 0,42 \text{ ‰}$, Median = $-6,86 \text{ ‰}$, $n = 351$) beobachtet werden, müsste in diesem Zeitraum die LIA aufgetreten sein, wobei die Hauptzeit der LIA aufgrund der nahezu durchgängig schweren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vor allem auf die Zeitspanne etwa zwischen 1525 und 1800 n. Chr. ($\bar{\delta} = -6,82 \pm 0,34 \text{ ‰}$, Median = $-6,80 \text{ ‰}$, $n = 276$) festzulegen ist. Wegen der zusätzlich kälteren (MCA) und wärmeren (LIA) Zeiträume während beider Klimaperioden traten zur Zeit der MCA aber auch schwerere und zur Zeit der LIA leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse auf, was eine genaue Abgrenzung der beiden Klimaperioden erschwert. Dadurch fällt auch der Unterschied zwischen den durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen der MCA und der LIA mit $0,37 \text{ ‰}$ vergleichsweise gering aus. Trotzdem stimmen der Beginn, das Ende und die Dauer der MCA (300 Jahre) und LIA (350 Jahre) gut mit den zu Beginn genannten Literaturwerten überein.

Mithilfe der Klimadaten der DWD-Stationen Bamberg und Gößweinsteine kann zusätzlich eine negative Korrelation zwischen der Sommertemperatur und dem Sommerniederschlag (JJA) von $r_p = -0,40$ ($p < 0,001$, $n = 141$, $r_{sp} = -0,38$) und $r_p = -0,42$ ($p < 0,001$, $n = 89$, $r_{sp} = -0,35$) berechnet werden, was in um ca. 11-20 % höheren Niederschlagsmengen bei um 1 °C geringeren Sommertemperaturen resultieren würde. Höhere Sommerniederschlagsmengen würden den Effekt der höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 über den Zeitraum der LIA zusätzlich verstärken, wobei davon auszugehen ist, dass aufgrund der deutlich reduzierten Infiltrationshöhe über die Sommermonate auch im Zeitraum der LIA die $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen im Tropfwasser und in Stal-KTH-2 vor allem über die variierende Menge des Winterniederschlages gesteuert wurden. Während also mithilfe zahlreicher holozäner europäischer Klimaarchive wie Baumringen oder Seesedimenten vor allem die klimatischen Verhältnisse im Zeitraum Frühling-Sommer gespeichert werden können, können mithilfe von Speläothemen in Mitteleuropa aufgrund einer reduzierten Infiltration im Frühling und Sommer und des stärkeren

Einfluss des Winterniederschlags häufig die klimatischen Verhältnisse im Herbst und Winter reproduziert werden (WACKERBARTH ET AL., 2010; FOHLMEISTER ET AL., 2012).

In Abbildung 6.8 sind neben den (jährlich aufgelösten) $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS- auch die hochaufgelösten Mg/Ca-Verhältnisse und Ba-, Na-, Al- Fe- und P-Konzentrationen sowie die geringer aufgelösten $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Signale in Stal-KTH-2 im Zeitraum 1000-1960 n. Chr. dargestellt, um zu prüfen, ob auch mithilfe weiterer Proxies die Zeiträume der MCA und LIA und die Klimaperioden in Stal-KTH-2 folglich mithilfe eines Multiproxy-Ansatzes identifiziert werden können.

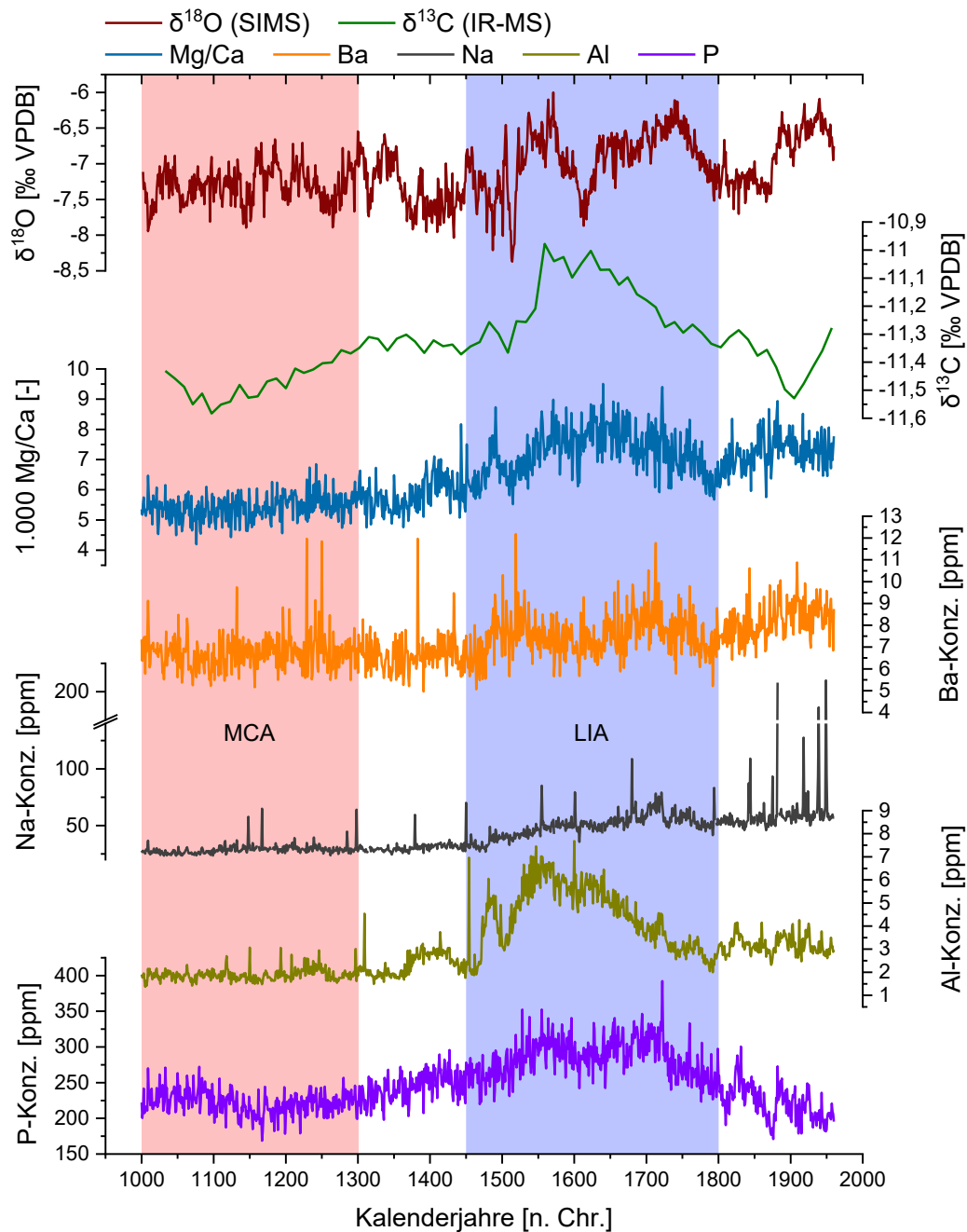


Abbildung 6.8: $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS- und $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Daten, Mg/Ca-Verhältnisse sowie Ba-, Na-, Al-, Fe- und P-Konzentrationen in Stal-KTH-2 im Zeitraum 1000-1960 n. Chr. zur Identifikation des Zeitraums der LIA (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse in Abbildung 6.8 weisen zur Zeit der MCA leichtere ($\bar{\delta} = -11,5 \pm 0,07 \text{ ‰}$, Median = $-11,5 \text{ ‰}$; 1008-1302 n. Chr.; $n = 23$) und im Zeitraum der LIA schwerere Werte ($\bar{\delta} = -11,2 \pm 0,12 \text{ ‰}$, Median = $-11,2 \text{ ‰}$; 1456-1803 n. Chr.; $n = 28$) auf. Diese Abweichung könnte unter anderem auf den Einfluss einer variierenden Vegetationsdichte und mikrobiellen Aktivität auf das $\delta^{13}\text{C}$ -Signal des Tropfwassers an TS 3 zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 2.3.3): Zur Zeit der MCA trat bei insgesamt feuchteren und vor allem wärmeren Bedingungen eine höhere Vegetationsdichte, eine stärkere Wurzelatmung und eine höhere mikrobielle Aktivität auf, weshalb der Prozess der Bodenatmung insgesamt stärker stattfand und die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse des Boden- CO_2 vor allem die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des CO_2 aus Bodenatmung widerspiegeln. Bei einem stärkeren Einfluss des Boden- CO_2 lief die Auflösung des karbonatischen Grundgesteins somit in einem offeneren System ab, was zusätzlich zu leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im Tropfwasser führte. Im Gegensatz dazu trat im Zeitraum der LIA aufgrund der deutlich reduzierten Winterniederschlagsmenge und vor allem aufgrund der kälteren Temperaturen vermutlich eine insgesamt etwas geringere Pflanzen-Wasserverfügbarkeit und Vegetationsdichte sowie mikrobielle Aktivität auf, was insgesamt in einer geringeren Bodenatmung resultierte. Dadurch muss der Einfluss des atmosphärischen CO_2 stärker zugenommen und sich damit die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Boden- CO_2 in positiver Richtung erhöht haben. Infolge der geringeren Konzentration des Boden- CO_2 lief die Auflösung des Frankendolomits zur Zeit der LIA damit in einem verhältnismäßig geschlosseneren Lösungssystem ab, was zusätzlich zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten im Tropfwasser führte. (vgl. z.B. GENTY & MASSAULT, 1999; FRISIA ET AL., 2003; GENTY ET AL., 2003; BALDINI ET AL., 2005; SUNDQVIST ET AL., 2009; FOHLMEISTER ET AL., 2012; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2015) Das $\delta^{13}\text{C}$ -Inputsignal der C_3 -Pflanzen wäre bei einer verhältnismäßig stärkeren (MCA) und reduzierteren (LIA) Photosynthese zusätzlich dazu ohnehin vergleichsweise leichter/schwerer ausgefallen. Hingegen müsste die höhere Sommerniederschlagsmenge einer abnehmenden Vegetationsdichte entgegengewirkt haben, weshalb dieser vegetative Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser vergleichsweise gering ausfiel.

Diese beschriebenen Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser können dann auf die Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Stal-KTH-2 übertragen werden, wenn das Calcitmaterial im oder nahe am isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers ausgefallen ist. Jedoch kann für den Zeitraum der LIA zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS- und $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Verhältnissen ein Zusammenhang von $r_p = 0,70$ ($p < 0,001$, $n = 28$, $r_{sp} = 0,67$) berechnet werden, was nach MICKLER ET AL. (2004) und bei einer Steigung der angelegten Angleichungsgeraden von $1,18 \pm 0,23$ ($r_p = 0,70$; $n = 28$) auch nach MICKLER ET AL. (2006) auf ein Auftreten von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen im Rahmen der Calcit-Präzipitation hindeutet (siehe Abschnitt 2.3.5.5). Gegen das Auftreten von stärkeren Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen spricht allerdings, dass das Calcitmaterial in der KTH weitestgehend im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser ausfallen sollte und die Variationsstärke der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte über den gesamten Zeitraum 1000-1960 n. Chr. vor

allem über variierende Winterniederschlagsmengen erklärt werden kann. Im Hinblick auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte würde die vergleichsweise nur geringe Variation und der eher gleichmäßige Verlauf im Zeitraum 1008-1957 n. Chr. vor allem die beschriebene verhältnismäßig langsame und weniger abrupte Reaktion der Vegetation auf natürliche klimatische Veränderungen an der Oberfläche recht gut nachbilden und damit nicht unbedingt ein Auftreten zusätzlicher Prozesse anzeigen (vgl. z.B. FOHLMEISTER ET AL., 2012). Weiterhin liegen alle $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse im Zeitraum 1000-1960 bzw. 1008-1957 n. Chr. größtenteils ($\delta^{18}\text{O}$) und vollständig ($\delta^{13}\text{C}$) zwischen den mittleren $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der untersuchten frischen Calcitpräzipitate, was ebenfalls gegen eine zusätzliche Modifikation spricht (siehe Abschnitt 4.4.4).

Daher wird vermutet, dass die Korrelation der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Stal-KTH-2 im Zeitraum der LIA nicht direkt durch Ungleichgewichtsfraktionierungsprozesse, sondern vor allem durch die ähnliche Reaktion der beiden Isotopenverläufe hin zu jeweils schwereren Werten infolge der beschriebenen klimatischen Veränderungen auftritt, wie es, wie bereits in Abschnitt 4.4.4 beschrieben, auch DORALE & LIU (2009) anhand mehrerer Studien zeigen konnten. Aufgrund der reduzierten Infiltrationsrate über den Winterzeitraum und der damit insgesamt verringerten Wasserverfügbarkeit im Karstkörper müsste es über die LIA hinweg jedoch auch zu reduzierten Tropfraten gekommen sein, weshalb sich ^{18}O - und vor allem ^{13}C -Isotope infolge einer länger anhaltenden Rayleigh-Fraktionierung noch zusätzlich im Calcitmaterial anreichern konnten, und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte damit zusätzlich schwerer wurden (siehe Abbildung 2.10) (vgl. z.B. MÜHLINGHAUS ET AL., 2009; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; DEININGER ET AL., 2012). Weiterhin hätte aufgrund der langsameren Tropfrate CO_2 an der Höhlendecke und am Stalaktiten länger entgasen können, wodurch bereits das $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis des Tropfwassers eine Zunahme hin zu positiveren Werten erfahren haben könnte. Genauso könnten die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Tropfwasser oder auf der Oberfläche von Stal-KTH-2 infolge evaporativer Prozesse zusätzlich in positiver Richtung erhöht worden sein. (vgl. z.B. FRISIA ET AL., 2003; NIGGEMANN ET AL., 2003A; VERHEYDEN ET AL., 2008; BAKER ET AL., 2011) Damit wäre der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werteunterschied zwischen der MCA und LIA zusätzlich verstärkt worden, da alle Prozesse im Zeitraum der MCA bei einer höheren Wasserverfügbarkeit und höheren Tropfraten weniger stark aufgetreten sein müssten. Wie bereits erwähnt müssen diese zusätzliche Modifikationen jedoch nur geringe Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gehabt haben, sodass beide Verhältnisse vor allem die natürlichen Klimasignale widerspiegeln.

Eine mögliche Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Calcitmaterials im Zeitraum der LIA kann auch durch das Auftreten von PCP verursacht worden sein (vgl. z.B. VERHEYDEN ET AL., 2000; MATTEY ET AL., 2008; FOHLMEISTER ET AL., 2012; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2015). Für ein Auftreten von PCP spricht, dass in Abbildung 6.8 im Zeitraum der LIA ($\bar{\phi} = 7,22 \pm 0,78$, Median = 7,17; n = 351) in Stal-KTH-2 ebenfalls erhöhte Mg/Ca-Verhältnisse auftreten. Bei einer geringeren Wasserverfügbarkeit im Aquifer und

verringerten Tropfraten müssten somit sowohl die $\delta^{13}\text{C}$ - als auch die Mg/Ca-Verhältnisse vor allem infolge von PCP-Faktor 1 erhöht worden sein. Hingegen trat PCP im Zeitraum der MCA ($\bar{\varnothing} = 5,42 \pm 0,42$, Median = 5,41; $n = 301$) bei einer erhöhten Wasserverfügbarkeit und höheren Tropfraten nicht oder deutlich reduziert auf, was neben den leichteren $\delta^{13}\text{C}$ - auch in geringeren Mg/Ca-Verhältnissen resultierte (vgl. z.B. MARTÍN-CHIVELET ET AL., 2011; CRUZ ET AL., 2015). Die hohe optische Übereinstimmung beider Werteverläufe zur Zeit der LIA wird durch eine Korrelation von $r_p = 0,86$ ($p < 0,001$, $n = 28$, $r_{sp} = 0,85$) bestätigt. Ein Auftreten von PCP konnte im Rahmen des Monitoring-Programms sowohl anhand von erhöhten Mg/Ca-Verhältnissen im Tropfwasser als auch anhand von schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten frischer Calcit-Präzipitate an TS 1, 2 und 4 in beiden Höhlen zeitgleich zu geringeren Tropfraten festgestellt bzw. vermutet werden (siehe Abschnitt 4.4.3). Zwar wurden im Tropfwasser an TS 3 keine eindeutigen Anzeichen für ein Auftreten von PCP identifiziert, aufgrund des positiven Tests nach SINCLAIR ET AL. (2012) sowie der zahlreich vorhandenen Stalaktiten kann ein Auftreten jedoch auch nicht ganz ausgeschlossen werden. Eine Korrelation zwischen den Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnissen ist in Stal-KTH-2 über den Zeitraum der LIA hingegen nicht festzustellen. Das Höhlenmonitoring hat aber gezeigt, dass PCP sich auf die Sr-Gehalte im Tropfwasser aufgrund des sehr viel größeren K_{SE} ohnehin deutlich weniger stark auswirken müsste. Im Gegensatz dazu würden die ebenfalls über den Zeitraum der LIA ($\bar{\varnothing} = 7,55 \pm 1,00$, Median = 7,46; $n = 349$) und im Vergleich zum Zeitraum der MCA ($\bar{\varnothing} = 6,74 \pm 0,83$, Median = 6,72; $n = 301$) erhöhten Ba-Gehalte in Abbildung 6.8 ein Auftreten von PCP unterstützen (vgl. z.B. CASTEEL & BANNER, 2015). Ein gemeinsames Verhalten der Mg/Ca- und Ba/Ca-Verhältnisse wird dabei durch eine Korrelation von $r_p = 0,27$ ($p < 0,001$, $n = 349$, $r_{sp} = 0,27$) angezeigt.

Die in Abbildung 6.8 über den Zeitraum der LIA ($\bar{\varnothing} = 49,9 \pm 10,6$, Median = 50,1; $n = 346$) und gegenüber dem Zeitraum der MCA ($\bar{\varnothing} = 28,8 \pm 4,47$, Median = 28,2; $n = 297$) erhöhten Na-Gehalte in Stal-KTH-2 mit relativ gleichmäßigem Verlauf deuten außerdem auf eine erhöhte Silikatverwitterungsrate in der Bodenzone zur Zeit der LIA hin. Höhere Silikatverwitterungsraten entwickelten sich möglicherweise dadurch, dass (1) aufgrund der höheren Sommerniederschlagsmenge vergleichsweise mehr Niederschlag über den Sommerzeitraum in die Bodenzone infiltrieren konnte, (2) es wegen der geringeren Winterniederschlagsmenge im Herbst zu einer geringeren Infiltration und Vermischung/Verdünnung dieses Bodenwassers kam und damit (3) die Kontaktzeiten infolge der länger anhaltenden trockeneren Bedingungen in der Bodenzone länger aufrecht erhalten werden konnten. Dass eine verstärkte Verwitterung der Silikate vor allem bei trockeneren (und wärmeren) Klimabedingungen im Projektgebiet auftreten kann, konnte mithilfe der Monitoring-Ergebnisse gezeigt werden (siehe Abschnitt 4.4.3). Für diese Erklärung würde sprechen, dass die Na-Gehalte und die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte positiv mit einem r_p von 0,44 ($p < 0,001$, $n = 346$, $r_{sp} = 0,48$) korrelieren, und damit höhere Silikatverwitterungsraten vor allem bei geringeren Winterniederschlagsmengen und insgesamt

trockeneren Bedingungen auftreten müssen. Darüber hinaus bestehen Zusammenhänge zwischen den Na- und den Mg-, Sr- und Ba-Gehalten von $r_p = 0,48$ ($p < 0,001$, $n = 346$, $r_{sp} = 0,50$), $r_p = 0,29$ ($p < 0,001$, $n = 344$, $r_{sp} = 0,38$) und $r_p = 0,43$ ($p < 0,001$, $n = 349$, $r_{sp} = 0,41$), die ebenfalls eine Freisetzung dieser Ionen in der Bodenzone durch eine erhöhte Silikatverwitterung anzeigen (vgl. z.B. RIECHELMANN ET AL., 2020).

Der deutliche Anstieg der P-Konzentration ab der MCA ($\bar{\varnothing} = 222 \pm 16,7$ ppm, Median = 222 ppm; $n = 301$) über den Übergangszeitraum hinweg bis zum Beginn der LIA und die über den Zeitraum der LIA ($\bar{\varnothing} = 284 \pm 27,5$ ppm, Median = 284 ppm; $n = 351$) vergleichsweise deutlich erhöhten P-Konzentrationen in Stal-KTH-2 könnten ebenfalls mit einer abnehmenden Vegetationsdichte und den damit verbundenen Prozessen in Verbindung gebracht werden. Demnach muss infolge der zunehmend schlechteren Wachstumsbedingungen die Vegetationsdichte nach und nach zurückgegangen und das in den Pflanzen gespeicherte P infolge von Zersetzungsprozessen freigesetzt und in gelöster Form zum Tropfstein transportiert worden sein (vgl. z.B. BORSATO ET AL., 2007; BALDINI ET AL., 2012). Der Zusammenhang zwischen einer abnehmenden Vegetationsdichte und einer erhöhten Freisetzung und Mobilisierung von P wird durch eine Korrelation von $r_p = 0,68$ ($p < 0,001$, $n = 28$, $r_{sp} = 0,67$) zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und den P-Gehalten bestätigt, sodass auch in Stal-KTH-2 die P-Konzentration vor allem als Paläotemperatur-Proxy verwendet werden kann (vgl. z.B. TREBLE ET AL., 2003). Dass durch den Rückgang und die Zersetzung der Vegetation gleichzeitig auch eine verstärkte Bildung von Kolloiden und/oder organo-metallischen Komplexen auftrat, könnte durch die ebenfalls über den Zeitraum der LIA ($\bar{\varnothing} = 4,41 \pm 1,36$ ppm, Median = 4,44 ppm; $n = 351$) erhöhten Al-Konzentrationen im Vergleich zum Zeitraum der MCA ($\bar{\varnothing} = 1,88 \pm 0,25$ ppm, Median = 1,85 ppm; $n = 301$) in Stal-KTH-2 angedeutet werden. Demnach wurde Al bevorzugt in Form von Kolloiden und/oder organo-metallischen Komplexen zum Tropfstein transportiert, wobei gleichzeitig auch ein kolloidaler Transport von P stattfinden konnte. Dieses ähnliche Transportverhalten der beiden SE und die damit verbundenen ähnlichen Konzentrationsverläufe in Stal-KTH-2 über den Zeitraum der LIA können zusätzlich mit einer Korrelation von $r_p = 0,48$ ($p < 0,001$, $n = 351$, $r_{sp} = 0,49$) unterstrichen werden.

Erhöhte P- und Al-Gehalte im Tropfwasser durch den gleichzeitigen kolloidalen Transport der SE infolge eines Rückgangs und eines erhöhten Abbaus der Vegetation am Übergang Sommer/Herbst wurden bereits im Rahmen des Höhlenmonitorings festgestellt. Die Tatsache, dass erhöhte Al- und P-Gehalte im Tropfwasser im Winterzeitraum auch zeitgleich zu geringeren Infiltrationshöhen und Tropfraten auftraten und auch während der LIA geringere Infiltrationshöhen und Tropfraten vermutet werden, bestätigt auch hier die Aussage von BALDINI ET AL. (2012), dass ein erhöhter kolloidaler Transport der SE der Gruppe 2 weniger von erhöhten Infiltrationshöhen und/oder Tropfraten, sondern vor allem von der Produktion und dem Vorhandensein von Kolloiden als Transportmedium abhängig ist. Zwar zeigen auch die Fe- ($\bar{\varnothing} = 105 \pm 19,7$ ppm, Median = 102 ppm; $n = 350$) und Zn-Gehalte ($\bar{\varnothing} = 5,09 \pm 2,13$ ppm,

Median = 4,54 ppm; n = 349) über den Zeitraum der LIA höhere und während der MCA geringere (Fe: $\bar{x} = 90,3 \pm 9,52$ ppm, Median = 89,1 ppm; n = 301; Zn: $\bar{x} = 3,13 \pm 1,11$ ppm, Median = 2,89 ppm; n = 300) Werte an, was den ebenfalls im Rahmen des Höhlenmonitorings festgestellten bevorzugten kolloidalen Transport dieser SE zeitgleich zu P und Al anzeigen würde, jedoch wird diese Vermutung nicht durch erhöhte Korrelationen bestätigt.

Zusätzlich zu dem $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlauf kann der Zeitraum der LIA damit auch mithilfe weiterer Klimaproxies eindeutig in Stal-KTH-2 identifiziert und gegenüber dem Zeitraum der MCA zuverlässig abgegrenzt werden. Dabei sind vor allem die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und die erhöhten P-Gehalte aufgrund einer abnehmenden Vegetationsdichte bzw. einer verringerten mikrobiellen Aktivität und die erhöhten Mg/Ca-Verhältnisse infolge erhöhter PCP- und Silikatverwitterungsraten als besonders aussagekräftige Klimaproxies zu bewerten.

6.4.2 Abgleich der im Tropfstein gespeicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse mit weiteren Speläo- und Klimadaten in/von Europa – Stal-KTH-2 als überregionales Klima-Archiv

Schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Speläodaten zur Zeit der LIA konnten beispielsweise auch von NIGGEMANN ET AL. (2003A) (Atta Höhle, Westdeutschland), MANGINI ET AL. (2005) (Spannagel Höhle, Österreich), SUNDQVIST ET AL. (2009) (Korallgrottan Höhle, Schweden), VOLLWEILER ET AL. (2006) (Spannagel Höhle), BOCH ET AL. (2009) (Katerloch Höhle, Österreich), BAKER ET AL. (2011) (Uamh an Tartair Höhle, Schottland), FOHLMEISTER ET AL. (2012) (Bunker Höhle, Westdeutschland) und VAN RAMPENBERGH ET AL. (2015) (Hansur-Lesse Höhle, Belgien) festgestellt werden. Die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse wurden dabei ebenfalls vor allem mit einem geringeren Einfluss des leichteren Winterniederschlagsignals auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers infolge einer geringeren Winterinfiltrationshöhe bei kalten und trockenen Winterverhältnissen zur Zeit der LIA in Verbindung gebracht. Lediglich NIGGEMANN ET AL. (2003A) begründeten die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (noch) mit dem Auftreten erhöhter Evaporationsprozesse in der Höhle, ausgelöst durch geringere rel. Feuchtigkeiten infolge von trockeneren Winterverhältnissen. Damit reiht sich Stal-KTH-2 in eine lange Reihe von europäischen Speläothemen ein, in denen ein überregional identisches $\delta^{18}\text{O}$ -Klimasignal gespeichert wurde. Hingegen wurden von MCDERMOTT ET AL. (2001) (Crag Höhle, Irland), NIGGEMANN ET AL. (2003B) (B7-Höhle, Westdeutschland) oder WURTH ET AL. (2004) (Hölloch, Süddeutschland) leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Speläodaten im Zeitraum der LIA nachgewiesen, welche vor allem mit der Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagswerte begründet wurden.

Neben einem variierenden NAO-Index wird das Auftreten der wärmeren (kälteren) klimatischen Verhältnisse und der wärmeren und feuchteren (kälteren und trockeneren) Winterverhältnisse zur Zeit der MCA (LIA) (zusätzlich) auch auf eine variierende Sonnenstrahlung mit höheren (geringeren) Werten zur Zeit der MCA (LIA) und für die LIA zusätzlich auf eine erhöhte Anzahl an Vulkanausbrüchen

zurückgeführt (BRÁZDIL, 1994; LUTERBACHER ET AL., 2004; MANN ET AL., 2009; WANNER ET AL., 2014). Um den $\delta^{18}\text{O}$ -Datensatz von Stal-KTH-2 in den speläologischen und klimatischen Kontext einzubinden und um einen Einfluss der Klimafaktoren auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu untersuchen, sind in Abbildung 6.9 die $\delta^{18}\text{O}$ -Daten von MANGINI ET AL. (2005) (SPA-12; 1000-1935 n. Chr.) und BAKER ET AL. (2011) (SU-96-7; 1004-1961 n. Chr.), die von LUTERBACHER ET AL. (2004) rekonstruierten Wintertemperaturen (DJF; 1500-2004 n. Chr.), die von TROUET ET AL. (2009) rekonstruierte NAO-Index (NAO_{ms} ; 1049-1995 n. Chr.) sowie die/der von PHIPPS ET AL. (2013) rekonstruierte Sonneneinstrahlung und vulkanische Strahlungsantrieb (1000-2000 n. Chr.) zusammen mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von Stal-KTH-2 dargestellt.

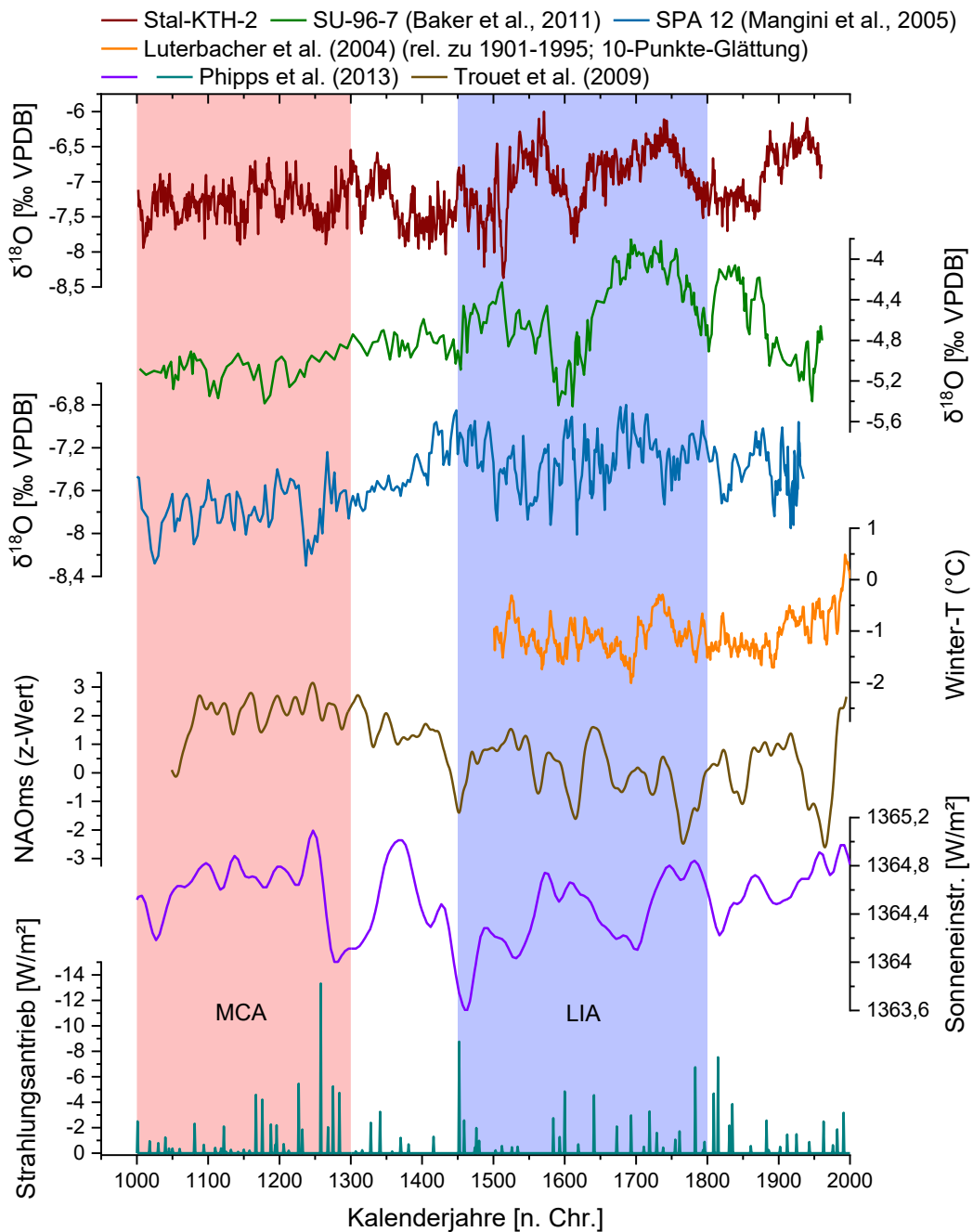


Abbildung 6.9: Abgleich der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 mit weiteren $\delta^{18}\text{O}$ -Speläo- und Klimadaten. Daten heruntergeladen von: www.ncdc.noaa.gov (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Die Speläodaten von BAKER ET AL. (2011) (SU-96-7) und MANGINI ET AL. (2005) (SPA 12) in Abbildung 6.9 zeigen zusätzlich zu den schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen während der LIA auch leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zur Zeit der MCA an, was das ähnliche Verhalten der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte über längere Zeiträume in allen drei Speläothemen zusätzlich bestätigt. Vor allem die $\delta^{18}\text{O}$ -Verläufe von Stal-KTH-2 und SU-96-7 stimmen während der LIA besonders gut überein, sodass der Zeitraum nahezu deckungsgleich so auch auf den $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlauf von SU-96-7 übertragen werden könnte und der in Abschnitt 6.4.1 festgelegte zeitliche Rahmen der LIA damit durch ein zweites unabhängiges Klimaarchiv bestätigt wird. Im Gegensatz dazu passen die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in SPA 12 im Zeitraum der LIA sowohl von der zeitlichen Entwicklung als auch von dem Werteverlauf her weniger gut mit den beiden anderen Verläufen zusammen. Dies zeigt, dass in allen drei Speläothemen mithilfe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufe zwar insgesamt zwischen längeren Zeiträumen wie der MCA und LIA differenziert werden kann, kurzzeitige $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen aufgrund von zusätzlich agierenden regionen-, höhlen- und tropfstellenspezifischen Einflussfaktoren hingegen stärker variieren. Die hohe Übereinstimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten in Stal-KTH-2 und SU-96-7 im Zeitraum der LIA deutet daher darauf hin, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in beiden Tropfsteinen durch sehr ähnliche Prozesse gesteuert wurden, was durch die Schlussfolgerungen von BAKER ET AL. (2011) bestätigt wird: Da für das Gebiet um die Uamh an Tartair Höhle ebenfalls eine Abhängigkeit der Winterniederschlagsmenge von dem NAO-Index festgestellt werden konnte und auch die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stalagmit SU-96-7 im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser ausgefallen sind, gehen (auch) BAKER ET AL. (2011) davon aus, dass der $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlauf in Stalagmit SU-96-7 vor allem eine Kombination aus variierenden Winterinfiltrationshöhen und variierenden Temperaturen anzeigt.

DEININGER ET AL. (2017) untersuchten die $\delta^{18}\text{O}$ -Signalverläufe von 11 holozänen europäischen Speläothemen und bezogen bei ihrer Analyse unter anderem auch die Speläodaten von MANGINI ET AL. (2005), SUNDQVIST ET AL. (2009), BAKER ET AL. (2011) und FOHLMEISTER ET AL. (2012) mit ein. Im Rahmen ihrer Untersuchungen konnten DEININGER ET AL. (2017) bei einem Großteil der Speläotheme einen ähnlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlauf über die letzten rund 4.500 Jahre identifizieren und begründeten diesen ebenfalls vor allem mit einem variierenden NAO-Index und einer variierenden Winterniederschlagsmenge: Mit NAO⁺-Bedingungen, mehr Winterniederschlag und leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen zur Zeit der MCA und NAO⁻-Bedingungen, weniger Winterniederschlag und schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zur Zeit der LIA (DEININGER ET AL., 2017). Für die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stalagmit SPA 12 vermuteten DEININGER ET AL. (2017) genau wie bereits MANGINI ET AL. (2005) zuvor neben einem stärkeren/schwächeren Einfluss des Winterniederschlags zusätzlich dazu eine besonders starke Temperaturabhängigkeit. Demnach wäre es möglich, dass die Variationen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 und SU-96-7 vor allem aus einer variierenden Winterinfiltrationshöhe und (untergeordnet) aus einer variierenden Höhlentemperatur resultierten, während die Variationen der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in SPA-12 vor

allem eine variierende Höhlentemperatur und (untergeordnet) eine variierende Winterinfiltrationshöhe widerspiegeln. Dies würde auch erklären, warum alle drei Speläotheme zwar insgesamt leichtere und schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zur Zeit der MCA und LIA aufweisen, die genaueren Signalverläufe im Zeitraum der LIA aufgrund der Dominanz des jeweils anderen Einflussfaktors aber stärker voneinander abweichen. Eine stärkere (negative) Beeinflussung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stalagmit SPA 12 durch die Temperatur ist auch daran zu erkennen, dass der Werteverlauf in Abbildung 6.9 vergleichsweise gut mit dem Verlauf der von LUTERBACHER ET AL. (2004) rekonstruierten Wintertemperatur übereinstimmt, während die $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverläufe von Stal-KTH-2 und SU-96-7 stärker davon abweichen. Während also in SPA 12 infolge des temperaturabhängigen Fraktionierungsprozesses über die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ein direktes Temperatursignal gespeichert und dadurch mithilfe des $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlaufs eine absolute Temperaturrekonstruktion durchgeführt werden konnte (MANGINI ET AL., 2005), wurde in Stal-KTH-2 und SU-96-7 infolge des Zusammenhangs einer geringeren Winterniederschlagsmenge bei geringeren Wintertemperaturen über die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vor allem ein indirektes ungenaueres Temperatursignal gespeichert.

Ein geringerer NAO-Index als möglicher Auslöser für die kälteren Wintertemperaturen kann in Abbildung 6.9 vereinzelt zeitgleich zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Stal-KTH-2 beobachtet werden. Eine Übereinstimmung zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und den (ebenfalls jährlich aufgelösten) NAO-Index-Werten über den gesamten Beobachtungszeitraum wird dabei auch über eine negative Korrelation von $r_p = -0,27$ ($p < 0,001$, $n = 947$, $r_{sp} = -0,29$) angezeigt. Diese bestätigt die Aussage, dass die $\delta^{18}\text{O}$ -Variationen in Stal-KTH-2 in Verbindung mit einem variierenden NAO-Index bzw. den dadurch verursachten klimatischen Variationen stehen müssen. Hingegen treten über den Zeitraum der LIA keine erhöhten Korrelationen auf, da hier zeitgleich zu positiveren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten auch geringere Sonneneinstrahlungswerte und/oder verstärkte negative Strahlungsantriebswerte beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass der beobachtete negative Zusammenhang zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und NAO-Index-Werten vor allem ein ähnliches Verhalten über längere Zeiträume widerspiegelt und damit beispielsweise der Werteunterschied zwischen der MCA und LIA erklärt werden kann. Für den Zeitraum der LIA ist dagegen davon auszugehen, dass zusätzlich zu einem negativen NAO-Index vor allem auch geringere Sonneneinstrahlungswerte und eine vermehrte Anzahl an Vulkanausbrüchen für die kälteren klimatischen Verhältnisse und kälteren und trockeneren Winterzeiträume verantwortlich waren und dadurch das $\delta^{18}\text{O}$ -Signal in Stal-KTH-2 eine Kombination dieser drei Einflussgrößen darstellt.

6.4.3 Gegenüberstellung der geochemischen und historischen Informationen als finaler Schritt des CheckExtrema-Projekts zur Identifikation von Hochwasser-Ereignissen

In Abbildung 6.10 werden die geochemischen Informationen in Stal-KTH-2 in Form der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse und die historischen Informationen in Form der Hochwasser-Chronologie im Zeitraum

1300-2000 n. Chr. gegenübergestellt und miteinander verglichen. Zwar wurde die Verlässlichkeit der Überflutungs-Chronologie in Abschnitt 6.3.2 stark angezweifelt, da diese jedoch die einzige kontinuierliche Aufzeichnung darstellt und damit das Auftreten von Überflutungseignissen vor allem über größere Zeiträume hinweg untersucht werden kann, wird sie nachfolgend dennoch miteinbezogen. Zusätzlich dazu sind auch hier die Verläufe des NAO-Indexes, der Sonneneinstrahlung und des negativen Strahlungsantriebs berücksichtigt.

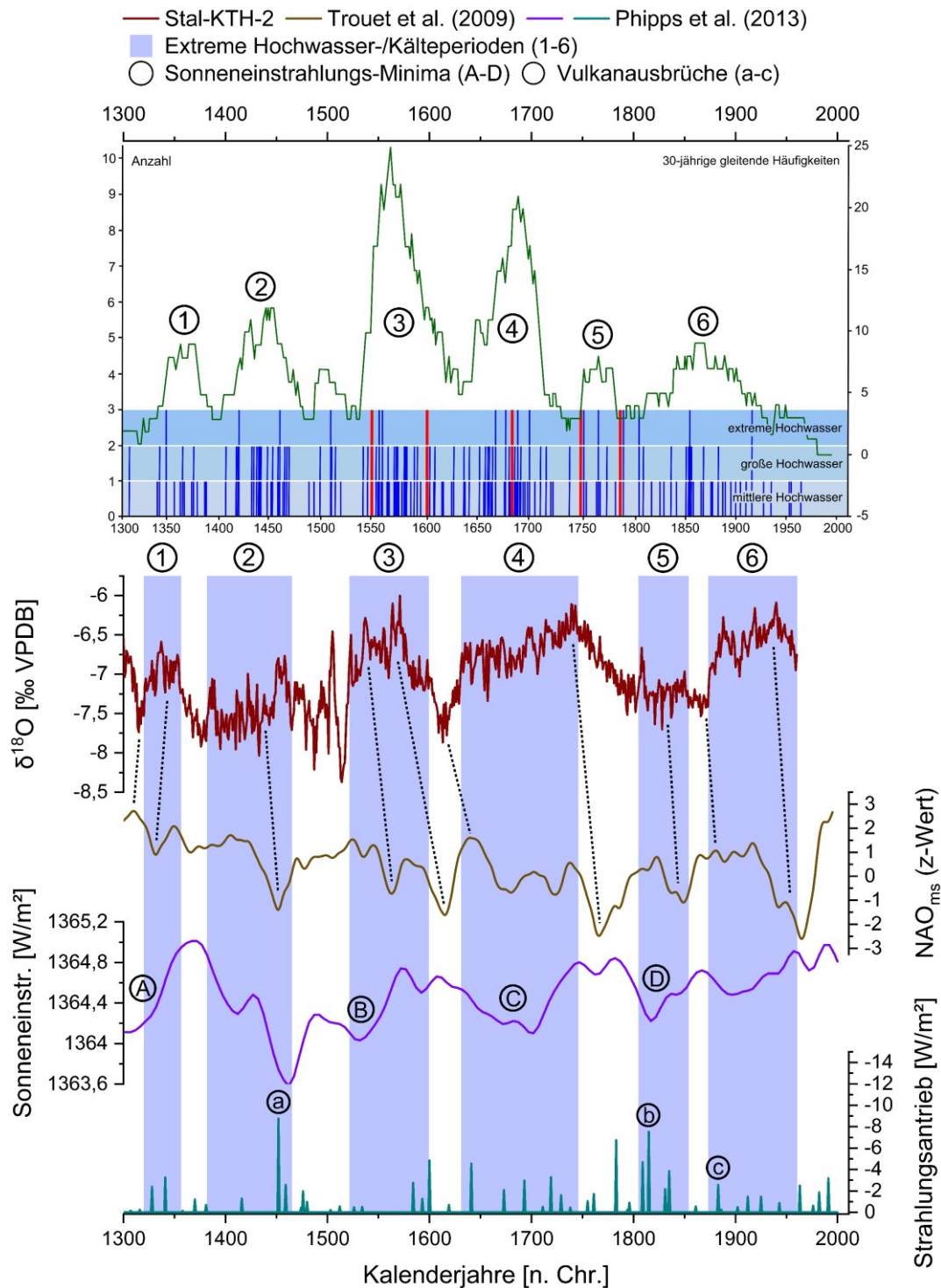


Abbildung 6.10: Gegenüberstellung der historischen (Hochwasser-Chronologie) und geochemischen (Stal-KTH-2) Informationen im Zeitraum 1300-2000 n. Chr. und der Vergleich mit weiteren Klimadaten (Abbildung erstellt mit Origin Pro).

Über den Verlauf der 30-jährigen gleitenden Häufigkeiten können in der Hochwasser-Chronologie in Abbildung 6.10 im Zeitraum 1300-2000 n. Chr. sechs extreme Hochwasser-/Kälteperioden (1-6) identifiziert werden, in denen vermehrt mittlere, große und extreme Hochwässer aufgetreten und dadurch die 30-jährigen Häufigkeiten jeweils unterschiedlich stark angestiegen sind. Die Zeiträume der sechs Hochwasser-/Kälteperioden wurden bei Zeitspannen zwischen 40 und 80 Jahren auf ca. (1) 1350-1390 n. Chr., (2) 1415-1480 n. Chr., (3) 1540-1620 n. Chr., (4) 1645-1715 n. Chr., (5) 1750-1780 n. Chr. und (6) 1840-1910 n. Chr. festgelegt. Die fünf von den Historikern genauer untersuchten Überflutungsereignisse der Jahre 1551, 1595, 1682, 1746 und 1784 n. Chr. (mit roten Balken in der Hochwasser-Chronologie in Abbildung 6.10 markiert) wurden größtenteils ebenfalls in Form von extremen Hochwasserereignissen in der Hochwasser-Chronologie dokumentiert. Die aus der Chronologie herausgelesenen Zeitpunkte weichen jedoch teilweise leicht (ca. 1-2) bis stärker (ca. 5 Jahre) von den richtigen Zeitpunkten ab.

Diese mithilfe der historischen Informationen identifizierten extremen Hochwasser-/Kälteperioden können in Abbildung 6.10 unter Berücksichtigung der Datierungsgenauigkeit in diesem Bereich von ± 53 -55 Jahren (siehe Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3 in Abschnitt 5.3.1) so auch im Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von Stal-KTH-2 anhand von schwereren Werten identifiziert werden: Anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten werden die Zeiträume der Hochwasser-/Kälteperioden bei Längen zwischen 35 und 115 Jahren auf ca. (1) 1320-1355 n. Chr., (2) 1380-1465 n. Chr., (3) 1520-1600 n. Chr., (4) 1630-1745 n. Chr., (5) 1805-1855 n. Chr. und (6) 1875-1960 n. Chr. festgelegt. In Tabelle 6.4 sind die Zeiträume der sechs Hochwasser-/Kälteperioden, wie sie jeweils mithilfe der historischen und geochemischen Informationen festgelegt wurden, nochmals zusammengefasst:

Tabelle 6.4: Zeiträume der anhand der historischen und geochemischen Informationen identifizierten sechs Hochwasserperioden.

Periode	Hochwasser-Chronologie		$\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2	
	Zeitraum [n. Chr.]	Dauer [Jahre]	Zeitraum [n. Chr.]	Dauer [Jahre]
1	1350-1390	40	1320-1355	35
2	1415-1480	65	1380-1465	85
3	1540-1620	80	1520-1600	80
4	1645-1715	70	1630-1745	115
5	1750-1780	30	1805-1855	50
6	1840-1910	50	1875-1960	85

Die sechs identifizierten Hochwasser-/Kälteperioden repräsentieren demnach sechs Zeiträume, in denen aufgrund kälterer klimatischer Verhältnisse bzw. eines außergewöhnlich kalten und trockenen Winterklimas die Pegnitz besonders stark und über längere Zeit zufrieren und infolge der größeren Eismassen und dickeren Eisblöcke der Prozess des Eisstaus besonders stark auftreten konnte, was sowohl in einer höheren Anzahl an Überschwemmungsereignissen als auch in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -

Verhältnissen in Stal-KTH-2 resultierte. Gleichzeitig dazu wurde der Winterniederschlag wegen der geringeren Temperaturen vermehrt und über einen längeren Zeitraum als Schnee gespeichert, sodass dieser im Frühling/Sommer in Form eines erhöhten Schmelzwasservorkommens konzentrierter abfließen konnte und die Hochwassersituation dadurch noch zusätzlich verschärft wurde. Zwischen den jeweiligen Hochwasser-/Kälteperioden müssen hingegen wärmere klimatische Verhältnisse bzw. wärmere und feuchtere Winterverhältnisse aufgetreten sein, sodass vor allem der Prozess des Eisstaus als Hauptverursacher der Überschwemmungen weniger stark stattfinden konnte, damit Hochwasserereignisse weniger häufig auftraten und gleichzeitig dazu leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 aufgezeichnet wurden.

Die Tatsache, dass die meisten Hochwasser-/Kälteperioden in Abbildung 6.10 innerhalb bzw. in der Nähe des Zeitraums der LIA zwischen 1450 und 1800 n. Chr. beobachtet werden, zeigt, dass vor allem zu dieser Zeit besonders kalte klimatische Bedingungen mit außergewöhnlich kalten und trockenen Wintern in Europa aufgetreten sein müssen. Die hohe Übereinstimmung zwischen den historischen und geochemischen Signalen ist in diesem Zeitraum zusätzlich daran zu erkennen, dass die Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 in beiden Datenreihen am deutlichsten ausfallen und in diesen beiden Zeiträumen somit die meisten Hochwasserereignisse gleichzeitig zu den schwersten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten beobachtet werden. Da im Gegensatz dazu der Werteverlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse und der 30-jährigen gleitenden Häufigkeiten für die jeweils anderen vier Hochwasserperioden weniger gut übereinstimmen, müssten vor allem zur Zeit der Hochwasser-Kälteperioden 3 und 4 extreme Zeiträume mit vergleichsweise besonders kalten klimatischen Verhältnissen und außergewöhnlich kalten und trockenen Winterverhältnissen aufgetreten sein und diese sowohl in besonders schweren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Stal-KTH-2 als auch in einem besonders häufigen Auftreten von Hochwasserereignissen resultiert haben. Genau wie mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen kann damit auch mithilfe der Informationen der Hochwasser-Chronologie die Hauptzeit der LIA über das Auftreten der Hochwasser-Kälteperioden 3 und 4 noch genauer definiert und der Beginn der Hauptzeit ebenfalls auf ca. 1525 n. Chr. und das Ende etwas früher auf ca. 1750 n. Chr. festgelegt werden. Alle bzw. der Großteil der fünf von den Historikern genauer untersuchten Hochwasserereignisse fand somit zur Hauptzeit der LIA und damit zeitgleich zu besonders kalten (und trockenen) (Winter-)verhältnissen statt.

Die sechs identifizierten Hochwasser-/Kälteperioden in Abbildung 6.10 im Zeitraum 1300-2000 n. Chr. in Stal-KTH-2 und der Hochwasser-Chronologie dürften sich wie bereits in Abschnitt 6.4.2 vermutet vor allem über die LIA hinweg aus einer Kombination aus einem geringeren NAO-Index, einer geringeren Sonneneinstrahlung und einem hohen negativen Strahlungsantrieb infolge vermehrter Vulkanausbrüche entwickelt haben, was nachfolgend genauer für jede Hochwasser-/Kälteperiode beschrieben wird. Dabei ist zu beachten, dass der NAO-Index und die Sonneneinstrahlung bereichsweise einen ähnlichen Verlauf aufweisen (vgl. z.B. FRISIA ET AL., 2003), da man davon ausgeht,

dass eine erhöhte (verringerte) Sonneneinstrahlung eine Verstärkung der positiven (negativen) NAO-Bedingungen zur Folge hat(te) (vgl. z.B. LUTERBACHER ET AL., 2004).

Die Hochwasser-/Kälteperiode 1, welche anhand von schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen und einer größeren Anzahl an Hochwasserereignissen in beiden Archiven fast über einen identischen Zeitraum, jedoch etwas früher in Stal-KTH-2 registriert wird (siehe Tabelle 6.4), fällt mit einem Zeitraum eines etwas geringeren NAO-Indexes zusammen, was auf kältere und trockenere Winterverhältnisse hindeutet, wobei kurz zuvor infolge eines höheren NAO-Index und wärmeren und feuchteren Klimabedingungen leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und weniger Hochwasserereignisse beobachtet werden. Weiterhin tritt Anfang des 14. Jh. nahezu zeitgleich zu Hochwasser-/Kälteperiode 1 bzw. kurz zuvor das Wolf-Minimum (A) als Periode mit stark verringerter Sonneneinstrahlung auf, was einen markanten Temperaturrückgang zur Folge hatte (vgl. z.B. GLASER, 2013B; WANNER ET AL., 2014) und damit ebenfalls mit dieser Periode in Zusammenhang stehen muss.

Hochwasser-/Kälteperiode 2 fällt in beiden Archivtypen ebenfalls mit einem markanten NAO⁻-Zeitraum und einer nahezu zeitgleich auftretenden stark verringerten Sonneneinstrahlung zusammen. Zusätzlich dazu kann gegen Ende dieser zweiten Hochwasser-/Kälteperiode im Jahr 1452 n. Chr. ein stark erhöhter negativer Strahlungsantriebswert (a) beobachtet werden, der mit dem Ausbruch des Vulkans Kuwae in Indonesien im Jahr 1452/1353 (vgl. z.B. SCHWEINGRUBER, 2002; GLASER, 2013B; FRASCH, 2018) in Verbindung steht. Durch die Freisetzung erhöhter Mengen an Schwefeldioxid und die vermehrte Bildung von Sulfataerosolen kommt es infolge starker Vulkanausbrüche häufig zu einer verstärkten Streuung und Adsorption der Sonneneinstrahlung in der Stratosphäre und damit zu einer mehrjährigen und im Mittel 1-3 Jahre andauernden Abkühlung des Klimas (vgl. z.B. CROWLEY, 2000; GROTZINGER ET AL., 2008; GLASER, 2013B; AUCHMANN ET AL., 2015). Da der Ausbruch des Kuwae auch mit einer anschließenden Kälteperiode in Europa in Verbindung gebracht wurde (vgl. z.B. GLASER, 2013B; FRASCH, 2018), könnte der stärkere Peak in den $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 und in den 30-jährigen Häufigkeiten in der Hochwasser-Chronologie gegen Ende dieser zweiten Hochwasser-/Kälteperiode und kurz nach 1450 n. Chr. mit diesem Ereignis in Verbindung stehen. Demnach müsste hier vor allem die geringere Höhlentemperatur und die (negative) temperaturabhängige Fraktionierung zwischen dem Tropfwasser und Calcit ausschlaggebend für die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 gewesen und aufgrund der geringeren Temperaturen gleichzeitig vermehrt Hochwasserereignisse aufgetreten sein. Während also Hochwasser-/Kälteperiode 2 in Stal-KTH-2 vergleichsweise etwas früher registriert wird und insgesamt länger anhält (siehe Tabelle 6.4), tritt dieser auffällige Peak kurz nach 1450 n. Chr. in beiden Archivtypen nahezu zeitgleich auf.

Die besonders kalten (und trockensten) klimatischen (Winter-)verhältnisse und die dadurch besonders deutlich ausgeprägten Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 in den historischen und geochemischen

Signalverläufen können ebenfalls mit einem jeweils vergleichsweise stark negativen NAO-Index in Verbindung gebracht werden. Ebenso werden in diesen beiden Zeiträumen im 16. Jahrhundert und gegen Ende des 17. Jahrhunderts mit dem Spörer- (B) und dem Maunder-Minimum (C) wiederum zwei Perioden mit stark verringerter Sonneneinstrahlung registriert (vgl. z.B. LUTERBACHER ET AL., 2004; DOBROVOLNÝ ET AL., 2010; GLASER, 2013B; WANNER ET AL., 2014). Geringere Wintertemperaturen zur Zeit der dritten Hochwasser-/Kälteperiode, welche in Stal-KTH-2 etwas früher und in beiden Archivtypen über eine identische Zeitspanne registriert wird (siehe Tabelle 6.4), werden zwischen ca. 1560 und 1605 n. Chr. auch von LUTERBACHER ET AL. (2004) für Europa bestätigt. Die Hochwasser-/Kälteperiode 4, welche bei einem Unterschied von nur 15 Jahren in beiden Archiven nahezu zeitgleich, aber insgesamt deutlich länger in Stal-KTH-2 registriert wird (siehe Tabelle 6.4), tritt zeitgleich zu dem Maunder-Minimum (1645-1715 n. Chr.) und damit zeitgleich zur kältesten Periode in Europa während der gesamten LIA auf (LUTERBACHER ET AL., 2004). Für Europa werden die geringsten Wintertemperaturen während der LIA von LUTERBACHER ET AL. (2004) etwa für den Zeitraum 1680 bis 1700 n. Chr. und damit ebenfalls genau zur Zeit der vierten Hochwasser-/Kälteperiode prognostiziert. Nach LUTERBACHER ET AL. (2004) war der Winter im Jahr 1708/1709 n. Chr. der kälteste Winter im Zeitraum seit 1500 n. Chr. Die Warmphase zwischen den Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 im Zeitraum etwa zwischen 1600 und 1645 n. Chr. (siehe Tabelle 6.4) kann im Gegensatz dazu mit einer deutlich ausgeprägten NAO⁺-Situation und mit einem Zeitraum einer deutlich höheren Sonneneinstrahlung in Verbindung gebracht werden. Kurzzeitig wärmere klimatische Verhältnisse und höhere Wintertemperaturen werden etwa zwischen 1625-1650 n. Chr. auch von LUTERBACHER ET AL. (2004) für Europa beschrieben.

Dieser Temperaturverlauf der Hochzeit der LIA mit den beiden kälteren Zeiträumen bzw. den Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 und der kürzeren Warmphase dazwischen konnte dabei nicht nur mithilfe der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, sondern vor allem auch über die Verläufe der $\delta^{13}\text{C}$ - und Mg/Ca-Verhältnisse und P-Konzentration in Stal-KTH-2 zuverlässig nachgewiesen werden: Genau wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse weisen auch die weiteren Klimaproxies im Tropfstein in Abbildung 6.8 zwischen den beiden markanten Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 (erhöhte/schwerere Werten) zeitgleich zu der Warmphase um 1600 n. Chr. geringere/leichtere Werte auf, was nach den Erklärungen in Abschnitt 6.4.1 ebenfalls auf wärmere (und feuchtere) (Winter-)verhältnisse zwischen den beiden Kaltphasen hindeutet. Weiterhin ist der markante Klimaverlauf im Zeitraum zwischen ca. 1525 und 1750 n. Chr. nicht nur in Stal-KTH-2, sondern anhand verschiedener Proxies auch in weiteren europäischen Speläothemen erkennbar: So kann auch mithilfe des Verlaufs der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stalagmit SU-96-7 in Abbildung 6.9 eindeutig zwischen den beiden Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 (schwerere) und der dazwischenliegenden Warmzeit (leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte) um 1600 n. Chr. differenziert werden. VAN RAMPENBERGH ET AL. (2015) konnten schwerere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und eine geringere Wachstumsrate eines Speläothems in vergleichbaren Zeiträumen (ebenfalls) mit den beiden Kaltphasen und leichtere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -

Werte und dickere Wachstumslagen mit dem wärmeren (und feuchteren) Zeitraum dazwischen in Verbindung bringen. Und FRISIA ET AL. (2003) (Grotta di Ernesto, Spanien) fanden heraus, dass dunklere Wachstumslagen in drei Speläothemen im Wachstumszeitraum zwischen ca. 1500-1850 n. Chr. mit einem geringeren und/oder unterbrochenen Wachstum aufgrund von kälteren (und trockeneren) Bedingungen in Verbindung stehen müssen, und eine Wachstumsunterbrechung in einem Tropfstein vor allem zwischen 1650 und 1698 n. Chr. während des Maunder-Minimums aufgetreten sein sollte. Damit konnte vor allem die Hochzeit der LIA mit den Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 aufgrund der außergewöhnlich kalten klimatischen Verhältnisse nochmals genauer in geochemischen (und historischen) Klimaarchiven gespeichert werden.

Während die bisher beschriebenen Hochwasser-/Kälteperioden 1-4 mit Unterschieden zwischen 15 und 35 Jahren demnach alle verhältnismäßig ähnlich in beiden Archiven, aber immer etwas früher in Stal-KTH-2 registriert werden, werden die Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6, für die über den geochemischen Signalverlauf (ebenfalls) eine längere Dauer berechnet wird, mit Unterschieden von 55 und 35 Jahren deutlich früher in der Hochwasser-Chronologie registriert (siehe Tabelle 6.4). Beide Hochwasser-/Kälteperioden treten in Stal-KTH-2 ebenfalls nahezu zeitgleich zu Zeiträumen mit einem geringeren NAO-Index und einer verringerten Sonneneinstrahlung auf, während zwischen den Hochwasser-/Kälteperioden 4 und 5 und 5 und 6 wiederum stärkere NAO⁺-Bedingungen und erhöhte Sonneneinstrahlungswerte beobachtet werden. Die verringerte Sonneneinstrahlung zeitgleich zu Hochwasser-/Kälteperiode 5 fällt mit dem Dalton-Minimum (D) Anfang des 19. Jahrhunderts zusammen, einer weiteren Periode mit stark verringerter Sonneneinstrahlung (vgl. z.B. GLASER, 2013B; WANNER ET AL., 2014).

Weiterhin treten zu Beginn der Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 in den Jahren 1815 und 1883 n. Chr. der zweithöchste negative Strahlungsantriebswert (c) und ein weiterer stärker erhöhter negativer Strahlungsantriebswert auf, die mit den Ausbrüchen des Tambora und des Krakatau in Indonesien in den Jahren 1815 und 1883 n. Chr. in Verbindung stehen (vgl. z.B. CROWLEY, 2000; GROTZINGER ET AL., 2008; GLASER, 2013B; AUCHMANN ET AL., 2015). Zusätzlich dazu ist kurz vor dem Ausbruch des Tambora im Jahr 1809 n. Chr. und damit ebenfalls zu Beginn der fünften Hochwasser-/Kälteperiode ein weiterer stark erhöhter negativer Strahlungsantriebswert (ohne Nummerierung) zu beobachten, der vermutlich durch den Ausbruch eines bislang noch unbekanntes, vermutlich tropischen Vulkans im Jahr 1808/1809 n. Chr. ausgelöst wurde (vgl. z.B. AUCHMANN ET AL., 2015). Vor allem der Tambora-Ausbruch, welcher als heftigster Vulkanausbruch der letzten 500 Jahre gilt und vor allem für das darauffolgende „Jahr ohne Sommer“ verantwortlich gemacht wird, hatte eine Abkühlung des Klimas in Europa zur Folge (vgl. z.B. GROTZINGER ET AL., 2008; GLASER, 2013B; AUCHMANN ET AL., 2015). Aber auch die Ausbrüche des unbekanntes Vulkans und des Krakatau in den Jahren 1808/1809 und 1883 n. Chr. wirkten sich höchstwahrscheinlich negativ auf das Klima in Europa aus (vgl. z.B. AUCHMANN ET AL., 2015). Demnach

könnten die beiden jeweils nahezu zeitgleich dazu auftretenden Peaks in dem $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlauf von Stal-KTH-2 in den Jahren 1808 und 1888 n. Chr. (innerhalb der Datierungsfehlergrenzen) zu Beginn der Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 mit diesen drei Ausbrüchen und mit einer Abkühlung des Klimas in Verbindung stehen.

Geringere Wintertemperaturen im Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 5 werden zwischen 1800 und 1845 n. Chr. auch von LUTERBACHER ET AL. (2004) bestätigt. VAN RAMPENBERGH ET AL. (2015) konnten im Zeitraum zwischen 1810 und 1860 n. Chr. eine Wachstumsunterbrechung in dem von ihnen untersuchten Speläothem identifizieren und dadurch ebenfalls auf trockenere (und kältere) Winterverhältnisse zu dieser Zeit schließen. Und FRISIA ET AL. (2003) begründeten besonders dünne jährliche Wachstumslagen in zwei von drei Speläothemen im Wachstumszeitraum 1798-1840 n. Chr. mit überwiegend kälteren Wintertemperaturen zu dieser Zeit. Im Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 6 werden geringere Wintertemperaturen von LUTERBACHER ET AL. (2004) ganz zu Beginn zwischen 1870 und 1905 n. Chr. und damit zeitgleich zu dem Ausbruch des Krakatau beschrieben. Geringere Wintertemperaturen wurden zwischen 1879 und 1900 n. Chr. auch an der DWD-Station Bamberg aufgezeichnet. Gleichzeitig dazu wurden zwischen 1880 und 1910 n. Chr. geringere Winterniederschlagsmengen an der DWD-Station erfasst. Zwar werden auch im übrigen Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 6 zwischen 1900 und 1960 n. Chr. in den Modellierungen von LUTERBACHER ET AL. (2004) und an der DWD-Station Bamberg bereichsweise geringere Wintertemperaturen und Winterniederschlagsmengen beobachtet, diese dürften aber nicht für die stärker positiven $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse verantwortlich sein, welche vor allem im Zeitraum 1900-1960 genauso schwer und um 1940 n. Chr. sogar kurzzeitig schwerer ausfallen als die schwersten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in der Hochwasser-/Kälteperiode 4.

Während damit die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 auch im Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 5 – genau wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in den Hochwasser-/Kälteperioden 1-4 zuvor – vor allem über kältere (und trockenere) (Winter-)verhältnisse begründet werden können, müssten die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 6 vor allem ab 1900 n. Chr. durch zusätzliche Prozesse in positiver Richtung erhöht worden sein. Zwar gibt es keine Informationen darüber, wie das Kleine Teufelsloch bzw. der Bereich der kleinen Tropfsteinnische vor der Erschließung des Großen Teufelslochs ausgesehen hat, trotzdem kann vermutet werden, dass die zu schweren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse ab ca. 1900 n. Chr. vor allem aus Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen infolge anthropogener Eingriffe in die Bildungsumgebung von Stal-KTH-2 resultierten. Dafür spricht, dass etwa ab 1900 n. Chr. ein anthropogener Eingriff wahrscheinlich ist, da zeitgleich zu der ersten Vermessung des Großen Teufelslochs im Jahr 1901 n. Chr. mit großer Sicherheit auch das Kleine Teufelsloch genauer erkundet, Höhlengänge dabei freigelegt bzw. weiter geöffnet und dadurch im Bereich der Tropfsteinnische die Ventilationsbedingungen möglicherweise verändert wurden. Infolge

der schnelleren CO₂-Entgasung und Calcit-Präzipitation sowie möglicher Evaporationsprozesse hätten damit etwa ab diesem Zeitpunkt Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse zu einer (zusätzlichen) Anreicherung der ¹⁸O-Isotope im Calcitmaterial von Stal-KTH-2 geführt. Weiterhin hätten auch die erste und zweite Erschließungsphase der GTH noch stärkere Ventilationsbedingungen und eine noch stärkere Anreicherung der ¹⁸O-Isotope im Calcitmaterial zur Folge haben können (siehe Abschnitt 3.2.1.2), wobei auf die Folgen der beiden Erkundungsphasen erst im nachfolgenden Abschnitt 6.4.4 näher eingegangen wird. Für ein vermehrtes Auftreten dieser Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozesse spricht auch, dass neben den $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Abbildung 6.8 auch die $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Verhältnisse genau ab dem Jahr 1905 n. Chr. ansteigen und dieser Anstieg aufgrund der stärkeren Anreicherung der ¹³C-Isotope im Calcitmaterial im Vergleich zu den davor aufgetretenen natürlich induzierten $\delta^{13}\text{C}$ -Variationen zusätzlich dazu vergleichsweise stark ausfällt.

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im ursprünglich festgelegten Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 6 müssten demnach zuverlässig nur bis etwa 1900 n. Chr. aufgrund kälterer (und trockener) (Winter-)verhältnisse in positiver Richtung erhöht worden sein und der Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 6 damit neu auf 1875-1900 n. Chr. festgelegt werden. Zwar passt die Länge dieser neu festgelegten Periode besser mit der Länge der anhand der historischen Informationen festgelegten Hochwasser-/Kälteperiode 6 zusammen (siehe Tabelle 6.4). Trotzdem stellt sich die Frage, warum die historischen und geochemischen Informationen und die jeweils festgelegten Zeiträume etwa bis zum Ende der Hochwasser-/Kälteperiode 4 so gut zusammenpassen und übereinstimmen und erst im Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 5 und 6 stärker voneinander abweichen. Größere Datierungenauigkeiten in den $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen von Stal-KTH-2 im Zeitraum zwischen etwa 1750 und 1900 n. Chr. können dabei weitestgehend ausgeschlossen werden, da das ohnehin als verlässlich zu bewertende Altersmodell von Stal-KTH-2 (siehe Abschnitt 5.4.1) durch das Auftreten der vergangenen Vulkanausbrüche und die beschriebene nahezu zeitgleiche Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 vor allem in dieser Zeitspanne zusätzlich bestätigt wird. Weiterhin fallen die anhand der geochemischen Informationen festgelegten Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 – unabhängig von dem zusätzlichen Einfluss der Vulkanausbrüche – wie bereits beschrieben in Abbildung 6.10 überwiegend mit NAO⁻-Situationen, Perioden verringerter Sonneneinstrahlung und nachgewiesenen Zeiträumen kälterer (und trockenerer) (Winter-)verhältnisse zusammen, was ein Auftreten der Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 in den festgelegten Zeiträumen als noch wahrscheinlich erscheinen lässt.

Im Gegensatz dazu fallen die anhand der historischen Informationen festgelegten Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 in Abbildung 6.10 stärker mit NAO⁺-Situationen und Perioden höherer Sonneneinstrahlung zusammen, was ein Auftreten vermehrter Hochwasserereignisse aufgrund von kälteren Winterverhältnissen unwahrscheinlicher macht. Darüber hinaus ist auffällig, dass –

unabhängig von deren Stärke – gerade die Zeiträume der beiden Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4, welche am nächsten zu bzw. vergleichsweise kurz vor dem Verfassungsdatum der Wassergüß-Chronik aufgetreten sind, in beiden Informationstypen am besten übereinstimmen, während auch die Hochwasser-/Kälteperioden 1 und 2 zu Beginn der Hochwasser-Chronologie stärker voneinander abweichen (siehe Tabelle 6.4). Da laut KLUGE & SCHUH (2020) keine eindeutigen Quellen für das Auftreten der Hochwasserereignisse vor dem 16. Jh. und nach dem 17. Jh. genannt werden und die Hochwasser-Chronologie im Hinblick auf die jeweiligen Zeitpunkte der Hochwasserereignisse damit vor dem 16. und nach dem 17. Jh. nur bedingt verlässlich erscheint (siehe Abschnitt 6.3.2), wäre es demnach möglich, dass die Zeitpunkte der Hochwasserereignisse zu Beginn und am Ende der Hochwasser-Chronologie mit stärkeren Fehlern behaftet sind und dadurch auch der Verlauf der 30-jährigen gleitenden Häufigkeit nur mit größeren Unsicherheiten interpretiert werden könnte. Damit wäre vor allem auch die genaue Festlegung der Hochwasser-/Kälteperioden 1-2 und 4-6 nur mit größeren Ungenauigkeiten möglich und damit die Abweichungen zwischen den historischen und geochemischen Informationen zu erklären. Auf die Identifikation und Eingrenzung der einzelnen Hochwasser-/Kälteperioden bezogen würde Stal-KTH-2 im Zeitraum 1300-1900 n. Chr. damit sogar das genauere und verlässlichere Klimaarchiv darstellen.

Ein weiterer Grund für die stärkere Abweichung der Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 gegen Ende der Hochwasser-Chronologie könnte sein, dass in Nürnberg der Hochwasserschutz und die Maßnahmen vor allem gegen das Auftreten des Eisstau-Effektes zunehmend verbessert wurden und damit der Zusammenhang zwischen kälteren Wintertemperaturen und einem vermehrten Auftreten von Hochwasserereignissen infolge des Eisstaus zunehmend entkoppelt wurde (siehe Abschnitt 6.3.2). Während also bis etwa 1750 n. Chr. kältere (und trockenere) (Winter-)verhältnisse sowohl in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 als auch in einem vermehrten Auftreten von Hochwasserereignissen resultierten und dadurch die Hochwasser-/Kälteperioden 1-4 in beiden Archivtypen relativ zeitgleich identifiziert werden konnten, führten kältere (und trockenere) (Winter-)verhältnisse nach der Verabschiedung der Hochwasserverordnung gegen Ende des 18. Jh. vor allem zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2. Hochwässer infolge von Eisstau traten hingegen deutlich weniger auf und wurden vermehrt durch andere Prozesse wie beispielsweise starke Niederschlagsereignisse (GLASER, 2013B) verursacht. Damit wäre auch die Beobachtung zu begründen, dass die Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 in der Hochwasser-Chronologie vermehrt zeitgleich zu wärmeren Zeiträumen aufgetreten sind, da diese nach dem 18. Jh. weniger stark von kalten Verhältnissen abhängig waren. Folglich wären die Verläufe der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 und der 30-jährigen gleitenden Häufigkeiten vor allem mit dem Eintreten der Hochwasserverordnung weitestgehend entkoppelt gewesen, sodass sich auch die beobachteten Zeiträume aufgetretener Hochwasser-/Kälteperioden ab dem 18. Jh. stärker voneinander unterscheiden hätten.

6.4.4 Anthropogene Einflüsse auf die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und Spurenelementkonzentrationen im jüngsten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2

In Abbildung 6.11 sind die $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS- und $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS- sowie Mg/Ca-Verhältnisse zusammen mit den meisten Konzentrationen der SE der Gruppe 2 (Al, Fe, Zn) im jüngsten Wachstumszeitraum von Stal-KTH-2 zwischen 1800 und 2004 n. Chr. dargestellt.

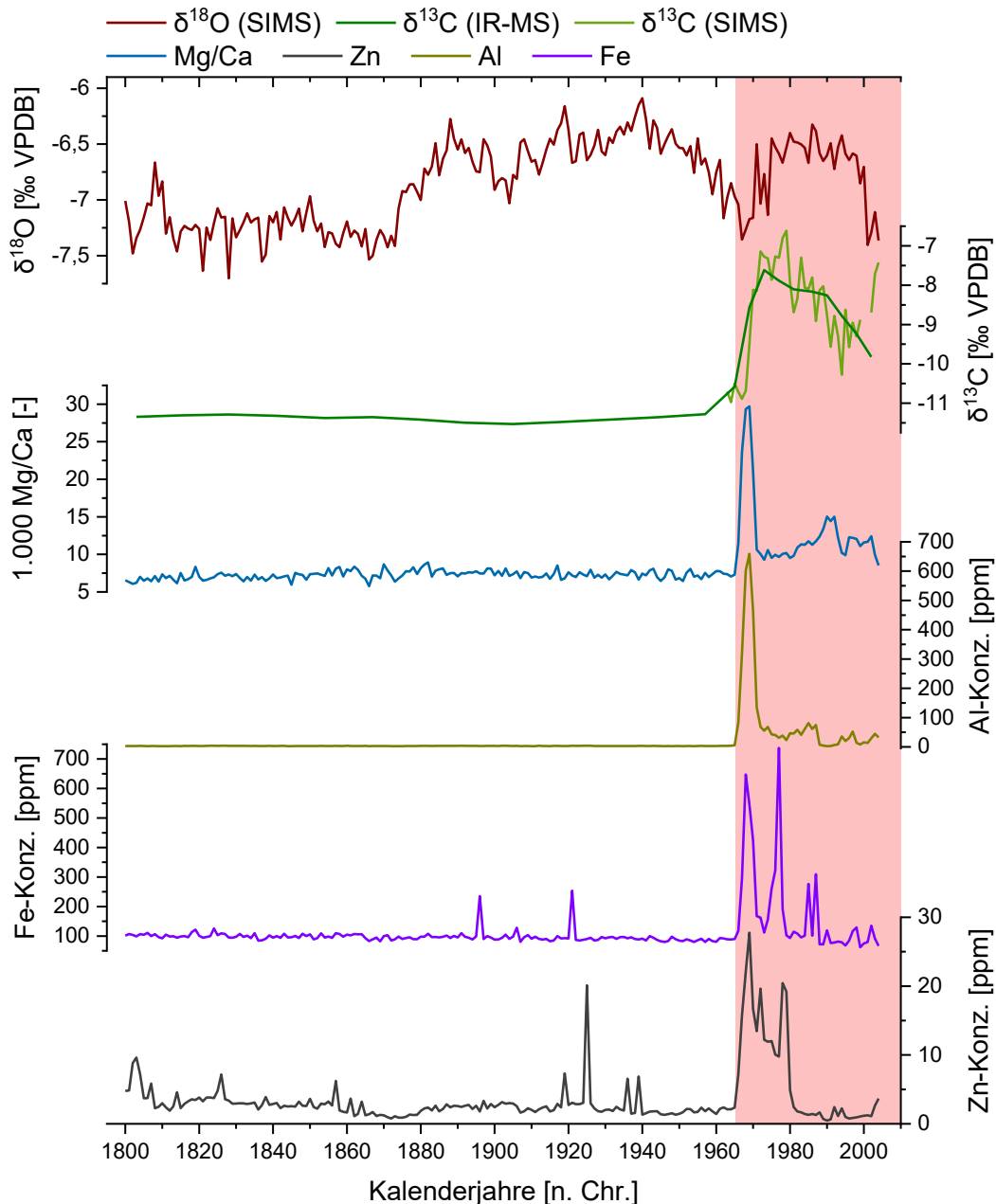


Abbildung 6.11: Jüngster Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 (1800-2004 n. Chr.) mit einer starken Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und SE-Konzentrationen hin zu schwereren/höheren Werten ab ca. 1960 n. Chr. (dargestellt mit Origin Pro).

Während die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse bereits zwischen ca. 1900 und 1960 n. Chr. vermutlich durch veränderte Ventilationsbedingungen im Bildungsbereich von Stal-KTH-2 anthropogen in positiver Richtung erhöht wurden (siehe Abschnitt 6.4.3), zeigt auch der stärkere Anstieg im $\delta^{18}\text{O}$ -Werteverlauf

hin zu positiveren Werten ab etwa 1965 n. Chr. in Abbildung 6.11 (roter Balken) eine mögliche zusätzliche Beeinflussung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse durch Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse an. Berechnet man mithilfe der mittleren Höhlentemperatur der KTH und dem mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Tropfwassers an TS 3 unter Verwendung der Formel nach KIM & O'NEIL (1997) das $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis des Calcitmaterials im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser, dann kann dieser Referenzwert von $-7,73 \text{ ‰}$ VPDB grob zur Einordnung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in diesem jüngsten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 dienen. Im Vergleich mit diesem Referenzwert fällt das $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis für das Jahr 1967 n. Chr. kurz vor dem Werteanstieg um ca. $0,4 \text{ ‰}$ schwerer aus, was das Auftreten leichter Ungleichgewichts- und/oder kinetischer Fraktionierungsprozesse andeutet. Da im Zeitraum ab ca. 1900 n. Chr. aber um $+1,64 \text{ ‰}$ schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte registriert werden, müsste der Einfluss der Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozesse zwischen 1900 und 1967 n. Chr. stärker variiert und zum Ende dieses Zeitraums hin wieder nachgelassen haben. Die im Vergleich zu dem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Jahres 1967 n. Chr. deutlich schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse zwischen 1971 und 2000 n. Chr. mit Unterschieden zum Referenzwert zwischen ca. $+0,8$ - $1,5 \text{ ‰}$ sprechen hingegen wieder für einen abrupten, deutlich stärkeren Einfluss zusätzlicher Ungleichgewichts- und/oder kinetischer Fraktionierungsprozesse über einen längeren Zeitraum.

Der extrem starke Anstieg in den $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Verhältnissen hin zu positiveren Werten im Jahr 1965 n. Chr. zeigt ebenfalls einen starken und abrupten Einfluss zusätzlicher Ungleichgewichts- und/oder kinetischer Fraktionierungsprozesse auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Calcitmaterials von Stal-KTH-2 an, wobei hier durch die leicht schwerer werdenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bereits ab 1957 n. Chr. von einem Auftreten zusätzlicher Prozesse auszugehen ist. Bezieht man hier als groben Referenzwert das mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis aller frischen Calcitpräzipitate aus der KTH im Monitoring-Zeitraum in die Bewertung mit ein ($-11,1 \text{ ‰}$), dann müsste das Calcitmaterial im betrachteten Zeitraum bis 1957 n. Chr. auch trotz der vermuteten zusätzlichen Anreicherung der ^{13}C -Isotope zwischen 1905 und 1957 n. Chr. etwa im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers ausgefallen sein. Hingegen kann bereits bis zum Jahr 1965 n. Chr. bei einer Abweichung zum Referenzwert von rund $+0,5 \text{ ‰}$ eine leichte zusätzliche Anreicherung der ^{13}C -Isotope infolge von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen vermutet werden. Der anschließende Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Verhältnisse zwischen 1965 und 1973 n. Chr. hin zu schwereren Werten fällt dabei mit $+3,6 \text{ ‰}$ etwa sechsmal so hoch aus wie die Variation der natürlich induzierten $\delta^{13}\text{C}$ -Signale im Zeitraum 1008-1957 n. Chr. und ist daher auf jeden Fall auf eine Anreicherung der ^{13}C -Isotope infolge von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen zurückzuführen. Weiterhin müssten auch die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im anschließenden Zeitraum zwischen 1973 und 2002 n. Chr. vor allem durch Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse verursacht worden sein. Dass es sich bei diesem extrem starken Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse in den IR-MS-Daten hin zu positiveren Werten um ein

verlässliches Signal handeln muss, konnte mithilfe des nahezu deckungsgleichen Verlaufs der SIMS- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gezeigt werden.

Diese beiden Anstiege in den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werteverläufen um 1965 n. Chr. hin zu positiveren Werten müssten mit der ersten und zweiten Erschließungsphase und damit mit der künstlichen Öffnung der GTH in Verbindung stehen, im Rahmen derer die Höhlenstruktur der GTH und KTH und damit auch die Ventilationsbedingungen in beiden Höhlen anthropogen stark verändert wurden. Dabei dürfte vor allem die Herstellung des stollenförmigen „Brennesselbaus“, durch den die heutige Form der KTH erst entstanden ist, für die (extrem) starke Zunahme der Isotopenverhältnisse hin zu schwereren Werten entscheidend gewesen sein. Da das Stollensystem hier in Form des in Richtung Süden bzw. Südwesten verlaufenden Ganges zum Riesensaal der GTH direkt neben der Höhlennische angelegt und diese dabei angeschnitten bzw. noch stärker freigelegt wurde, wurden auch die Bildungsbedingungen von Stal-KTH-2 ab diesem Zeitpunkt grundlegend verändert. Während bis ca. 1900 n. Chr. die Tropfsteinnische vermutlich weitestgehend unberührt war und ab ca. 1900 n. Chr. durch kleinere Grabungsarbeiten eine etwas stärkere Ventilation auftreten konnte, konnten ab dem Zeitraum der beiden Erschließungsphasen extrem starke Ventilationsprozesse wirken. In diesem Zeitraum waren die GTH und KTH direkt miteinander verbunden und die Höhleneingänge höchstwahrscheinlich nicht verschlossen, was infolge des Höhenunterschiedes der beiden Eingangsbereiche in starken Ventilationsprozessen resultierte, welche durch die stollenförmige Form der KTH und damit vor allem im Bereich von Stal-KTH-2 noch zusätzlich verstärkt wurden (siehe Abschnitt 3.2.1.2; Abbildung 3.13 bis Abbildung 3.15). Diese Ventilationsprozesse hatten Evaporationsprozesse, eine schnellere und stärkere Entgasung von CO_2 , eine schnellere und stärker auftretende Calcit-Präzipitation und Rayleigh-Fraktionierung und damit starke Ungleichgewichts- und kinetische Fraktionierungsprozesse zur Folge, wobei aufgrund der Pufferwirkung des Tropfwasserreservoirs die Anreicherung der ^{13}C - im Vergleich zu den ^{18}O -Isotopen früher und deutlich stärker auftreten konnte (vgl. z.B. MÜHLINGHAUS ET AL., 2009; SCHOLZ ET AL., 2009; DREYBRODT & SCHOLZ, 2011; DEININGER ET AL., 2012; SCHOLZ & DEININGER, 2019). Eine ähnlich starke Reaktion der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse aufgrund von veränderten Ventilationsbedingungen konnte auch von FOHLMEISTER ET AL. (2012) anhand eines Speläothems aus der Bunkerhöhle gezeigt werden, da hier ein starker Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse von ca. +2 ‰ hin zu positiveren Werten im Wachstumszeitraum der letzten 250 Jahre ebenfalls mit der künstlichen Öffnung der Höhle im Zusammenhang stehen müsste.

Der Zeitpunkt bzw. der Tiefenbereich der starken Zunahme der stabilen Isotopenverhältnisse hin zu schwereren Werten um 1965 n. Chr. bzw. in ca. 0,85 mm DFT fällt wie in Abschnitt 5.4.2 bereits diskutiert genau mit dem räumlichen Beginn der ca. 0,8-0,9 mm mächtigen Wachstumsschicht mit bereichsweise stark porösem Gefüge von Stal-KTH-2 zusammen (siehe Abbildung 3.24 und Abbildung 5.6). Zusätzlich zu der (starken) Beeinflussung der stabilen Isotopenverläufe könnte die künstliche

Öffnung der GTH und die Errichtung der KTH damit auch zu einer Änderung des Gefüges infolge der stark veränderten Bildungsbedingungen geführt haben. Zwar wurden keine Dünnschliffe zur genaueren Charakterisierung der Fabrics angefertigt, trotzdem deutet das kompakte, gleichmäßige Gefüge und das überwiegend farblose, durchsichtige Erscheinungsbild des Tropfsteins bis zu diesem Tiefenbereich auf eine weitestgehend gleichmäßige Calcitpräzipitation und nach den Literaturbeschreibungen in Abschnitt 2.1.5 auf eine Ausbildung eines Säulen-Gefüges hin, während das poröse Gefüge der obersten Schicht sehr viel gestörtere Präzipitationsbedingungen vermuten lässt. Da die Gefügeänderung mit einer gleichzeitigen Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse einhergeht, könnte dies auf die Ausbildung eines dendritischen Gefüges hindeuten, da nach den Angaben von FAIRCHILD ET AL. (2006A) nur in diesem Fall zusätzlich zur Gefügeänderung auch eine Veränderung der stabilen Isotopensignale auftreten müsste (siehe Abschnitt 2.1.5). Da sich das dendritische Gefüge bevorzugt in Eingangsbereichen von Höhlen ausbildet, wären damit zusätzlich auch die vermuteten sehr starken Ventilationsprozesse im Wachstumszeitraum dieser obersten Schicht begründet und bestätigt.

Wie bereits im Rahmen der Gegenüberstellung der IR-MS- mit den SIMS-Isotopenmessungen in Abschnitt 5.4.2 diskutiert, könnte der besonders starke Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ - und der vergleichsweise schwächere Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse hin zu positiveren Werten aber auch aus der besonders großen Ansammlung an Detrituspartikeln des Frankendolomits (siehe Abbildung 5.6) direkt an der Grenze zwischen dem kompakten und porösen Gefüge bzw. ganz zu Beginn der jüngsten porösen Wachstumsschicht und die insgesamt schwereren $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse über die poröse Wachstumsschicht hinweg aus einer vermehrten Anwesenheit dieser Detrituspartikel resultiert sein. Dieser Interpretationsansatz und die Annahme eines vermehrten Einbaus an detritischen Partikeln in die Calcitstruktur könnte durch die teilweise stark erhöhten Mg/Ca-Verhältnisse und Konzentrationen der SE der Gruppe 2 in dieser obersten porösen Schicht in Abbildung 6.11 untermauert werden. Die stark erhöhten Mg/Ca-Verhältnisse, welche genau zeitgleich zu dem starken Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse zwischen 1965 und 1973 n. Chr. auftreten, würden hier vor allem die vermutete große Anzahl an Detrituspartikeln des Frankendolomits zu Beginn der porösen Wachstumsschicht bestätigen. Weiterhin hätte aufgrund der starken Höhlenventilation zu dieser Zeit vor allem auch PCP-Faktor 2 besonders stark auftreten können, welcher ebenfalls zu (zusätzlich) schwereren $\delta^{13}\text{C}$ - und höheren Mg/Ca-Verhältnissen geführt hätte. Im übrigen Zeitraum zwischen 1973 und 2004 n. Chr. wären die Mg/Ca-Verhältnisse dann durch die vermehrte Anzahl an Frankendolomit-Partikeln und das Auftreten von PCP ebenfalls erhöht worden. Die stark erhöhten Konzentrationen von Al, Fe und Zn zwischen 1965 und 1973 n. Chr. und die erhöhten, stärker variierenden SE-Gehalte zwischen 1973 und 2004 n. Chr. lassen zusätzlich zu den Frankendolomit-Partikeln aber auch eine vermehrte Anwesenheit an Sediment- und Bodenpartikeln in der Calcitstruktur in diesem jüngsten Wachstumsbereich von Stal-

KTH-2 vermuten. Das ähnliche Verhalten dieser drei SE der Gruppe 2 wird dabei durch Korrelationen zwischen den Al- und Fe- und Al- und Zn-Gehalten von $r_p = 0,69$ ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,67$) und $r_p = 0,70$ ($p < 0,001$, $n = 40$, $r_{sp} = 0,62$) bestätigt.

Demnach wurde im Zeitraum der beiden Erschließungsphasen der GTH und infolge der Anlegung des südlich bzw. südwestlich verlaufenden Verbindungsganges zwischen KTH und GTH die Höhlenventilation stark verändert, was zu der beobachteten Gefügeänderung führte und in dem Auftreten von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen und damit in einem (starken) Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse hin zu positiveren Werten zwischen 1965 und 1973 n. Chr. resultierte. Gleichzeitig wurden durch die Grabungs- und Sprengungsarbeiten in direkter Nähe zu Stal-KTH-2 vor allem in diesem Zeitraum erhöhte Mengen an Gesteins-, Sediment- und Bodenpartikeln auf dem Tropfstein abgelagert und bei einem aktiven Wachstum des Speläothems in die Calcitstruktur eingebaut, wodurch die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte noch zusätzlich beeinflusst wurden. Aufgrund des charakteristischen Verhaltens der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte müsste aber vor allem der variierende Einfluss der Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozesse hauptverantwortlich für die beobachteten Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse gewesen sein. Bezieht man im Hinblick auf die Abschätzung eines möglichen Einflusses dieser zusätzlichen Prozesse auf die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des rezentesten Wachstumsbereichs von Stal-KTH-2 auch hier die beiden Referenzwerte wieder mit ein, dann fällt der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im Jahr 2004 n. Chr. um +0,4 und der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert um +1,3 ‰ zu schwer aus. Damit müssten auch bis zum (vermuteten) Wachstumsende von Stal-KTH-2 die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse noch durch Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse in positiver Richtung erhöht worden sein.

Weiterhin resultierte die hohe Anzahl an Detrituspartikeln im Zeitraum 1965-1973 n. Chr. in den beobachteten besonders hohen Mg/Ca-Verhältnissen und Konzentrationen der SE der Gruppe 2, wobei die Mg/Ca-Verhältnisse durch das Auftreten von PCP noch zusätzlich erhöht wurden. Die Tatsache, dass nach 1973 n. Chr. die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bis zum Wachstumsende von Stal-KTH-2 auf einem weitestgehend gleichbleibenden Niveau verlaufen und vor allem zum Ende hin einen eher abnehmenden Trend zeigen, und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ab 1973 n. Chr. kontinuierlich abnehmen, könnte darauf hindeuten, dass nach den beiden Erschließungsphasen durch den Einbau der Eingangstüren sowie der Durchgangstüre zur GTH die Höhlenventilation innerhalb der KTH wiederum stark verringert wurde und damit auch weniger Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse auftreten konnten. Dennoch muss die Ventilation noch so hoch gewesen sein, dass sich auch weiterhin das (vermutete) dendritische Gefüge bis zum Wachstumsende von Stal-KTH-2 ausbilden konnte. Dagegen war nach den beiden Erschließungsphasen die Freisetzung des Detritusmaterials und damit auch die Ablagerung und der Einbau auf der Oberfläche von Stal-KTH-2 wiederum stark reduziert, was insgesamt in deutlich geringeren Konzentrationen der SE der Gruppe 2 resultierte. Die nach 1973 n.

Chr. auftretenden leicht bis stärker erhöhten SE-Gehalte müssten demnach hauptsächlich mit kleineren Grabungsarbeiten und/oder den nachfolgenden Arbeiten der FHKF in der KTH in Verbindung stehen. Ein (stark) erhöhter Eintrag des Detritusmaterials über das Tropfwasser kann aufgrund der Tropfcharakteristik von TS 3 und der Menge an beobachteten Detrituspartikeln hingegen über den gesamten betrachteten Zeitraum ausgeschlossen werden.

Ein weiterer Hinweis darauf, dass die poröse Schicht erst ab dem Zeitpunkt der beiden Erschließungsphasen gebildet wurde, ergibt sich auch aus der Tatsache, dass diese sich nur auf der Seite des Tropfsteins, welche zur Höhlennische ausgerichtet war, ausbilden konnte (siehe Abbildung 3.24). Demnach könnte der Fall eingetreten sein, dass der Boden im Bereich der Tropfsteinnische durch die Freilegung des Verbindungsganges leicht in Richtung des Stollenganges abgerutscht ist und sich die poröse Wachstumsschicht aufgrund der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen, in Richtung des Höhlenganges gerichteten, leichten Neigung von Stal-KTH-2 (und von allen anderen Tropfsteinen) nur auf der besagten Seite ausbilden konnte.

Damit wurden das Auftreten und der Einfluss der beiden Erschließungsphasen nicht nur mithilfe der in Stal-KTH-2 gespeicherten isotopischen und geochemischen Proxies, sondern auch anhand eines variierenden Gefüges und veränderter Wachstumsbedingungen eindeutig im bzw. am Speläothem nachgewiesen. Umso erstaunlicher ist es, dass der anhand der Proxyverläufe im Tropfstein eindeutig identifizierte Zeitraum zwischen 1965 und 1973 n. Chr. nicht mit dem in der Literatur angegebenen Zeitraum der beiden Erschließungsphasen zwischen 1922 und 1931 n. Chr. (siehe Abschnitt 3.2.1.2) übereinstimmt, sondern um ca. 40 Jahre von diesem abweicht. Genau in diesem Bereich um ca. 0,9 mm DFT existiert der Übergang zwischen den ^{14}C -Bombenpeak- und den herkömmlich analysierten ^{14}C -Proben bzw. zwischen den beiden Wachstumsbereichen W1 und W2, was eine mögliche Fehleranalyse hinsichtlich der zeitlichen Einordnung der Proxysignale noch zusätzlich erschwert (siehe Abschnitt 5.3.1). Während die ^{14}C -Bombenpeak-Proben mit Fehlern von ± 10 Jahren als sehr genau und zuverlässig einzuschätzen sind und damit die Abweichung von ca. 40 Jahren im Bereich von Wachstumsbereich W1 deutlich außerhalb dieser Fehlergrenze liegen würde, könnte die Abweichung von rund 40 Jahren hingegen mit den Fehlern der DCP-korrigierten Alter aller weiterer ^{14}C -Proben im Wachstumsbereich W2 noch begründet werden. Als problematisch stellt sich dabei jedoch heraus, dass zwischen dem letzten Datierungspunkt von W1 (0,9 mm DFT), der wie in Abschnitt 5.3.1 beschrieben gleichzeitig auch als erster Datierungspunkt von W2 genutzt wurde, und dem zweiten Datierungspunkt von Wachstumsbereich W2 (2,13 mm) eine größere Lücke besteht, über die das Alter lediglich durch lineare Interpolation ermittelt werden konnte.

Demnach könnte durchaus auch der Fall eingetreten sein, dass es aufgrund der beschriebenen anthropogen verursachten Prozesse im jüngsten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 neben der starken

Beeinflussung der isotopischen und geochemischen Signale auch zu starken Schwankungen der Wachstumsrate gekommen ist und darüber die große zeitliche Diskrepanz zu erklären wäre. Das wahrscheinlichste Szenario ist dabei jedoch, dass es im Zuge der Erschließungsarbeiten und aufgrund des auf dem Tropfstein abgelagerten Calcitmaterials zu einem Wachstumsstopp gekommen sein muss. Das Vorhandensein eines Hiatus würde auch die scharfe Grenze zwischen dem kompakten gleichmäßigen und porösen Calcitmaterial in Abbildung 5.6 und vor allem die scharfen Anstiege der $\delta^{13}\text{C}$ - und Mg/Ca-Verhältnisse hin zu schwereren/höheren Werten und die starken Konzentrationsanstiege der SE der Gruppe 2 am besten erklären. Demnach wurde das Detritusmaterial im Zuge der Erschließungsmaßnahmen im Zeitraum 1922-1931 n. Chr. auf dem Speläothem abgelagert und konnte erst später bei einem Wiedereinsetzen des Wachstums ab ca. 1965 n. Chr. im Calcitmaterial gespeichert werden. Dies würde allerdings auch bedeuten, dass die starken Ventilationsprozesse, die zu dem starken Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse hin zu schwereren Werten geführt haben, auch noch zu einem späteren Zeitraum, ca. 40 Jahre nach den Erschließungsmaßnahmen, aufgetreten sein müssen. Der Zeitpunkt der Wiederabnahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse hin zu leichteren Werten im Jahr 1973 n. Chr. könnte also auch mit der Errichtung des Höhlenlabors der FHKF im Jahr 1971 n. Chr. in Verbindung stehen. Während also im Wachstumszeitraum zwischen 1964 und 1973 n. Chr. noch starke Ventilationsprozesse auftreten konnten, wurde die Höhlenventilation erst durch die weiteren Umbaumaßnahmen stark reduziert. Damit wäre auch das gemeinsame Auftreten der erhöhten $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse zusammen mit den erhöhten Mg/Ca-Verhältnissen und erhöhten Gehalten der SE der Gruppe 2 zuverlässig zu erklären.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Hochaufgelöstes Monitoring in zwei Höhlen der Fränkischen Schweiz als Grundlage für die Interpretation von Klimasignalen gespeichert in Speläothemen

Der Temperaturverlauf an der DWD-Station Gößweinstein sowie auf Höhe der Zoolithenhöhle (ZooH) und Kleinen Teufelshöhle (KTH) spiegelt die ausgeprägte Saisonalität der mittleren Breiten wider. Die Temperaturentwicklung für Deutschland im Zeitraum 2016-2019 mit geringeren Jahresdurchschnittstemperaturen in 2016 und 2017 sowie höheren in 2018 und 2019 kann sowohl an der DWD-Station Bamberg als auch auf Höhe der beiden Höhlen nachvollzogen werden. Auch im Untersuchungsgebiet spiegelt damit das Jahr 2017 das kälteste der letzten sieben Jahre und das Jahr 2018 das jemals wärmste aufgezeichnete Jahr wider.

Das aufgezeichnete saisonale Temperatursignal in der ZooH und KTH zeigt, dass beide Höhlen in der heterothermischen Zone liegen. Der gleichmäßige sinusförmige Temperaturverlauf in beiden Höhlen mit ähnlichen Periodenlängen zum Temperaturverlauf an der Oberfläche deutet darauf hin, dass das Temperatursignal vor allem über Konduktion über das karbonatische Grundgestein in die ZooH und KTH übertragen wird. Für eine solche konduktive Übertragung spricht, dass das Temperatursignal im Falle der ZooH aufgrund der mächtigeren Gesteinsüberdeckung längere Zeit benötigt, um in der Höhle anzukommen, und dass die Temperaturmittel- und -maximalwerte in beiden Höhlen eine ähnliche Entwicklung wie die Werte der Außentemperatur anzeigen. Gegen eine rein konduktive Wärmeübertragung spricht, dass das Temperatursignal in der ZooH weniger stark abgedämpft wird und die Phasenverschiebungen mit 3,6 (ZooH) und 1,1 (KTH) Monaten sehr gering ausfallen.

Aufgrund der zusätzlichen kurzzeitigen Schwankungen im sinusförmigen Höhlentemperatursignal wird daher angenommen, dass zusätzlich zu der konduktiven Wärmeübertragung auch eine advektive Wärmeübertragung durch zirkulierende Luftmassen vonstattengeht. Diese wirken sich infolge der Nähe zum Eingangsbereich vor allem auf die Temperatur in der Eingangshalle der ZooH aus, was die stärkere Temperaturamplitude erklärt. Das gleichmäßige saisonale Temperatursignal in der ZooH und KTH wird somit durch konduktive Wärmeübertragung gesteuert, während die identische Entwicklung der Mittel- und Extremwerte auf zusätzliche advektive Prozesse zurückzuführen ist.

Die Höhlentemperaturen spiegeln (nach den Medianwerten) die Außentemperaturen über den Monitoring-Zeitraum mit Abweichungen von 0,33 (ZooH) und 0,58 °C (KTH) sehr gut wider, weshalb im Falle von temperaturabhängigen Proxies Veränderungen der Höhlentemperatur als Veränderungen der Oberflächentemperatur interpretiert werden können. Die im Vergleich zu den Außentemperaturen wärmeren Höhlentemperaturen können auf anthropogene Einflüsse wie

Befahrungs- und Forschungsaktivitäten oder Licht- und Heizinstallationen zurückgeführt werden. Für die KTH ist zusätzlich ein Einfluss der GTH als stark frequentierte Besucherhöhle auf das Temperaturregime zu vermuten. Die Temperaturübertragung kann über den Verbindungsgang und die luftdurchlässige Verbindungstüre oder nicht einsehbare Klüfte vonstattengehen.

Die von allen drei Loggern über den Großteil des Monitoring-Zeitraums aufgezeichnete rel. Feuchtigkeit von 100 % muss nachträglich als konstanter Messfehler bewertet werden, da die ergänzend dazu herangezogenen punktuellen Messwerte eines vergangenen Monitorings (2010-2013) zeigen, dass eine rel. Feuchtigkeit von 100 % zu keinem Zeitpunkt erreicht wird. In beiden Höhlen verhält sich die rel. Feuchtigkeit ähnlich, trotzdem unterstreichen die doppelt so hohen Werteschwankungen in der ZooH den stärkeren Einfluss externer Luftmassen im Bereich der Eingangshalle. Geringere rel. Feuchtigkeiten innerhalb der Höhlen treten dabei nicht zeitgleich zu höheren Temperaturen auf, was darauf hindeutet, dass die rel. Feuchte vor allem über zirkulierende Luftmassen und die Temperatur vor allem über konduktive Wärmeprozesse gesteuert wird.

Für die Stärke der Absenkung der rel. Feuchtigkeit innerhalb der ZooH und KTH ist dabei vor allem der rel. Feuchteunterschied zwischen den Luftmassen innerhalb und außerhalb der beiden Höhlen gerade über die Sommermonate entscheidend. Daraus resultiert, dass die rel. Feuchtwerte in beiden Höhlen über den Winterzeitraum relativ ähnlich sind, während die rel. Feuchte in der Eingangshalle der ZooH aufgrund der direkteren Nähe zum Eingangsbereich über die Sommermonate stärker abgesenkt wird. Dennoch weisen ZooH und KTH mit Mittelwerten von 94 und 96 % die für Höhlen typischen hohen rel. Luftfeuchtigkeiten auf. Bei diesen rel. Feuchtigkeiten können Evaporationsprozesse im Zeitraum 2010-2013 sowohl in der ZooH als auch in der KTH ausgeschlossen werden.

Die an der DWD-Station Bamberg registrierte rel. Feuchtigkeit fällt im Jahr 2018 aufgrund der höheren Temperaturen deutlich geringer aus als in 2016 und 2017 (und 2011 und 2012). Im Vergleich zum Monitoring-Zeitraum 2010-2013 könnten damit im Jahr 2018 Evaporationsprozesse bei möglichen rel. Feuchtigkeiten < 85 % vor allem in der Eingangshalle der ZooH aufgetreten sein. Jedoch wurden die ebenfalls dafür benötigten erhöhten Windgeschwindigkeiten von > 0,2 m/s im Rahmen von Messungen in beiden Höhlen über die gesamte Monitoring-Dauer nie erreicht.

Die fehlerhafte CO₂-Loggermessung kann höchstwahrscheinlich auf eine Störung des auf Infrarot basierenden CO₂-Messprinzips infolge der hohen rel. Feuchtigkeit zurückgeführt werden. Die mithilfe des Handgeräts registrierten CO₂-Gehalte zeigen in beiden Höhlen den typischen Verlauf einer temperaturgesteuerten Höhlenventilation mit höheren Werten (≈ 900-1000 ppmv) im Sommer und geringeren Werten (≈ 500-550 ppmv) im Winter an. Während dichtere Luft über die Wintermonate in die ZooH hineinfällt und darüber ein CO₂-Austausch stattfindet, muss eine Höhlenventilation in der horizontal ausgebildeten KTH über unsichtbare Kluftnetzwerke vonstattengehen. Zusätzlich könnten

GTH und KTH als zusammenhängendes Höhlensystem fungieren und der durch die Höhendifferenz der beiden Höhleneingänge auftretende Schornstein-Effekt eine weitere Ventilation verursachen.

Die CO₂-Messungen in der ZooH zeigen, dass ein zusätzlicher Luftaustausch auch über die im nördlichen Bereich der Eingangshalle befindliche kleine Öffnung vonstattengeht und sich im Bereich des Aufzugsschachts CO₂-reichere Höhlenluft ansammelt. Die Messungen in der KTH zeigen, dass die CO₂-Konzentration innerhalb der KTH durch die erhöhten CO₂-Konzentrationen in der GTH infolge erhöhter Besucherzahlen beeinflusst wird, wobei nochmals weiter zwischen Sommerzeitraum (Winterzeitraum), höheren (geringeren) Besucherzahlen und höherem (geringerem) Einfluss differenziert werden kann. Im westlichsten Stollen der KTH im Bereich des Gitters wird eine Verbindung zur Oberfläche und eine temporäre Frischluftzufuhr vermutet.

Bei der ZooH und KTH handelt es sich um gut bewetternete Höhlen. Trotzdem wird über das Jahr eine ganzjährige Ausfällung von Calcit beobachtet. Im Falle der ZooH kann ab dem Umbau des Eingangsbereichs Anfang der 1970er Jahre von einer veränderten Höhlenventilation ausgegangen werden. Im Falle der natürlich gebildeten Höhlenbereiche der KTH müsste die Höhlenventilation durch die Erschließung der GTH zwischen 1922 und 1930 und den weiteren Umbau der KTH um 1970 stärker verändert worden sein.

Um alle Parameter der Höhlenatmosphäre hochaufgelöst erfassen zu können, müsste vor allem ein zuverlässiger CO₂-Logger gefunden werden. Zwar existieren einige Geräte (z.B. CORA, LUETSCHER & ZIEGLER, 2012), welche die CO₂-Gehalte über lange Zeit zuverlässig aufzeichnen und bereits in zahlreichen Monitoring-Studien (z.B. MISCHEL ET AL., 2015; BREITENBACH ET AL., 2015; RIECHELMANN ET AL., 2019b) eingesetzt wurden. Diese sind jedoch sehr kostspielig. Eine günstigere Alternative wäre, die Entwicklung der Heizbox voranzutreiben. Hier liegt die Schwierigkeit darin, die rel. Luftfeuchtigkeit innerhalb der Box möglichst stark abzusenken und einen hohen Luftaustausch zu gewährleisten; bei gleichzeitig geringem Stromverbrauch. Um Strom zu sparen, könnte die Heizplatte und der Logger auf ein konstantes Heiz- und Messintervall eingestellt werden. Für die Bestimmung der zeitgleich dazu auftretenden CO₂-Konzentration der Höhlenatmosphäre, könnte ein Luftaustausch über eine eingebaute Pumpe kurz vor der Heiz- und Messperiode (Pumpphase → Heizphase → Messphase) gewährleistet werden. Testläufe in einer künstlich erzeugten Höhlenatmosphäre mit definierten rel. Feuchtigkeiten und CO₂-Konzentrationen wären hausintern durch den Einsatz einer Glove-Box realisierbar. Ventilationsbedingungen im Verbindungsgang und/oder im Bereich der KTH könnten hier über kontinuierliche und hochaufgelöste Windmessungen noch genauer untersucht und auf Grundlage der Windrichtung und -geschwindigkeit die CO₂-Variationen noch besser verstanden werden.

Die für die Messung der rel. Feuchtigkeit eingesetzten Tinytag-Logger wurden bereits häufig explizit für die Messung der Höhlentemperatur (z.B. FULLER ET AL., 2008; MISCHEL ET AL., 2015; SMITH ET AL., 2016),

jedoch nur selten für die Messung der rel. Feuchtigkeit eingesetzt, gelten aber auch unter Höhlenbedingungen als insgesamt robust und zuverlässig (Pers. Komm., DR. DANA F. C. RIECHELMANN, JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ). Daher muss hier genauer untersucht werden, warum eine zuverlässige Bestimmung der rel. Feuchtigkeit gerade mit diesem Logger in beiden Höhlen nicht möglich war. Um längere vergleichende Zeitreihen aufzustellen, könnte die rel. Feuchtigkeit durch zwei oder mehr Tinytag-Logger entweder in der ZooH oder KTH zeitgleich und direkt nebeneinander gemessen werden. Weiterhin könnten auch hier Testmessungen in der Glove-Box erfolgen oder Versuchsmessungen in den Höhlen mit dem Einsatz der Heizbox kombiniert werden.

Im Hinblick auf die Parameter der Höhlenatmosphäre könnte ein zukünftiger interessanter Forschungsansatz sein, den Einfluss der Höhlenatmosphäre der GTH als stark frequentierte Schauhöhle auf die Höhlenatmosphäre der KTH genauer zu analysieren. Neben den bereits genannten Publikationen untersuchten beispielsweise auch RUSSELL & MACLEAN (2008), DE FREITAS (2010), VAN RAMPENBERGH ET AL. (2014) oder NOVAS ET AL. (2017) den Einfluss des Höhlentourismus auf die Parameter der Höhlenatmosphäre. Dabei scheint insbesondere die Möglichkeit, durch die Abtrennung der KTH ein aufwändiges Monitoring-Equipment installieren und über den Verbindungsgang dennoch eine direkte Beeinflussung der Höhlenluft der KTH durch die Höhlenluft der GTH registrieren zu können, weltweit nahezu einzigartig zu sein.

Das Niederschlagsverhalten an den beiden DWD-Stationen Gößweinstein und Bamberg im Zeitraum 1914-2003 sowie an der DWD-Station Bamberg und dem auf Höhe der ZooH installierten Niederschlagssammler im Monitoring-Zeitraum fällt sehr ähnlich aus. Das Niederschlagsverhalten im Untersuchungsgebiet wird durch die am Sammler registrierten Niederschlagsmengen somit sehr gut nachgebildet. Die am Niederschlagssammler und an der DWD-Station Bamberg registrierten Niederschlagsmengen im Monitoring-Zeitraum spiegeln mit einem nassen Jahr 2017 und einem trockenen Jahr 2018 den für Deutschland beschriebenen Unterschied wider.

Die berechneten Werte für ET_{pot} zeigen den erwarteten saisonalen Verlauf mit höheren (geringeren) Werten über die Sommer- und (Wintermonate) sowie die deutlich höheren Werte in 2018 gegenüber 2017. Zusammen mit der Niederschlagsmenge resultiert dies in einer saisonal variierenden Infiltrationshöhe mit geringeren (höheren) Werten über die Sommer- und (Wintermonate) sowie einem Wasserüberschuss in 2017 (8,6 mm) und einem starken Wasserdefizit in 2018 (-7,3 mm). Für den gesamten Monitoring-Zeitraum wird ein leichter Wasserüberschuss (1,3 mm) berechnet.

Das saisonale Infiltrationsverhalten wirkt sich direkt auf die Tropfratenvariationen an den Tropfstellen 1, 4 und 5 aus; mit höheren Tropfraten in der ersten und deutlich reduzierten Tropfraten in der zweiten Jahreshälfte. Aufgrund der geringen Infiltration im Jahr 2018 fällt die Tropfrate an allen drei

Tropfstellen im Sommerzeitraum 2018 auf das Gesamtminimum ab, während infolge des infiltrationsreichen Sommerhalbjahrs 2017 und des infiltrationsreichsten Winterzeitraums 2017/2018 im Winterzeitraum 2017/2018 das Tropfratenmaximum registriert wird. Die Tropfstellen 2 (ZooH) und 3 (KTH) weisen hingegen keine saisonalen Tropfratenvariationen auf.

Tropfstelle 1 (113 ± 124 Tr/5) wird aufgrund der starken und zeitgleichen Reaktion auf Infiltrationsereignisse vor allem durch kluftorientiertes Karstwasser gespeist. Die Reaktionszeit beträgt in der Regel nur wenige Stunden und die Tropfratenpeaks sind meist über eine Dauer von 4-5 Wochen ausgebildet. Zeiträume mit langsamen, gleichmäßig abnehmenden Tropfraten zwischen den Tropfratenpeaks deuten zusätzlich den Einfluss eines schnellen, matrixorientierten Sickerwassers an. Ein zeitlicher Verzug der Tropfrate von 3-4 Monaten auf Infiltrationsereignisse mit Beginn der Wintermonate kann auf den Einfluss der Bodenzone als Zwischenspeicher zurückgeführt werden. Tropfstelle 2 ($1,3 \pm 2,5$ Tr/5) wird aufgrund überwiegend langsamer Tropfraten durch matrixorientiertes Sickerwasser gespeist. Wenige, abrupte Tropfratenanstiege zeitgleich zu erhöhten Infiltrationsverhältnissen deuten jedoch zusätzlich einen Einfluss eines temporär aktiven kluftorientierten Sickerwassers an oder deuten auf das Auftreten des Piston-Effekts infolge eines kurzzeitig stark erhöhten hydraulischen Drucks hin.

Die extrem langsamen Tropfraten an Tropfstelle 3 ($0,6 \pm 0,5$ Tr/5) zeigen das Auftreten von matrixorientiertem Sickerwasser an. TS 3 wurde Anfang 2018 vermutlich erst infolge der starken Infiltrationsverhältnisse im Winterzeitraum 2017/2018 wieder aktiviert. Dieses Wiedereinsetzen der Tropfrate kann zusätzlich auch auf das Vorhandensein eines größeren Grundwasserreservoirs oberhalb von TS 3 hindeuten, welches über einen Unterlauf entleert wird, und welches erst infolge der hohen Infiltration wieder befüllt wurde. Die Tropfratencharakteristik an Tropfstelle 4 ($32,4 \pm 22,4$ Tr/5) deutet bei saisonalen, geringen bis mittleren Tropfraten auf eine Kombination aus kluft- und matrixorientiertem Sickerwasser hin. Mit einer nur gemächlichen Reaktion der Tropfrate auf Infiltrationsereignisse wird ein stärkerer Einfluss der matrixorientierten Sickerkomponente vermutet, was durch die Tatsache, dass TS 4 als einzige Tropfstelle über das gesamte Monitoring nicht trockenfiel, zusätzlich unterstrichen wird. Die Reaktionszeit auf auftretende Infiltrationsevents liegt hier bei mehreren Stunden bis Tagen. Auch an TS 4 kann die Funktion der Poren der Bodenzone und der Gesteinsmatrix als Zwischenspeicher beobachtet werden. Die Tropfrate an Tropfstelle 5 ($18,0 \pm 12,7$ Tr/5) reagiert im Vergleich zur Tropfrate an TS 4 häufiger und schneller auf Infiltrationsereignisse. Hingegen fällt der Maximalwert nur halb so hoch, in jedem Jahr jedoch relativ ähnlich aus. TS 5 wird daher vermutlich durch ein Grundwasserreservoir mit Unterlauf gespeist, welches schnell befüllt und wodurch ein Anstieg der Tropfrate verursacht wird. Gleichzeitig muss das Reservoir ein räumlich begrenztes Volumen aufweisen, weshalb der hydraulische Druck (und die Tropfrate) immer nur ein bestimmtes Maximum erreichen und das Reservoir nach längerer Trockenzeit leerlaufen kann.

Alle fünf Tropfstellen werden anhand ihres Tropfverhaltens in die Kategorie der saisonalen Tropfstellen eingeordnet. Die Übertragung von Klimasignalen wird an TS 1 aufgrund der kluftorientierten und schnellen, matrixorientierten Fließkomponente als hoch und die Vermischung von Klimainformationen als gering eingeschätzt, kann infolge von längeren Trockenphasen gleichzeitig aber auch unterbrochen werden. Klimainformationen an TS 2 und 3 können infolge der verringerten Tropfraten nur sehr langsam übertragen und zusätzlich dazu noch stärker durchmischt werden, wobei die vermutete kluftorientierte Fließkomponente an TS 2 auch eine temporär schnellere Übertragungszeit vermuten lässt. An TS 4 würde eine Signalübertragung durch kluft- und matrixorientierte Karstwässer ebenfalls schneller und durch die kontinuierliche Wasserführung vor allem ohne Unterbrechung vonstattengehen. Die Signalübertragung an TS 5 kann über den Unterlauf des Reservoirs ebenfalls schnell erfolgen, wobei aufgrund der begrenzten Füllmenge Klimainformationen verloren gehen oder es bei einem Leerlaufen des Reservoirs zu Übertragungsunterbrechungen kommen würde.

Die Tatsache, dass mit den Tropfstellen 1 und 2 in der ZooH und mit den Tropfstellen 3 und 4 in der KTH jeweils Tropfstellen mit stark unterschiedlichen Tropfrateneigenschaften direkt nebeneinander auf engstem Raum ausgebildet sind, zeigt, dass sich in dem karbonatischen Grundgestein ein heterogener Karstaquifer mit stark variierenden hydrologischen Eigenschaften ausgebildet hat. Um die hydrologischen Bedingungen im Frankendolomit vor allem im Hinblick auf die Übertragung der Klimasignale noch besser zu verstehen, könnten die Verweilzeiten im Karstkörper bzw. die Alter der Karstwässer bestimmt werden. Da die Verweilzeiten und damit auch die Alter der Karstwässer aufgrund des heterogenen Aufbaus stark variieren und sich zusätzlich dazu Grundwässer unterschiedlichen Alters und Herkunft miteinander vermischen können, ist eine Altersbestimmung jedoch oft schwierig (FAIRCHILD & BAKER, 2012). Verweilzeiten von Karstwässern können beispielsweise über (1) die Lumineszenz-Intensität der Tropfwässer aufgrund verschiedener Gehalte an org. Substanzen, über (2) den natürlichen Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse oder der Konzentration an Tritium (^3H) oder über (3) die Datierung des Tropfwassers durch den Zerfall des ^3H zu stabilem Helium (^3He) mit einer Halbwertszeit von 12,32 Jahren bestimmt werden (BAKER ET AL., 2000; MARKL, 2008; KLUGE ET AL., 2010; MARKOWSKA ET AL., 2016).

KLUGE ET AL. (2010) verwendeten beispielsweise den ^3H - und $\delta^{18}\text{O}$ -Input des Niederschlags, um die Verweilzeiten von Karstwässern in den drei benachbarten Höhlen D7-Höhle, Bunkerhöhle und Dechenhöhle zu bestimmen und schlussfolgerten eine mittlere Verweilzeit von $2-4 \pm 1$ Jahren. Weltweite Studien ergaben Verweilzeiten von Karstwässern zwischen mehreren Monaten (z.B. BAKER ET AL., 2000) und mehreren Jahrzehnten (z.B. YAMADA ET AL., 2008). Zwar kann vor allem aufgrund der vergleichsweise hohen Tropfraten an TS 1, 4 und 5 und den verhältnismäßig geringen Gesteinsüberdeckungen eine überwiegend geringere Verweilzeit der Karstwässer vermutet werden, trotzdem reicht hier eine Monitoring-Dauer von etwas über drei Jahren nicht aus, um ein Alter der

Karstwässer zuverlässig abschätzen zu können. Die bisherige Auflösung der Tropfwasserbeprobung wäre aber sicherlich hoch genug, um vor allem mithilfe der natürlichen $\delta^{18}\text{O}$ -Signale Zusammenhänge zwischen den Inputwerten des Niederschlags und den Verhältnissen im Tropfwasser erkennen zu können. Zwar wurde im Rahmen des aktuellen Monitoring-Programms aufgrund der leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Tropfwassersignale über die Sommermonate und auch anhand der erhöhten Al-, Fe- und P-Gehalte im Frühling eine etwa halbjährige Transitzeit abgeschätzt, diese ist jedoch aufgrund der geringen Zeitspanne nicht aussagekräftig und vor allem im Hinblick auf die SE der Gruppe 2 je nach hydrologischer Situation stark variabel.

Der Frankendolomit kann geochemisch in Bezug auf die Ca- und SE-Gehalte der Gruppe 1 (Mg, Sr- und Ba) vor allem im Bereich der ZooH als weitestgehend homogen beschrieben werden. Mit einer fast doppelt so hohen Ca- wie Mg-Konzentration handelt es sich außerdem nicht um ein ideales Dolomitgestein. Ca und Mg sind in den Bodenproben deutlich weniger enthalten, der Hauptanteil der Mg-Ionen im Tropfwasser stammt damit aus dem Frankendolomit. Die Sr- und Ba-Gehalte fallen im Boden im Vergleich zum Gestein ähnlich und deutlich erhöht aus. Sr-Ionen im Tropfwasser entstammen damit zu gleichen Teilen der Bodenzone und dem Frankendolomit, die Ba-Ionen müssten ihre Quelle hingegen vor allem in der Bodenzone besitzen. Bei der jeweiligen Bodenzone, welche oberhalb der ZooH mächtiger ausgebildet ist, handelt es sich vermutlich um Böden aus der Gruppe der Braunerden (ZooH) und Rendzinen (KTH). Die Gehalte der SE der Gruppe 2 (Na, K, Al, Fe, Zn und P) sind überwiegend in den Bodenproben erhöht, weshalb diese SE-Ionen im Tropfwasser vor allem der Bodenzone entstammen müssen. Lediglich die P-Konzentration fällt im Frankendolomit und den Bodenzonen ähnlich aus, weshalb P-Ionen sowohl der Bodenzone als auch dem Frankendolomit entstammen. Über den zusätzlichen Eintrag von Ionen über maritime Aerosole kann aufgrund verunreinigter Niederschlagsproben keine Aussage getroffen werden.

Das Tropfwasser an TS 1 zeigt die höchsten Ca-Gehalte, welche auf die höchste Wasserverfügbarkeit an dieser Tropfstelle zurückzuführen sind. Mg ist das zweithäufigste und im Tropfwasser an TS 2 das häufigste Kation, was bei dolomitischen Karstwässern zu erwarten ist. Der gleichmäßige Verlauf der Sr-Gehalte im Tropfwasser deutet auf eine Herkunft der Sr-Ionen aus dem Wirtsgestein hin. Die Ba-Gehalte zeigen ebenfalls einen gleichmäßigen Verlauf, was entgegen der Vermutung auch hier auf eine Herkunft der Ba-Ionen vor allem aus dem Wirtsgestein hindeutet. Mithilfe der Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse konnte an TS 1, 2 und 4 eindeutig das Auftreten von PCP nachgewiesen werden. An TS 3 und 5 kann ein Auftreten nicht vermutet, jedoch auch nicht ganz ausgeschlossen werden.

Das Tropfwasser an Tropfstelle 1 weist in Zeiträumen erhöhter Tropfraten erhöhte Ca- und reduzierte Mg- und Sr-Gehalte auf. Anhand des Abfalls der Mg/Ca-Gehalte im Tropfwasser auf das Niveau der

Mg/Ca-Orientierungswerte des Wirtsgesteins kann in diesen Zeiten auf eine kongruente Auflösung des Frankendolomits geschlossen werden. Zwischen den Zeiträumen erhöhter Tropfraten liegen die SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser deutlich über dem SE/Ca-Verhältnis des Wirtsgesteins, weshalb die SE/Ca-Verhältnisse bei geringerer Wasserverfügbarkeit im Aquifer durch längere WRI und vor allem durch das Auftreten des PCP-Faktors 1 zusätzlich erhöht werden müssen. Auch an Tropfstelle 2 kann zeitgleich zu erhöhten Tropfraten bzw. bei aktiver Wasserführung der Tropfstelle auf eine kongruente Lösung des Frankendolomits geschlossen werden. Zwischen diesen Zeiträumen fallen die SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser auch hier deutlich höher aus als der SE/Ca-Richtwert des Wirtsgesteins und noch höher als die SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser an TS 1. Demnach werden auch die SE/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser an TS 2 durch das Auftreten des PCP-Faktors 1 erhöht. In den Wintermonaten kann die PCP-Rate an TS 1 und 2 noch weiter durch PCP-Faktor 2 verstärkt werden. Weiterhin werden die SE/Ca-Verhältnisse auch über die Sommermonate infolge einer erhöhten Silikatverwitterungsrate noch zusätzlich erhöht.

Die insgesamt abnehmenden Ca- und SE-Gehalte im Tropfwasser an Tropfstelle 3 werden vor allem über eine variierende Wasserverfügbarkeit im Aquifer gesteuert, sodass höhere Wasserverfügbarkeiten bei gleichzeitig erhöhten Tropfraten in einem stärkeren Lösungsverhalten und höheren Ca- und SE-Konzentrationen im Tropfwasser resultieren. Demnach muss vor allem infolge der verstärkten Infiltration im Winterzeitraum 2017/2018 eine verstärkte Lösungsrate aufgetreten sein. Weiterhin könnte das zu Beginn höher mineralisierte Karstwasser durch neu infiltrierende, geringer mineralisierte Karstwässer zunehmend verdünnt werden. An TS 3 kann von einer kontinuierlichen inkongruenten Dolomitlösung ausgegangen werden. An Tropfstelle 4 werden erhöhte Ca-Gehalte im Tropfwasser zeitgleich zu erhöhten Tropfraten und über die Sommermonate infolge erhöhter Lösungsraten aufgrund einer verstärkten CO₂-Produktion registriert. Über die Sommermonate kann eine nahezu kongruente Auflösung des Frankendolomits festgestellt werden. Über die Wintermonate sind die SE/Ca-Verhältnisse überwiegend deutlich erhöht, was bei gleichbleibender Tropfrate vor allem auf den Einfluss des zweiten PCP-Faktors hindeutet. An Tropfstelle 5 sind höhere Ca- und SE-Gehalte ebenfalls direkt von erhöhten Wasserverfügbarkeiten und Tropfraten abhängig. Dabei findet eine nahezu kongruente Lösung des Frankendolomits statt. Über die Wintermonate kann bei leicht erhöhten SE/Ca-Verhältnissen ein Einfluss des zweiten PCP-Faktors vermutet werden.

Während damit die Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse im Tropfwasser an TS 1, 2 und 4 vor allem über das (temporäre) Auftreten von PCP beeinflusst werden, wird die Tropfwasserchemie an TS 3 und 5 fast ausschließlich über eine variierende Wasserverfügbarkeit und Tropfrate gesteuert. Bezüglich des Auftretens von PCP an TS 1, 2 und 4 spielt der Tropfwassersammler eine wichtige Rolle: Da der Tropfen vor dem Sammelprozess zuerst auf den Tropfratenlogger auftrifft, kann hier CO₂ verstärkt entgasen, Calcit ausfallen und damit der PCP-Effekt anthropogen verstärkt und/oder erst verursacht werden.

An allen vier Tropfstellen, an denen die Alkalinität bestimmt werden konnte, ist HCO_3^- das dominierende Anion im Tropfwasser. Die HCO_3^- -Konzentration ist dabei vor allem von einer erhöhten Wasserverfügbarkeit und Lösungsrate abhängig und zeigt somit an TS 1 die höchsten Werte an. An TS 4 wird ein saisonaler Verlauf mit höheren HCO_3^- -Gehalten im Sommer, verursacht durch eine erhöhte Lösungsrate über die Sommer- und erhöhte PCP-Raten über die Wintermonate, beobachtet. Auch im Rahmen der Bestimmung der Alkalinität kann die Tropfwasserbeprobung über den Tropfwassersammler zu einer veränderten Wasserchemie führen und HCO_3^- -Ionen an TS 2, 4 und 5 durch den Aufprall des Tropfwassers auf den Tropfratenlogger vor dem eigentlichen Sammelprozess vorzeitig aus dem Tropfwasser entfernt werden, während das Tropfwasser an TS 1 direkt beprobt wird. Diese ganzjährig erhöhte CO_2 -Entgasung und vorzeitige Calcit ausfällung führt (zusätzlich) zu geringeren HCO_3^- -Gehalten und zu weitestgehend konstant hohen pH-Werten im Tropfwasser an TS 2, 4 und 5. Hingegen zeigt der pH-Wert an TS 1 durch eine größere Wertespanne weitestgehend natürliche Variationen an. Hier werden geringe pH-Werte vor allem zeitgleich zu erhöhten Tropfraten registriert, was eine verminderte PCP-Rate in diesen Zeiträumen oder den direkten Einfluss des geringeren pH-Wertes des Niederschlags anzeigt.

Schlechte Ionenbilanzen der Tropfwasserproben $> \pm 20\%$ zu Beginn des Monitoring-Zeitraums können auf einen veränderten Präparationsschritt bei der Probenvorbereitung der Tropfwasserproben zurückgeführt werden, durch den Verunreinigungen in den Probengefäßen verblieben sein müssen. Trotzdem können die Ionenbilanzen insgesamt als sehr gut beschrieben werden. Die berechneten $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ zeigen mit durchgängigen Werten > 0 eine kontinuierliche Übersättigung an Calcit und damit eine kontinuierliche CO_2 -Entgasung am Stalaktiten und/oder am Tropfwassersammler an. Der $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 1 wird aufgrund der größeren Variationen vor allem durch variierende pH-Werte gesteuert, während variierende $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ an TS 2-5 vor allem variierende Ca- und SE-Gehalte anzeigen. Mit neun von 12 möglichen frischen Calcitpräzipitaten kann an TS 1 und 2 eine ganzjährig hohe Calcit ausfällung beobachtet werden. An TS 4 tritt mit drei und an TS 5 mit fünf von 12 theoretisch möglichen Calcitpräzipitaten eine deutlich reduzierte, aber ganzjährig aktive Calcitpräzipitation auf. An TS 3 wird über das Monitoring hinweg kein frisches Calcitmaterial beobachtet.

Die Konzentrationsverläufe der SE der Gruppe 2 im Tropfwasser zeigen ein mäßig schwankendes Grundniveau, welches bereichsweise durch gering bis extrem stark ausgebildete Konzentrationspeaks unterbrochen wird. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen erhöhten Tropfraten und erhöhten SE-Gehalten kann dabei an keiner der fünf Tropfstellen beobachtet werden. An Tropfstelle 1 können gleichmäßig erhöhte Na- und K-Gehalte aufgrund einer temporär erhöhten Silikatverwitterungsrate und gemeinsame Konzentrationspeaks durch das partikuläre Auftreten von Silikaten (Feldspäten) im Tropfwasser beobachtet werden. Das Auftreten von Tonmineralen wird durch das ähnliche Verhalten der Al- und Fe-Gehalte unterstützt. Gleichzeitig erhöhte Al-, Fe- und P-Gehalte zu Beginn des

Monitoring-Zeitraums deuten auf das erhöhte Vorkommen von Kolloiden und/oder organo-metallischen Komplexen im Tropfwasser hin, welche infolge der abgeänderten Probenvorbereitung in den Probengefäßen verblieben sind. Erhöhte P-Konzentrationen zum Jahresende über die Winterzeiträume und den Frühling hinweg bei vereinzelt zeitgleich dazu erhöhten Tropfraten deuten ein Absterben der Vegetation im Herbst und den anschließenden (zeitverzögerten) P-Transport in gelöster und kolloidaler Form über das Tropfwasser an. Ein Auftreten von Kolloiden im Tropfwasser kann zusätzlich auch wegen ähnlich erhöhter P- und Zn-Gehalte vermutet werden. Auch an Tropfstelle 2 werden gleichmäßig erhöhte Na- und K-Gehalte mit einer erhöhten Silikatverwitterungsrate und einzelne Konzentrationspeaks mit dem Auftreten von Partikeln im Tropfwasser begründet. Erhöhte P-Gehalte treten auch im Tropfwasser an TS 2 vor allem im Frühling und zeitgleich zu den ersten Tropfratenpeaks auf, was ebenfalls eine P-Freisetzung im Herbst und einen zeitverzögerten gelösten und kolloidalen Transport andeutet.

An Tropfstelle 3 deutet ein ähnliches Verhalten der Na- und Mg-Gehalte auf eine temporär erhöhte Silikatverwitterungsrate und zeitgleiche Peaks mehrerer SE auf den gemeinsamen partikulären Transport in Form von Feldspäten und/oder Tonmineralen im Tropfwasser hin. Anzeichen auf einen kolloidalen Transport von Na, K und Al im Tropfwasser existieren ebenfalls. An Tropfstelle 4 kann infolge gleichzeitig erhöhter Na- und K-Gehalte im Tropfwasser ebenfalls auf eine temporär erhöhte Silikatverwitterungsrate geschlossen werden. Das Vorhandensein von Kolloiden im Tropfwasser wird auch an TS 4 durch erhöhte Al- und Fe-Gehalte zu Beginn des Monitorings und durch erhöhte Al- und Fe-Gehalte am Übergang Sommer/Herbst und über die Winterzeiträume angezeigt. Der Einfluss org. Bestandteile wird auch durch bereichsweise erhöhte P-Gehalte in diesen Zeiträumen untermauert. An Tropfstelle 5 wird das Vorhandensein von Tonmineralen und/oder Kolloiden und/oder organo-metallischen Komplexen durch das ähnliche Verhalten der Al- und Fe-Gehalte im Tropfwasser angedeutet. Ein Auftreten von Tonmineralen wird durch das ähnliche Verhalten der K- und Zn-Gehalte unterstützt. Aufgrund erhöhter Al-, Fe-, Zn- und P-Konzentrationen über die Winterzeiträume werden auch im Tropfwasser an TS 5 Kolloide und/oder organo-metallische Komplexe vermutet.

Um den Einfluss des Tropfwassersammlers auf die physikochemischen Parameter und die Wasserchemie der Tropfwässer genauer zu untersuchen und gleichzeitig auch weiterhin eine kontinuierliche Überwachung der Tropfrate und Beprobung der Tropfwässer zu gewährleisten, müsste die Registrierung der Tropfrate und die Beprobung der Tropfwässer unabhängig voneinander vorstattgehen. Dies könnte beispielsweise über einen Bypass realisiert werden, sodass der Hauptteil der Wassertropfen für die Registrierung der Tropfrate genutzt und der andere geringere Teil für die Beprobung der Tropfwässer abgezackt wird. Dabei ist jedoch entscheidend, dass der Tropfen über eine Auffangvorrichtung direkt an den jeweiligen korrespondierenden Stalaktiten aufgefangen wird, um vor allem die erhöhte CO₂-Entgasung durch hohe Fallstrecken zu vermeiden. Anschließend

könnte das Tropfwasser über zwei Fließwege einerseits zum Tropfratenlogger und andererseits zu einem Pathogefäß geleitet werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass bei trockeneren Bedingungen auch in den Gummischläuchen Calcit präzipitieren kann, was beispielsweise in der KTH zwischenzeitlich zu einem Verstopfen des Verbindungsschlauchs zwischen Tropfwassersammler und Pathogefäß an TS 4 geführt hat (Pers. Komm., DIETER PREU, FHKF). Demnach sollte auch die Tropfratenregistrierung und Tropfwasserbeprobung möglichst nahe am Stalaktiten (und der Auffangvorrichtung) ablaufen, um so lange Fließwege in Gummischläuchen zu vermeiden. Eine große Distanz zwischen Stalaktit und Höhlenboden tritt an TS 1 und 2 und vor allem an TS 5 auf, sodass hier die vollständige Mess- und Probenahmetechnik über ein Podest deutlich näher an die Tropfstelle herangebracht und dadurch lange Tropf- und Fließwege vermieden werden könnten. Zusätzlich dazu könnte das Tropfwasser auch in größeren Gefäßen gesammelt und darin die physikochemischen Parameter ebenfalls hochaufgelöst und kontinuierlich gemessen werden, um über die Variationen der elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Wertes Rückschlüsse auf eine veränderte Ionenfracht und/oder das Ausgasen von CO₂ bereits vor dem Sammelprozess schließen zu können (vgl. z.B. GENTY & DEFLANDRE, 1998; SHERWIN ET AL., 2011).

Um die Freisetzung bestimmter SE durch temporär erhöhte Silikatverwitterungsraten und einen möglichen direkten Einfluss der Wasserchemie des Bodenwassers auf die Wasserchemie der Tropfwässer genauer zu untersuchen, könnten zusätzlich zu den Tropf- auch die Bodenwässer oberhalb der ZooH und KTH hochaufgelöst beprobt und auf die Ca-Gehalte und Konzentrationen der SE der Gruppe 1 und 2 untersucht werden (vgl. z.B. FAIRCHILD ET AL., 2006B). Damit der Einfluss der saisonal variierenden CO₂-Konzentration in der Bodenzone auf das Lösungsverhalten der Karstwässer und die variierenden Ca-Gehalte und Konzentrationen der SE der Gruppe 1 besser interpretiert werden können, wäre außerdem hilfreich, auch die CO₂-Gehalte der Bodenzonen (hochaufgelöst) zu bestimmen (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; FRISIA ET AL., 2011; RIECHELMANN ET AL., 2011; BREECKER ET AL., 2012; BORSATO ET AL., 2015; TREBLE ET AL., 2015; SMITH ET AL., 2016; RIECHELMANN ET AL., 2019B). Um vor allem das Auftreten von PCP und die Übertragung der im Tropfwasser gespeicherten Elementsignale genauer zu untersuchen, müsste zusätzlich zur Wasserchemie der Tropfwässer außerdem auch die Geochemie der frischen Calcitpräzipitate analysiert werden (vgl. z.B. VERHEYDEN ET AL., 2008; TREMAINE ET AL., 2013).

Die am Niederschlagssammler registrierten $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Verhältnisse zeigen schwerere (leichtere) Werte über die Sommermonate (Wintermonate) mit einer Wertespanne von 11,9 ‰ an. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert stimmt dabei sehr gut mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert an der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern überein. Gegen Ende des Monitorings wird die Saisonalität noch zusätzlich durch Schneefall über den Winterzeitraum verstärkt. Die berechnete Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagswerte im Rahmen des Temperatureffekts beläuft sich auf $0,22 \pm 0,03 \text{ ‰/}^\circ\text{C}$. Die aus den $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werten konstruierte LMWL fällt aufgrund der hohen Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und δD

sehr robust aus, passt gut zu der LMWL der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen gut mit der GMWL überein. Die für die Winterzeiträume konstruierte LMWL weist im Vergleich zu der LMWL der Sommerzeiträume aufgrund von geringeren Temperaturen, geringerer Evaporation und dem Auftreten von Schneefall höhere Werte für die Steigung s und den d -Überschuss auf. Der separat berechnete d -Überschuss bestätigt die höheren Werte über die Wintermonate. Die in den Karstkörper infiltrierende Niederschlagsmenge beläuft sich auf ca. 60 %, wobei über die Wintermonate 90 % des leichten und über die Sommermonate lediglich 27 % des schwereren Niederschlagssignals infiltrieren. Dadurch ist das infiltrationsgewichtete Mittel des gesamten Monitorings im Vergleich zu dem niederschlagsgewichteten Mittel in Richtung leichter $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Verhältnisse verschoben.

Das $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Niederschlags wird im Tropfwasser bei Wertespannen von nur 0,71-1,24 ‰ deutlich abgedämpft. Insgesamt fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwerte an allen fünf Tropfstellen sehr ähnlich aus. Trotzdem kann eine geringfügige Saisonalität an allen fünf Tropfstellen mit schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Winter erkannt werden, was eine ca. sechsmonatige Transitzeit des schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignals des Sommerniederschlags anzeigen würde. Alle Mittelwert-Datenpunkte der Tropfwässer an den fünf Tropfstellen liegen auf der LMWL und spiegeln damit die Isotopie des Niederschlags sehr gut wider. Damit kann ein Einfluss der schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Frankendolomits oder das Auftreten evaporativer Prozesse weitestgehend ausgeschlossen werden.

Aufgrund der höheren effektiven Infiltration über die Wintermonate ähneln die $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Verhältnisse der Tropfwassereinzelprouben und die jeweils gebildeten Mittelwerte deutlich stärker dem leichteren $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Inputsignal des Winterniederschlags bzw. dem infiltrationsgewichteten Mittel des Gesamtniederschlags.

Die ähnlich schweren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Gesteinsproben deuten auf einen in isotopischer Sicht homogenen Frankendolomit hin. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse der Pflanzenproben zeigen die Anwesenheit von C_3 -Vegetation oberhalb der ZooH an. Mit einer maximalen $\delta^{13}\text{C}$ -Differenz von 36,2 ‰ ist der Unterschied zwischen beiden C-Reservoirs stark ausgeprägt. Die Bodenproben weisen ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wie die Pflanzenproben und schwerer werdende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit zunehmender Bodentiefe auf.

Die im Rahmen des vergangenen Monitoring-Zeitraums (2010-2013) analysierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Tropfwassers liegen an TS 1 im Wertebereich des offenen Lösungssystems, während die Werte an TS 4 und 5 deutlich schwerer ausfallen, was bei einer geringmächtigeren Bodenzone auf ein geschlosseneres Lösungssystem hindeuten könnte. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an TS 1 und 5 weisen eine leichte Saisonalität mit schwereren Werten über die Sommermonate auf, welche an TS 1 durch PCP-Faktor 1 verursacht worden sein könnten. Schwerere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser über die Sommermonate könnten an TS 1 und 5 bei einer zeitgleich geringeren Tropfrate auch aus einer

längeren CO₂-Entgasung an der Höhlendecke oder am Stalaktiten resultiert haben, während diese Saisonalität im Tropfwasser an TS 4 bei über das Jahr gleichbleibenden Tropfraten nicht zum Tragen kommt. Die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tropfwasser an TS 4 und 5 im Vergleich zum Tropfwasser an TS 1 müssten also zusätzlich zu dem größeren Einfluss des Frankendolomits am Isotopensignal auch mit den insgesamt langsameren Tropfraten und der längeren CO₂-Entgasung in Verbindung stehen.

Die frischen Calcitpräzipitate an TS 1, 2 und 5 im aktuellen Monitoring-Zeitraum fallen im Hinblick auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser aus. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur und den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der Präzipitate fällt an TS 1 und 2 stark negativ aus; mit einer mittleren negativen Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung von $-0,39 \text{ ‰}/^\circ\text{C}$. Diese negative Temperaturabhängigkeit fällt größer aus als die positive Temperaturabhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags, weshalb insgesamt eine negative Abhängigkeit zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Calcit-Materials und der Temperatur bestehen muss.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der frischen Calcit-Präzipitate an TS 1, 2 und 4 fallen schwerer aus als die mithilfe der $\delta^{13}\text{C}$ -Tropfwasserwerte des vergangenen Monitorings berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers. Das Calcitmaterial an TS 5 fällt hingegen leichter und damit nahezu im isotopischen Gleichgewicht mit dem DIC des Tropfwassers aus. Gleichzeitig deutet eine hohe Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Calcitpräzipitate an TS 1 und 2 Ungleichgewichts- und/oder kinetische Fraktionierungsprozesse bei der Ausfällung des Calcitmaterials an, welche im Hinblick auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte nur geringe Auswirkung gehabt haben müssten.

Gleichzeitig schwerere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Calcitmaterials über die Wintermonate an TS 1 und 4 könnten aus einer stärkeren CO₂-Entgasung und der schnelleren Ausfällung des Calcitmaterials resultiert sein. Weiterhin spielt in Bezug auf TS 4 bei Tropfstellen mit langsameren Tropfraten auch der isotopische Austausch des DIC im Tropfwasser mit dem CO₂ der Höhlenatmosphäre eine wichtige Rolle, was im Winterzeitraum ebenfalls zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Calcitmaterials führen würde. Schwerere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Calcitmaterials an TS 2 über die Sommermonate könnten aus bereits schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Tropfwassers und schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen aus erhöhten Evaporationsprozessen resultiert sein. Ein weiterer Aspekt an TS 2 ist die temporäre Ausfällung von Aragonit bei insgesamt sehr guten Präzipitationsbedingungen. Dafür fallen die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der frischen Calcitpräzipitate über die Sommermonate jedoch noch zu leicht aus, weshalb lediglich eine Ausfällung einer Calcit/Aragonit-Mischung denkbar wäre.

In Bezug auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Tropfwassers wäre es zu empfehlen, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Bodenwassers (saisonal) zu ermitteln, um weitere Modifikationen des $\delta^{18}\text{O}$ -Inputs in der Bodenzone vor allem aufgrund von Evaporationsprozessen zu untersuchen (vgl. z.B. RIECHELMANN, 2010). Die beobachtete Verschiebung des Inputs und die daraus vermutete halbjährige

Transitzeit des Karstwassers müssten noch genauer und vor allem über eine noch längere Dauer untersucht werden, da nach dem Vorbild von KLUGE ET AL. (2010) darüber die genaue Bestimmung der Verweilzeiten und Alter der Karstwässer vergleichsweise einfach möglich wäre.

Um eine Verbindung zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Pflanzen- und Bodenproben herzustellen und um die direkten $\delta^{13}\text{C}$ -Inputwerte aus der Bodenzone in den Karstkörper zu ermitteln, müssten neben der (hochaufgelösten) Messung der CO_2 -Konzentrationen in der Bodenzone vor allem auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Bodenluft (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; FRISIA ET AL., 2011; RIECHELMANN ET AL., 2011; BREECKER ET AL., 2012; SMITH ET AL., 2016; RIECHELMANN ET AL., 2019B) oder die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Bodenwassers (vgl. z.B. FRISIA ET AL., 2011; RIECHELMANN ET AL., 2011) ermittelt werden. Die logische Folge wäre dann auch zusätzlich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Tropfwassers an den fünf Tropfstellen zu ermitteln (SPÖTL ET AL., 2005; TREMAINE ET AL., 2011; OSTER ET AL., 2012; PARTIN ET AL., 2013; FENG ET AL., 2014; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014; PRACNÝ ET AL., 2015). Über die $\delta^{13}\text{C}$ -Inputwerte der Pflanzen, die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Boden- CO_2 und des Bodenwassers sowie die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Tropfwässer könnte dann direkt auf ein offenes/geschlosseneres Lösungssystem oder den Einfluss weiterer $\delta^{13}\text{C}$ -Quellen auf das Tropfwassersignal geschlossen werden. In der Höhle könnte durch die Analyse der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Höhlenluft weiter zwischen den Einflussgrößen innerhalb der Höhle differenziert werden (vgl. z.B. SPÖTL ET AL., 2005; TREMAINE ET AL., 2011; BREECKER ET AL., 2012; VAN RAMPENBERGH ET AL., 2014).

Um das Auftreten möglicher Ungleichgewichts- und/oder kinetischer Fraktionierungsprozesse genauer zu untersuchen, müssten unter die Tropfstellen Uhrgläser/Glasplatten gelegt, darauf das frische Calcitmaterial abgelagert und an den Präzipitaten der Hendy-Test durchgeführt werden (vgl. z.B. RIECHELMANN, 2010; TREMAINE ET AL., 2011). Außerdem wäre es im Hinblick auf die Feststellung einer möglichen Präzipitation von Aragonit hilfreich, zusätzlich auch die Mineralogie frischer Präzipitate analysieren zu lassen (vgl. z.B. TREMAINE ET AL., 2011; CASTEEL & BANNER, 2015).

7.2 Hoचाufgelöste Isotopenanalyse an einem langsam wachsenden Speläothem mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und der Vergleich mit konventionellen Methoden (Micromill + IR-MS)

Stalagmit KTH-2 weist mit fünf optisch erkennbaren Zonen eine vergleichsweise hohe Anzahl an Wachstumszonen auf, weshalb möglicherweise mehrere Stalaktiten an der Bildung des Tropfsteins beteiligt waren. Mithilfe der Alter der $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsproben, welche zwischen 15 (0,1 mm DFT) und 4.170 (62,4 mm) Jahren liegen, konnten in den fünf Wachstumszonen vier Wachstumsbereiche (W1-4) über lineare Regression festgelegt und darüber ein Altersmodell mit Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen 7 und 45 $\mu\text{m}/\text{a}$ erstellt werden. W1 und W2 liegen in Wachstumszone 1, W3 besteht aus den Wachstumszonen 1-3 und W4 ist mit Wachstumszone 4 identisch. In den unteren Bereichen war die Abgrenzung der Wachstumszonen 2-5 und die Platzierung

der ^{14}C - und ^{230}Th /Datierungspunkte über eine variierende Richtung der Wachstumsachsen und erkennbaren gleichmäßigen Wachstumsschichten zuverlässig möglich. Hingegen muss die Platzierung der ^{14}C - und vor allem der ^{230}Th /U-Datierungspunkte in der obersten Wachstumszone 1 aufgrund des weitestgehend farblosen Farbeindrucks des Calcitmaterials sowie der ungleichmäßigen Ausbildung der Wachstumsschichten als deutlich unzuverlässiger beschrieben werden. Das Auftreten von größeren Auflösungszonen in Wachstumszone 1 verringert die Zuverlässigkeit der Datierung in dieser obersten Wachstumszone noch zusätzlich.

Dagegen konnte mithilfe der fünf ^{14}C -Bombenpeakproben im jüngsten Bereich von Stal-KTH-2 (W1) mit ^{14}C -Aktivitäten > 100 pMC ein rezentes Wachstum nach 1950 n. Chr. eindeutig nachgewiesen werden. Die geringeren ^{14}C -Aktivitäten in Stal-KTH-2 deuten auf eine stärkere Dämpfung des ^{14}C -Bombenpeak-Signals hin, was vermutlich auf die geringere hydrologische Aktivität von TS 3, die geringere Wachstumsrate von Stal-KTH-2 sowie den etwas größeren Einfluss des Frankendolomits auf den DIC in den Tropfwässern der KTH zurückzuführen ist. Das Maximum des Bombensignals in Stal-KTH-2 wurde auf das Jahr 1970 n. Chr. festgelegt, was einem Versatz von 6 Jahren im Vergleich zum atmosphärischen Signal entspricht. Das Signal wurde dabei um rund 80 % abgeschwächt.

Die hohen ^{232}Th - und niedrigen ^{238}U -Konzentrationen in den oberen fünf ^{230}Th /U-Datierungsproben im Bereich der Wachstumszone 1 stellen ein generelles Problem von Tropfsteinen aus dem Untersuchungsgebiet dar. Da dadurch deutliche Altersinversionen in den ^{230}Th -/Altern auftreten, wurden diese obersten fünf Proben, auch in Kombination mit der unzuverlässigen Festlegung der Datierungspunkte, nicht in das Altersmodell miteinbezogen. Hingegen konnte das Alter der ^{230}Th /U-Datierungsproben U6-U8 (Wachstumszonen 2, 4 und 5) bei vergleichsweise hohen ^{238}U und geringen ^{232}Th -Gehalten sehr zuverlässig bestimmt werden.

Die ^{14}C -Alter bleiben in der ersten Wachstumszone weitestgehend unbeeinflusst von den genannten Unsicherheiten, weshalb mithilfe der ^{14}C -Alter auch in Wachstumszone 1 die drei Wachstumsbereiche W1-3 zuverlässig festgelegt werden konnten. Das Altersmodell von Stal-KTH-2 wurde damit vor allem mithilfe der ^{14}C -Alter generiert. Der über zwei ^{14}C - und zwei ^{230}Th /U-Datierungsalter berechnete DCP für die Korrektur der ^{14}C -Alter beläuft sich auf ca. 331 Jahre bzw. rund 20 %.

Die einzelnen Regressionsgeraden des Altersmodells konnten mit hoher Genauigkeit an die ^{14}C - und ^{230}Th /U-Datierungspunkte angelegt werden. Da W3 (bereichsweise) über die Wachstumszonen 1-3 festgelegt wurde, muss sich hier die Wachstumsrichtung, jedoch nicht die Wachstumsgeschwindigkeit verändert haben, während zwischen den Wachstumszonen 3 und 4 und 4 und 5 ein Hiatus auftritt. Die Wachstumsform von Stal-KTH-2 kann gut mit den jeweiligen Wachstumsgeschwindigkeiten in Verbindung gebracht werden. Alle durchgeführten Anpassungen der linearen Regressionsgeraden liegen im Fehlerbereich der ^{14}C - und ^{230}Th /U-Datierungsalter. Der Wachstumsstopp von Stal-KTH-2 im

Jahr 2004 n. Chr. kann mit mehreren Argumenten begründet, jedoch nicht absolut sicher festgelegt werden. Insgesamt ist das Altersmodell von Stal-KTH-2 als sehr hochwertig und robust zu beschreiben. Während für die Auflösung der IR-MS-Analyse (90 μm) die Genauigkeit des Altersmodells vor allem im Bereich des Wachstumsbereichs W3 mit einer Wachstumsrate von 45 $\mu\text{m}/\text{a}$ als ausreichend hoch erscheint, müssten in den Wachstumsbereichen W1 und W2 das Altersmodell und die Wachstumsrate nochmals deutlich genauer bestimmt werden, um die mit 7 und 15 μm hochaufgelösten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Messergebnisse und die mit ca. 6 μm ebenfalls hochaufgelöste LA-ICP-MS-Spurenelementmessung zeitlich noch genauer einordnen zu können. Aufgrund der begrenzten Platzverhältnisse, des stark unregelmäßigen Verlaufs der nur teilweise sichtbaren Wachstumsschichten sowie der im Vergleich zu der Messauflösung großen Breite der ^{14}C - und $^{230}\text{Th}/\text{U}$ -Datierungsbohrungen, könnte in diesem Bereich die Auflösung auch für die Altersdatierung durch die Kombination aus Laserablation und MC-ICP-MS (LA-MC-ICP-MS) deutlich erhöht werden (FORD & WILLIAMS, 2007; FAIRCHILD & BAKER, 2012; SPÖTL & BOCH, 2012). EGGINS ET AL. (2005) und FORD & WILLIAMS (2007) nennen eine räumliche Auflösung von 100 μm und LIN ET AL. (2017) eine räumliche Auflösung von 400 μm und besser. Aufgrund der in situ-Anwendung wird außerdem die Probenvorbereitung und -präparation deutlich erleichtert, die Anzahl der Messungen stark erhöht und der Speläothem aufgrund der geringen benötigten Probenmenge weniger stark zerstört (EGGINS ET AL., 2005; HOFFMANN ET AL., 2009; SPOONER ET AL., 2016). FAIRCHILD & BAKER (2012) und SPOONER ET AL. (2016) sprechen von einem Probendurchsatz von 50 Proben/Tag.

Durch die kontinuierliche Altersbestimmung wäre zusätzlich dazu auch die lineare Interpolation zwischen den Einzeldatenpunkte hinfällig und die Genauigkeit des Altersmodells dadurch nochmals höher (EGGINS ET AL., 2005). Die hohe Messgeschwindigkeit besitzt jedoch den Nachteil, dass die Genauigkeit und Richtigkeit der Altersdatierung mittels LA-MC-ICP-MS im Vergleich zu der konventionellen Methode (Micromill + MC-ICP-MS) schlechter ausfallen (EGGINS ET AL., 2005; FORD & WILLIAMS, 2007; SPOONER ET AL., 2016). HOFFMANN ET AL. (2009) gehen von Genauigkeiten (2σ ; $n = 10-15$) von 1 und 5 % für Proben mit hohen und geringen U-Gehalten aus und LIN ET AL. (2017) nennen eine Genauigkeit von 4,5 % (2σ) bei 3-4 Wiederholungsmessungen. SPOONER ET AL. (2016) führen unter anderem eine Altersungenauigkeit von 800 Jahren (2σ) im Altersbereich von 0-10.0000 Jahren an. Trotzdem könnten die großen Datierunsicherheiten in der obersten, besonders kritischen Wachstumszone über Mehrfachmessungen in Form mehrerer Messlinien entlang der Wachstumsachse durch LA-MC-ICP-MS-Messungen sicherlich deutlich verbessert werden.

Die beiden $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Datensätze zeigen einen gleichmäßigen Offset zu dem $\delta^{18}\text{O}$ -IRMS-Datensatz an. Die Daten der SIMS-Messlinien ML O1 und ML O2 fallen dabei um ca. 1,1 und rund 1,3 % leichter aus,

weshalb die beiden SIMS-Datensätze für einen besseren Vergleich zwischen der SIMS- und IR-MS-Messung auf den $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert der IR-MS-Daten (-7,09 ‰) normalisiert wurden. Der Vergleich der beiden SIMS-Messlinien wurde hingegen mit den nicht normalisierten Datensätzen durchgeführt.

Die Verläufe der beiden Messlinien ML O1 und ML O2 stimmen sehr gut überein, was eine Korrelation von $r_p = 0,59$ ($p < 0,001$, $n = 963$, $r_{sp} = 0,60$) zwischen beiden Datensätzen bestätigt. Für die geglätteten Datensätze (5-Punkte) erhöht sich die Korrelation auf $r_p = 0,74$ ($p < 0,001$, $n = 963$, $r_{sp} = 0,74$). Die Wertespanne der Differenz zwischen beiden Messlinien beläuft sich auf -1,21 bis +1,57 ‰. Größere Schwankungen in der stabilen Sauerstoffisotope $> 0,5$ -1,0 ‰ werden dabei durch beide Werteverläufe besonders gut nachgebildet.

Bereiche, in denen die Werteverläufe von ML O1 und ML O2 stärker voneinander abweichen, können vermutlich vor allem auf leicht veränderte Messbedingungen infolge von kleinräumig auftretenden, leicht erhöhten Porositäten und veränderten Calcitstrukturen zurückgeführt werden. Der Großteil der Differenzen zwischen den beiden Datensätzen liegt jedoch innerhalb der (addierten) durchschnittlichen Messunsicherheit (2 SD) der Standardmessung im Rahmen der beiden SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen ($\pm 0,82$ ‰). Bei lediglich 71 von 963 Messpunkten liegt die Differenz außerhalb dieser Messunsicherheit, was einem Anteil von 7,37 % entspricht. Aufgrund der hohen Übereinstimmung wurde aus beiden Datensätzen eine Durchschnittsline gebildet.

Auch die beiden $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Datensätze zeigen einen gleichmäßigen Offset zu dem $\delta^{13}\text{C}$ -IRMS-Datensatz an, welcher bei Unterschieden von ca. 1,0 (ML C1) und etwa 1,2 ‰ (ML C2) hier etwas geringer ausfällt. Auch hier wurden die beiden SIMS-Datensätze für den Vergleich mit den IR-MS-Daten auf den $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert der IR-MS-Daten (-8,94 ‰) normalisiert, während der direkte Vergleich der SIMS-Messlinien untereinander mit den nicht normalisierten Datensätzen durchgeführt wurde.

Die Verläufe der beiden Messlinien stimmen gut überein, was eine Korrelation von $r_p = 0,72$ ($p < 0,001$, $n = 44$, $r_{sp} = 0,72$) zwischen beiden Datensätzen bestätigt. Für die ungeglätteten Datensätze (5-Punkte) erhöht sich die Korrelation auf $r_p = 0,95$ ($p < 0,001$, $n = 44$, $r_{sp} = 0,93$). Die Wertespanne der Differenzen liegt zwischen -2,69 und 2,64 ‰. Der starke Werteanstieg hin zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von > 3 ‰ kann durch beide Werteverläufe besonders gut nachgebildet werden.

Der starke Anstieg und die starken Variationen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu Beginn und im Bereich der porösen Schicht können vermutlich mit einer hohen Anzahl an Detritus-Einschlüssen in Verbindung gebracht werden. Handelte es sich dabei um Partikel des Frankendolomits und würde der Primärionen-Messstrahl diese Partikel teilweise anschneiden, würde das in deutlich schwereren und gleichzeitig stärker schwankenden $\delta^{13}\text{C}$ -Signalen resultieren. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Signalverläufe werden hingegen weniger stark durch die Partikel beeinflusst, da der Unterschied bezüglich der Isotopensignale zwischen dem reinen Calcit und dem Frankendolomit für $\delta^{18}\text{O}$ mit 6,31 ‰ geringer ausfällt als für $\delta^{13}\text{C}$ (14,9 ‰).

Die Differenzen zwischen den beiden Datensätzen von ML C1 und ML C2 liegen häufig innerhalb der (addierten) durchschnittlichen Messunsicherheit (2 SD) der Standardmessung im Rahmen der beiden SIMS- $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen ($\pm 1,20\text{ ‰}$). Bei 11 der 44 Messpunkte liegt der Differenzwert außerhalb der Messunsicherheit, was einem Anteil von 25 % entspricht. In Anbetracht der vergleichsweise großen Distanz zwischen beiden Messlinien kann aber trotzdem von einem akzeptablen Ergebnis gesprochen werden. Auch die beiden $\delta^{13}\text{C}$ -Datensätze wurden zu einer Durchschnittslinie zusammengefasst.

Die normalisierten durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten können die $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Daten sehr gut nachbilden und zeigen aufgrund der vier- bis fünf- bzw. 12- bis 13-fachen höheren Auflösung deutlich stärkere Variationen und einen größeren Wertebereich an. Häufig stellen die IR-MS-Daten eine Mittelung der SIMS-Daten dar, bei denen kleinräumige stärkere Variationen vollständig herausgefiltert werden. Für einen noch direkteren Vergleich wurden die $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Daten an die Auflösung der $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Daten angepasst. Die gute optische Übereinstimmung zwischen beiden Datensätzen wird hier durch eine Korrelation von $r_p = 0,62$ ($p < 0,001$, $n = 84$, $r_{sp} = 0,60$) untermauert.

Der beobachtete Offset von ca. 1,2 ‰ zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS- und $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Daten kann dabei höchstwahrscheinlich auf einen Matrixeffekt zwischen dem für die Standardisierung verwendeten kristallinen Marmor-Inhouse-Standard und dem kompakten bis porösen Calcitmaterial von Stal-KTH-2 zurückgeführt werden. Dieser Einfluss des Matrixeffekts wurde durch eine Testlinienmessung mit einer Auflösung von 2 μm direkt neben ML O1 bestätigt, deren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im Vergleich zu ML O1 (7 μm Auflösung) nochmals leichtere Werte und damit einen noch größeren Offset anzeigten.

Die normalisierten durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten können die $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Daten ebenfalls sehr gut nachbilden und zeigen aufgrund der vier- bis fünffachen Datenauflösung ebenfalls eine stärkere Wertevariation an. Für einen direkteren Vergleich wurden auch hier die $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Daten an die Auflösung der $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Daten angepasst. Die optisch gute Übereinstimmung zwischen beiden Datensätzen wird durch eine Korrelation von $r_p = 0,81$ ($p < 0,001$, $n = 11$, $r_{sp} = 0,82$) unterstrichen. Der starke Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse hin zu schwereren Werten kann dabei in beiden $\delta^{13}\text{C}$ -Datensätzen in ähnlichem Ausmaß nachgewiesen werden. Der Offset von ca. 1,0 ‰ zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS- und $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Daten wird ebenfalls auf das Auftreten des Matrixeffektes zurückgeführt.

Um die Entstehung des Offsets infolge einer falschen Referenzierung der SIMS-Analyse (vgl. KOLODNY ET AL., 2003) sicher ausschließen zu können, müsste der verwendete Marmor-Inhouse-Standard noch genauer untersucht werden. Um die Homogenität auch auf mm-Ebene zu prüfen, wären hier auch IR-MS-Mehrfachmessungen auf mm-Ebene nötig, indem keine größeren Pulverproben, sondern vielmehr einzelne Körnchen analysiert werden (Pers. Komm., PROF. DR. AXEL K. SCHMITT, UNIVERSITÄT HEIDELBERG) Als kompliziert stellt sich außerdem heraus, dass für die IR-MS-Analyse von Stal-KTH-2 und die SIMS-

Proben zwei unterschiedliche Standardmaterialien verwendet wurden. Demnach wäre es hilfreich, sowohl den für die IR-MS-Analyse verwendeten Carrara-Inhouse-Standard (KIT) nochmals mittels SIMS zu analysieren, als auch den für die SIMS-Analyse verwendeten Marmor-Inhouse-Standard (Universität Heidelberg) ein weiteres Mal mittels IR-MS (am Institut für Angewandte Geowissenschaften des KIT) zu messen, um hier die Referenzierung der SIMS-Messung zu festigen.

Dass die Anwesenheit von Mikroporen und Mikrorissen zu dem beobachteten Offset geführt hat (vgl. LIU ET AL., 2015), scheint weitestgehend unrealistisch zu sein. Um dies dennoch zu überprüfen, wäre es hilfreich, von dem mittels SIMS untersuchten Tropfsteinstück Dünnschliffe anzufertigen und diese entlang der Messlinien hochaufgelöst auf mögliche strukturelle Unterschiede hin zu untersuchen. LIU ET AL. (2015) gehen darüber hinaus davon aus, dass möglicherweise auch Fluideinschlüsse im Calcitmaterial für den Offset verantwortlich sein könnten. Weiterhin stellte ORLAND (2012) fest, dass auch org. Material in der Calcitstruktur $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Messungen beeinflussen könnte, während konventionelle $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Methoden davon weitestgehend unbeeinflusst blieben, weshalb nach LIU ET AL. (2015) auch org. Material für den Offset verantwortlich sein könnte.

Um den Matrixeffekt zumindest für die $\delta^{13}\text{C}$ -SIMS-Analyse zu überprüfen und zu umgehen, könnte außerdem auch ein Teilstück von Stal-KTH-2 als Standardmaterial für die SIMS-Analyse dienen, welches zuvor gegen einen zertifizierten Standard eingemessen wurde. Wie die $\delta^{13}\text{C}$ -IR-MS-Analyse entlang der Wachstumsachse gezeigt hat, ist Stal-KTH-2 über den Großteil seines Wachstumsbereichs im Hinblick auf die stabile Kohlenstoffisotope extrem homogen ausgebildet, weshalb ein Teilstück in diesem Wachstumsbereich als homogenes Standardmaterial dienen könnte. Demnach wäre es möglich, einen Teilbereich entlang der Wachstumsachse von Stal-KTH-2 mittels Micromill herauszufräsen und dessen Homogenität anschließend durch eine Rasterprobenahme mittels Micromill und der anschließenden $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Messungen zu überprüfen, um – bei weitestgehend gleichbleibenden $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen – dieses Teilstück als Referenzmaterial für die SIMS-Messung zu verwenden.

Um bei zukünftigen hochaufgelösten SIMS-Messungen den Einfluss des Matrixeffekts auf die SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ - und SIMS- $\delta^{13}\text{C}$ -Daten einschätzen und einen möglichen Offset auf relativ einfache Art und Weise korrigieren zu können, können zusätzlich zu der hochaufgelösten SIMS-Messung in definierten Abständen Proben mittels Micromill herausgebohrt und damit zusätzliche punktuelle IR-MS-Messungen durchgeführt werden. Eine solche Micromill-Beprobung wäre davor oder nachträglich in unmittelbarer Umgebung zu den SIMS-Messlinien oder nachträglich direkt auf der SIMS-Messlinie denkbar. Diese punktuell ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Verhältnisse könnten anschließend mit den in unmittelbarer Umgebung registrierten $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Verhältnissen verglichen werden, um dadurch ein mögliches Auftreten des Matrixeffekts zu erkennen und die Stärke des auftretenden Offsets abzuschätzen. Im Anschluss daran könnte die Offset-Korrektur bei großen Unterschieden

individuell für einzelne Transekte oder insgesamt einheitlich über einen mittleren Offset-Wert durchgeführt werden. Die nur punktuell vorliegenden $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -IR-MS-Verhältnisse könnten damit als Referenz- bzw. Ankerpunkte für die kontinuierlichen hochaufgelösten $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Verhältnisse dienen. Ein solches Vorgehen wurde bereits von KOLODNY ET AL. (2003) durchgeführt.

7.3 Rekonstruktion paläoklimatischer Extremereignisse in der Region Franken anhand von Speläothemen in Kombination mit historischen Stadtarchiven

Außergewöhnlich kalte und trockene Winterverhältnisse zur Zeit der LIA können unter anderem mit einem negativen NAO-Index in Verbindung gebracht werden, sodass in Mitteleuropa bei NAO-Bedingungen geringere Wintertemperaturen in geringeren Winterniederschlagsmengen resultieren. Dieser Zusammenhang kann auch für die beiden DWD-Stationen Bamberg und Gößweinstein beobachtet werden. Die mittlere Temperaturabhängigkeit der Winterniederschlagsmenge liegt dabei bei ca. 5 %/°C. Für den Niederschlagssammler auf Höhe der ZooH konnte ebenfalls eine Beziehung zwischen der Wintertemperatur und der Winterniederschlagsmenge erkannt werden; mit einer Temperaturabhängigkeit der Winterniederschlagsmenge von 13 %/°C.

Überträgt man die Temperaturabhängigkeiten von 5 und 13 %/°C auf den Monitoring-Zeitraum und berechnet den theoretischen Einfluss einer um 1 und 2 °C kälteren Wintertemperatur auf die Winterniederschlagsmenge und das infiltrationsgewichtete $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignal, dann würden diese bei jeweils 2 °C Temperaturabnahme in um +0,34 und +0,45 ‰ schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Niederschlagssignalen resultieren. Eine theoretische Temperaturabhängigkeit von 30 %/°C würde bei 2 °C Temperaturabnahme zu einem um +0,72 ‰ schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Signal führen. Diese einfachen Berechnungen stimmen grob mit durchgeführten Modellierungen überein.

Da die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropfwässer vor allem das leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Inputsignal des Winterniederschlags widerspiegeln, muss eine verringerte Winterniederschlagsmenge demnach auch Auswirkungen auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Tropfwässer besitzen und geringere Winterniederschlagsmengen in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen im Tropfwasser und Calcitmaterial resultieren. Die negative Temperaturabhängigkeit zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten frischer Calcitpräzipitate und der Temperatur würden bei geringeren Temperaturen noch zusätzlich zu schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Calcitmaterial führen. Außergewöhnlich kalte und trockene Winterverhältnisse im Zeitraum der LIA resultierten somit in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2, weshalb der Zeitraum der LIA anhand der schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 auf den Zeitraum 1450-1800 n. Chr. festgelegt werden konnte. Im Gegensatz dazu konnte der Zeitraum der MCA, in dem wärmere und feuchtere Winterverhältnisse vorherrschten, durch leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse auf den Zeitraum 1000-1300 n. Chr. festgelegt werden.

Kältere (und trockenere) (Winter-)verhältnisse über den Zeitraum der LIA führten aufgrund einer verringerten Vegetationsdichte und einer verringerten mikrobiellen Aktivität zusätzlich zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2. Die hohe Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 im Zeitraum der LIA resultieren demnach nicht aus einer Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierung, sondern vor allem aus einer ähnlichen Reaktion der beiden stabilen Isotopenverhältnisse auf die klimatischen Bedingungen. Höhere Mg/Ca-Verhältnisse zur Zeit der LIA zeigen das Auftreten von PCP infolge der trockeneren Bedingungen an, was ebenfalls zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnissen geführt hätte. Das Auftreten von PCP kann durch erhöhte Ba/Ca-Verhältnisse und die hohe Korrelation zwischen den Mg/Ca- und Ba/Ca-Verhältnissen bestätigt werden.

Erhöhte Na-Gehalte und die Korrelationen zwischen den Na-Gehalten mit den Mg-, Sr- und Ba-Konzentrationen zeigen eine erhöhte Silikatverwitterung im Zeitraum der LIA an. Erhöhte P-Konzentrationen deuten genau wie die schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse auf einen Rückgang der Vegetation hin, was durch die hohe Korrelation zwischen beiden Proxies bestätigt wird. Durch den Rückgang der Vegetation kam es außerdem zu einer vermehrten Bildung von Kolloiden und/oder organo-metallischen Komplexen und einem vermehrten Transport von Al-Ionen im Tropfwasser, was die hohe Al-Konzentration zur Zeit der LIA und die hohe Korrelation zwischen P und Al andeutet.

Mit schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen zur Zeit der LIA fügt sich Stal-KTH-2 in eine lange Reihe von europäischen Speläothemen ein, die ebenfalls ein schwereres $\delta^{18}\text{O}$ -Signal zur Zeit der LIA aufweisen, was wiederum über einen geringeren Einfluss des Winterniederschlags begründet wurde. Neben einem geringeren NAO-Index werden diese klimatischen Verhältnisse zur Zeit der LIA auch auf eine geringere Sonneneinstrahlung und eine erhöhte Anzahl an Vulkanausbrüchen zurückgeführt. Bei einem Vergleich mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal eines zweiten europäischen Speläothem konnte der über die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von Stal-KTH-2 festgelegte Zeitraum der LIA bestätigt werden. Über einen direkten Vergleich mit dem $\delta^{18}\text{O}$ -Signal eines dritten europäischen Stalagmiten wurde geschlussfolgert, dass sich die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse zur Zeit der LIA in Stal-KTH-2 vor allem aus einer geringeren Winterniederschlagsmenge und weniger aus einem direkten Einfluss der Temperatur im Rahmen der Calcitpräzipitation entwickelt haben. Damit wurde in Stal-KTH-2 ein indirektes Temperatursignal infolge der Abhängigkeit der Winterniederschlagsmenge von der Wintertemperatur gespeichert.

Die hohe Korrelation zwischen den $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 und dem Verlauf des NAO-Indexes im Zeitraum 1000-2004 n. Chr. zeigt, dass vor allem ein variierender NAO-Index für die stark unterschiedlichen klimatischen Bedingungen zur Zeit der MCA und der LIA verantwortlich gewesen sein muss. Fehlende Korrelationen zur Zeit der LIA zeigen aber, dass die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in diesem Zeitraum nicht nur allein aufgrund von NAO-Bedingungen entstanden sein müssen, sondern

eine Kombination aus einem geringeren NAO-Index, einer geringeren Sonneneinstrahlung und vermehrten Vulkanausbrüchen darstellen.

Über den Verlauf der 30-jährigen gleitenden Häufigkeiten der Hochwasser-Chronologie aus dem historischen Archiv konnten im Zeitraum 1300-2000 n. Chr. insgesamt sechs extreme Hochwasser-/Kälteperioden identifiziert werden. Diese sechs Hochwasser-/Kälteperioden können unter Berücksichtigung der Datiergenauigkeit so auch im Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 anhand von schwereren Werten identifiziert werden. Damit stellen die sechs Hochwasser-/Kälteperioden sechs Zeiträume dar, in denen aufgrund von außergewöhnlich kalten Wintertemperaturen in Nürnberg eine Vielzahl von Hochwasserereignissen durch den Prozess des Eisstaus auftreten konnte und gleichzeitig schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 verursacht wurden. Die jeweiligen Hochwasser-/Kälteperioden müssen jedoch durch zwischengeschaltete wärmere Phasen unterbrochen worden sein. Die beiden stärksten bzw. deutlichsten Hochwasser-/Kälteperioden in der Hochwasser-Chronologie in der Hochzeit der LIA fallen auch im $\delta^{18}\text{O}$ -Verlauf von Stal-KTH-2 am stärksten bzw. deutlichsten aus, weshalb hier nicht nur das Auftreten, sondern auch die Stärke der Perioden übereinstimmen. Alle fünf von den Historikern näher untersuchten extremen Hochwasserereignisse fanden in dieser Hochzeit der LIA statt.

Die überwiegend gleichzeitig aufgetretenen Zeiträume der Hochwasser-/Kälteperioden 1-4 in der Hochwasser-Chronologie und in Stal-KTH-2 können überwiegend mit negativen NAO-Indexen und Zeiträumen verringerter Sonneneinstrahlungen und ab 1500 n. Chr. auch mit einer geringeren Wintertemperatur in Verbindung gebracht werden. Hochwasser-/Kälteperiode 1 (1320-1355 n. Chr.) fällt dabei vor allem mit dem Wolf-Minimum und Hochwasser-/Kälteperiode 2 (1380-1465 n. Chr.) ebenfalls mit stark verringerten Sonneneinstrahlungswerten zusammen. Hochwasser-/Kälteperioden 3 (1520-1600 n. Chr.) und 4 (1630-1745 n. Chr.) treten nahezu zeitgleich zu dem Spörer- und Maunder-Minimum auf. Zwischen den Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 wird außerdem sowohl in der Hochwasser-Chronologie (weniger Hochwasserereignisse) als auch in Stal-KTH-2 (leichtere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte) eine auffällig starke Warmzeit registriert. Diese Warmzeit kann neben ebenfalls leichteren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in weiteren europäischen Tropfsteinen auch anhand von leichteren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, geringeren Mg/Ca-Verhältnissen und geringeren P-Konzentrationen in Stal-KTH-2 registriert werden. Das Auftreten der LIA in Stal-KTH-2 wurde damit mithilfe eines Multiproxy-Ansatzes eindeutig festgestellt.

Das Auftreten von Hochwasser-/Kälteperiode 5 (1805-1855 n. Chr.) ist ebenfalls noch zuverlässig mit NAO-Verhältnissen und geringeren Sonneneinstrahlungswerten (Dalton-Minimum) zu begründen. Hingegen können die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse im Zeitraum der Hochwasser-/Kälteperiode 6

(1875-1960 n. Chr.) nur noch zu Beginn mit kälteren und trockeneren klimatischen Winterverhältnissen in Verbindung gebracht werden. Ab etwa 1900 n. Chr. werden hier schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse vor allem auch mit zusätzlich auftretenden Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen begründet, welche mit erhöhten Grabungs- und Forschungstätigkeiten und damit veränderten Ventilationsbedingungen ab diesem Zeitpunkt in der KTH in Verbindung gebracht werden können. Ein Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse ab etwa 1900 n. Chr. würde hier ebenfalls für das Auftreten von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen sprechen.

Zusätzlich zu der längerfristigen Beeinflussung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse durch längerfristig variierende NAO-Verhältnisse und Sonneneinstrahlungswerte können im Verlauf der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse von Stal-KTH-2 auch Peaks mit kurzzeitig schwereren Werten beobachtet werden, welche unter Berücksichtigung der Datierungenauigkeit von Stal-KTH-2 zeitgleich bzw. kurz nach erhöhten Strahlungsantriebswerten infolge von Vulkanausbrüchen auftreten. Damit konnten über diese kurzzeitig schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse, welche dann vor allem aus den geringeren Temperaturen nach solchen Vulkanausbrüchen resultieren müssen, die Ausbrüche des Kuwae (1452/1453 n. Chr.), eines bislang unbekanntes Vulkans (1808/1809 n. Chr.), des Tambora (1815 n. Chr.) und des Krakatau (1883 n. Chr.) eindeutig in Stal-KTH-2 nachgewiesen werden.

Während die Hochwasser-/Kälteperioden 1-4 in der Hochwasser-Chronologie und Stal-KTH-2 noch vergleichsweise gleichzeitig registriert werden konnten, weichen die Zeiträume der Hochwasser-/Kälteperioden 5 und 6 in beiden Archivtypen stärker voneinander ab, wobei die in Stal-KTH-2 registrierten Hochwasser-/Kälteperioden noch deutlich besser mit Zeiträumen kälterer klimatischer Bedingungen übereinstimmen. Die ungenauere Festlegung der Zeiträume im historischen Archiv könnte einerseits mit der mangelnden Verlässlichkeit der Hochwasser-Chronologie nach dem 17. Jh. in Verbindung stehen. Andererseits könnte durch den stetig verbesserten Hochwasserschutz in Nürnberg, gerade ab etwa 1750 n. Chr., der Zusammenhang zwischen außergewöhnlich kalten (und trockeneren) Winterverhältnissen und dem Auftreten von Hochwasserereignissen weitestgehend entkoppelt worden sein, sodass kalte und trockene Winterverhältnisse lediglich noch in schwereren $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnissen in Stal-KTH-2 resultiert hätten.

Die Anstiege der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 um 1965 n. Chr. deuten ab diesem Zeitpunkt auf den Einfluss von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen hin, deren Auftreten mit der ersten und zweiten Erschließungsphase der GTH in Verbindung gebracht wird. Infolge der künstlichen Öffnung der GTH und der Erschließung bzw. Anlegung der KTH wurden die Ventilationsbedingungen im Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 gravierend verändert und die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 infolge von starken Ventilationsprozessen in positiver Richtung

deutlich erhöht. Der Anstieg der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse fällt dabei genau mit dem Beginn der porösen Schicht im rezentesten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 zusammen, weshalb durch die erhöhten Ventilationsbedingungen auch das Calcitgefüge von Stal-KTH-2 von einem gleichmäßigen Säulen-Gefüge zu einem ungleichmäßigen dendritischen Gefüge verändert wurde. Ab etwa 1973 n. Chr. zeigen leichter werdende $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse einen geringeren Einfluss von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen und damit geringere Ventilationsbedingungen an.

Dadurch, dass der Verbindungsgang zwischen der GTH und KTH in direkter Nähe zu der Tropfsteinnische angelegt wurde, in der sich Stal-KTH-2 bilden konnte, wurden vermehrt Gesteins-, Sediment- und Bodenpartikel auf dem Speläothem abgelagert und in die Calcitstruktur eingebaut, weshalb auch die Mg/Ca-Verhältnisse sowie die Konzentrationen der SE der Gruppe 2 (Al, Fe, Zn) mit Beginn der porösen Schicht, also ab etwa 1965 n. Chr., stark erhöht wurden. Die Mg/Ca- und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse konnten dabei durch das Auftreten von PCP (in positiver Richtung) zusätzlich ansteigen. Weiterhin könnten die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse infolge der Ablagerung von Frankendolomit-Partikeln ebenfalls erhöht worden sein. Auch die Mg/Ca-Verhältnisse und SE-Konzentrationen zeigen nach 1973 n. Chr. deutlich geringere, aber immer noch erhöhte Werte an.

Die erste und zweite Erschließungsphase der GTH (und KTH) fand jedoch bereits im Zeitraum 1922-1931 n. Chr. statt, weshalb die auffälligen $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^{13}\text{C}$ - und SE-Signale erst um ca. 40 Jahre verschoben registriert wurden. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass es zeitgleich zu der ersten und zweiten Erschließungsphase der GTH (und KTH) zu einer Wachstumsunterbrechung kam und sich in dieser Zeit Detritusmaterial auf der Oberfläche von Stal-KTH-2 ablagern konnte. Bei einem Wiedereintreten des Wachstumsprozesses um 1965 n. Chr. wurden die Detrituspartikel in das Calcitmaterial eingebaut. Gleichzeitig müssen auch zu diesem Zeitpunkt noch erhöhte Ventilationsprozesse für die schwereren $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und die Ausbildung des dendritischen Gefüges verantwortlich gewesen sein. Der Abfall der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse um 1973 n. Chr. könnte mit dem Umbau der KTH zum Höhlenlabor und den damit reduzierten Ventilationsprozessen in Verbindung stehen. Die nach 1965 n. Chr. vereinzelt noch auftretenden erhöhten SE-Konzentrationen können demnach mit den Tätigkeiten der FHKF in der KTH in Verbindung gebracht werden. Damit konnten auch die anthropogenen Veränderungen in der KTH (und GTH) mithilfe eines Multiproxy-Ansatzes in Stal-KTH-2 eindeutig festgestellt werden.

Über den in dieser Forschungsarbeit betrachteten Zeitraum zwischen 1300 und 2004 n. Chr. konnte somit ein Zusammenhang zwischen den historischen und geochemischen Informationen eindeutig festgestellt und damit das Hauptziel des CheckExtrema-Projekts, ähnliche bzw. übereinstimmende Informationen und Anzeichen auf Hochwasserereignisse sowohl über historische als auch

geochemische Informationen zu generieren, zuverlässig erreicht werden. Ein zukünftiger Schritt muss jetzt sein, über die aussagekräftigsten Klimasignale in Stal-KTH-2 im Überschneidungszeitraum, also vor allem die $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^{13}\text{C}$ und Mg/Ca-Verhältnisse sowie die P-Konzentrationen, noch weitere Zeiträume mit ähnlichen Klimasignalen zu identifizieren. Dadurch wäre es möglich, über schwerere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Signale sowie höhere Mg/Ca-Verhältnisse und P-Konzentrationen auch in der Vergangenheit Zeiträume mit außergewöhnlich kalten (und trockenen) (Winter-)verhältnissen erkennen zu können. Die zeitliche Auflösung wäre bei einer räumlichen Auflösung der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Datensätze von 90 μm und einer räumlichen Auflösung der Spurenelementdaten von ca. 6 μm gerade im Wachstumsbereich W3 (45 $\mu\text{m}/\text{a}$) mit einer zweijährigen und mindestens jährlichen Auflösung außergewöhnlich hoch, um mithilfe von Stal-KTH-2 das Klima der vergangenen ca. 4.000 Jahre hochaufgelöst zu untersuchen. Dabei spielt vor allem der erfolgreich angewandte Multiproxy-Ansatz eine wichtige Rolle, um etwaige Fehlinterpretationen einzelner Klimaproxies zu vermeiden, da alle bislang betrachteten Messgrößen über die gesamte Wachstumsdauer von Stal-KTH-2 (hochaufgelöst) verfügbar sind.

Schwerere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in der Vergangenheit würden demnach Zeiträume anzeigen, in denen (bei noch fehlendem Hochwasserschutz) vermehrt Hochwasserereignisse infolge von Eisstau-Prozessen aufgetreten sind. Damit könnte Stal-KTH-2 als länger zurückreichendes Hochwasserarchiv für das Gebiet um die Fränkische Schweiz bzw. für das Gebiet um Nürnberg genutzt werden. Zusätzlich dazu wäre es nicht nur möglich, die Zeiträume mit vermehrt auftretenden Hochwasserereignissen generell in Stal-KTH-2 zu erkennen, sondern auch über die Schwere der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen den Ausmaßen der jeweiligen Hochwasser-/Kälteperioden zu differenzieren. Die Hochwasser-/Kälteperioden 3 und 4 haben gezeigt, dass außergewöhnlich kalte (und trockene) (Winter-)verhältnisse mit einer besonders hohen Zahl an Überflutungsereignissen auch auffällig schwere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Stal-KTH-2 verursachen. Damit konnten die geochemischen Informationen im geologischen Archiv mithilfe der historischen Informationen noch zusätzlich kalibriert werden.

Die Identifikation von einzelnen Überschwemmungsevents bzw. die Zuordnung einzelner schwererer $\delta^{18}\text{O}$ -Peaks zu Einzelereignissen scheint in Anbetracht der zahlreichen Einflüsse auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse, des vergleichsweise starken Signalrauschens der Isotopenwerte sowie der für diesen Zweck vergleichsweise zu hohen Datierunsicherheit von ca. ± 50 Jahren hingegen nicht zuverlässig möglich zu sein. Hier kommt erschwerend hinzu, dass die Vegetation (und damit auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse und P-Konzentrationen) auf kurzzeitige klimatische Veränderungen weniger stark reagiert und damit ein Multiproxy-Ansatz in diesem Fall vermutlich nicht angewendet werden könnte. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 können somit vor allem dafür genutzt werden, länger anhaltende Zeiträume und Perioden mit außergewöhnlich kalten klimatischen Verhältnissen anhand von schwereren Werten zu identifizieren, in denen dann vermehrt auch Hochwasserereignisse aufgetreten sein müssten. Dass

die $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 in Ausnahmesituationen aber trotzdem schnell und deutlich auf kurzzeitig veränderte klimatische Bedingungen reagieren, konnten die identifizierten schwereren Wertepicks nahezu zeitgleich bzw. kurz nach den Vulkanausbrüchen zeigen. Diese Peaks können zusätzlich dafür genutzt werden, um das Altersmodell zu verifizieren. Daher kann vor allem auch die durchgeführte hochaufgelöste $\delta^{18}\text{O}$ -SIMS-Analyse als wichtiger und entscheidender Schritt im Rahmen des CheckExtrema-Projekts bewertet werden.

Ein weiterer Schritt im CheckExtrema-Projekt kann sein, die in Stal-KTH-2 gespeicherten Klimainformationen über die Klimaproxies eines zweiten Tropfsteins, entnommen aus der ZooH oder KTH, zu verifizieren, um bei einem ähnlichen Verlauf der Proxies mögliche Fehlinterpretationen ausschließen zu können. Ein solcher Replikationstest wurde bereits von DORALE & LIU (2009) empfohlen. Dabei muss jedoch sichergestellt werden, dass nicht beide betrachteten Speläotheme bzw. beide Tropfstellen und Tropfwässer durch die gleichen Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozesse beeinflusst werden. Sind die Wachstumsbedingungen und die wichtigsten Parameter der Tropfstellen verschieden, die Isotopenverläufe jedoch ähnlich, wurden die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Signale in den Speläothemen höchstwahrscheinlich allein durch Klimavariationen an der Oberfläche verursacht. Der Replikations-Test wäre damit bestanden. (DORALE & LIU, 2009)

Die Übereinstimmung der $\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Stal-KTH-2 mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten weiterer europäischer Speläotheme zur Zeit der LIA hat jedoch gezeigt, dass die gespeicherten Klimasignale in Stal-KTH-2 nicht unbedingt ein regionales Phänomen der Region Franken darstellen, sondern aufgrund des weltweiten Einflusses der LIA ein überregionales, europaweites Klimasignal anzeigen. Demnach könnten die Hochwasserverhältnisse im fränkischen Raum möglicherweise also auch mithilfe von Speläothemen aus entfernteren Höhlen reproduziert werden. Genauso könnte Stal-KTH-2 aber auch ein Klima- und Hochwasserarchiv für Hochwassergebiete außerhalb von Franken und/oder Deutschland darstellen. Bei einem solch weit verbreiteten Klimasignal wäre es demnach theoretisch auch möglich, den Replikationstest nicht nur mithilfe von Speläothemen aus einer Höhle, sondern auch mithilfe von Speläothemen aus mehreren europäischen Höhlen durchzuführen, um europaweite Perioden, in denen aufgrund von außergewöhnlich kalten Winterverhältnissen besonders viele Hochwasserereignisse aufgetreten sind, zu identifizieren. Dass dieser Ansatz möglich ist und ein identisches $\delta^{18}\text{O}$ -Signal in zahlreichen Speläothemen wiedergefunden werden kann, haben die Untersuchungen von DEININGER ET AL. (2017) gezeigt.

Zusätzlich dazu könnte der Vergleich zwischen historischen und geochemischen Informationen auch für weitere Regionen angewendet werden, in deren Umgebung Höhlen mit ausgebildeten Speläothemen und Städte mit gut ausgestatteten und weit zurückreichenden Stadtarchiven auftreten. So können beispielsweise auch im Stadtarchiv der Stadt Regensburg weit zurückreichende historische

Informationen und Überlieferungen eingesehen (Pers. Komm., DR. MAXIMILIAN SCHUH, FU BERLIN) und auch diese historischen Überlieferungen auf mögliche aufgetretene Überschwemmungsperioden mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Signalen in Stal-KTH-2 abgeglichen werden. Weiterhin könnten auf der Suche nach weiteren passenden Speläothemen nicht nur die Höhlen der Fränkischen Schweiz, sondern auch alle Höhlen der Fränkischen und Schwäbischen Alb miteinbezogen werden. Damit würde die räumliche Nähe zwischen den historischen Archiven (in Nürnberg und Regensburg) und den geologischen Archiven auch weiterhin bestehen bleiben, auch wenn das überregionale Klimasignal in Stal-KTH-2 gezeigt hat, dass diese räumliche Nähe zwischen den beiden Archivtypen nicht unbedingt notwendig sein muss. Ein nächster Schritt wäre außerdem, zusätzlich zu einem Vergleich zwischen historischen und geochemischen Klimainformationen auch noch dendrologische Datensätze im fränkischen Raum miteinzubeziehen. Für Deutschland und Süddeutschland existieren einige Datensätze, die zeitlich mit den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von Stal-KTH-2 verglichen werden können (vgl. z.B. BÜNTGEN ET AL., 2009; WETTER & PFISTER, 2013; LAND ET AL., 2019). Dabei wird hier vor allem die Schwierigkeit sein, die gespeicherten Klimadaten sinnvoll miteinander zu vergleichen, da die Baumringe vor allem das Klima im Frühling/Sommer und Speläotheme vor allem das Klima im Herbst/Winter widerspiegeln.

Für den jüngsten Wachstumsbereich von Stal-KTH-2 müsste hinsichtlich der Interpretation der gespeicherten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse vor allem der Einfluss von Ungleichgewichts- und/oder kinetischen Fraktionierungsprozessen auf die Isotopensignale noch genauer untersucht werden, um eindeutig zwischen natürlichen, klimatisch induzierten und anthropogen verursachten Variationen zu unterscheiden. Während diese anthropogene Veränderung der Klimasignale im Rahmen des CheckExtrema-Projekts als hinderlich und problematisch zu bezeichnen ist, kann die Tatsache, dass die Öffnung der KTH infolge veränderter Ventilationsprozesse und der Ablagerung von Detritusmaterial über eine gemeinsame Reaktion der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisse, Mg/Ca-Verhältnisse und Konzentrationen der SE der Gruppe 2 in Stal-KTH-2 identifiziert und die Klimaproxies zusätzlich noch mit einer Gefügeänderung in Verbindung gebracht werden konnten, als weltweit nahezu einzigartig beschrieben werden. Damit können mithilfe von Stal-KTH-2 nicht nur die vergangenen klimatischen Verhältnisse der letzten ca. 1.000 (bzw. 4.000) Jahre, sondern auch die Auswirkungen anthropogener Einflüsse auf die Wachstumsbedingungen von Speläothemen genau untersucht werden. Um hier den zeitlichen Versatz der geochemischen Proxies von ca. 40 Jahren noch besser interpretieren und den vermuteten Wachstumsstopp an der Grenze zwischen dem kompakten und porösen Calcitgefüge mit verlässlichen Altersdaten belegen zu können, wäre auch für diesen Aspekt eine hochaufgelöste Altersdatierung mittels LA-MC-ICP-MS förderlich. Weiterhin wäre auch hier die Anfertigung von Dünnschliffen hilfreich, um vor allem die beiden Calcitgefüge und die Geochemie der Detrituspartikel genauer zu untersuchen.

8 Literaturverzeichnis

Adler, G., Behrens, J., Eckelmann, W., Hartwich, R., Richter, A. (2003): Böden im Überblick. In: Liedtke et al. (2003): Nationalatlas Bundesrepublik Deutschland – Relief, Boden und Wasser. Spektrum Akademischer Verlag, 1. Edition, Heidelberg – Berlin, S. 100-103.

Anderson, M. P. (2005): Heat as a Ground Water Tracer. *Ground Water*, 43(6), S. 951-968.

Arps, J. (2017): Towards ϵ -Precision of U-series Age Determinations of Secondary Carbonates. Dissertation an der Universität Heidelberg, 138 S.

Atkinson, T. C., Smart, P. L., Wigley, T. M. L. (1983): Climate and Natural Radon Levels in Castleguard Cave, Columbia Icefields, Alberta, Canada. *Arctic and Alpine Research*, 15(4), S. 487-502.

Atkinson, T. C., Lawson, T. J., Smart, P. L., Harmon, R. S., Hess, J. W. (1986): New data on speleothem deposition and palaeoclimate in Britain over the last forty thousand years. *Journal of Quaternary Science*, 1, S. 67–72.

Auchmann, R., Brönnimann, S., Arfeuille, F. (2015): Tambora: Das Jahr ohne Sommer – Vulkanausbruch vor 200 Jahren als Klimaexperiment. *Physik in unserer Zeit*, 46(2), S. 64-69.

Badino, G. (2005): Underground drainage systems and geothermal flux. *Acta Carsologica*, 34(2), S. 277-316.

Baker, A., Barnes, W. L., Smart, P. L. (1997): Variations in the discharge and organic matter content of stalagmite drip waters in Lower Cave, Bristol. *Hydrological Processes*, 11, S. 1541-1555.

Baker, A., Genty, D., Fairchild, I. J. (2000): Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth Sciences*, 4(3), S. 439-449.

Baker, V. R. (2008): Paleoflood hydrology: Origin, progress, prospects. *Geomorphology*, 101(1), S. 1–13.

Baker, A., Smith, C. L., Jex, C., Fairchild, I. J., Genty, D., Fuller, L. (2008): Annually Laminated Speleothems: a Review. *International Journal of Speleology*, 37(3), S. 193-206.

Baker, A., Wilson, R., Fairchild, I. J., Franke, J., Spötl, C., Matthey, D., Trouet, V., Fuller, L. (2011): High resolution $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ records from an annual laminated Scottish stalagmite and relationship with last millennium climate. *Global and Planetary Change*, 79, S. 303-311.

Baldini, J. U. L., McDermott, F., Baker, A., Baldini, L. M., Matthey, D. P., Railsback, L. B. (2005): Biomass effects on stalagmite growth and isotope ratios: A 20th century analogue from Wiltshire, England. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, S. 486-494.

- Baldini, J. U. L., McDermott, F., Fairchild, I. J. (2006): Spatial variability in cave drip water hydrochemistry: Implications for stalagmite paleoclimate records. *Chemical Geology*, 235, S. 390-404.
- Baldini, L. M., McDermott, F., Foley, A. M., Baldini, J. U. L. (2008a): Spatial variability in the European winter precipitation $\delta^{18}\text{O}$ -NAO relationship: Implications for reconstructing NAO-mode climate variability in the Holocene. *Geophysical Research Letters*, 35, S. 1-6.
- Baldini, J. U. L., McDermott, F., Hoffmann, D. L., Richards, D. A., Clipson, N. (2008b): Very high-frequency seasonal cave atmosphere PCO_2 variability: Implications for stalagmite growth and oxygen isotope-based paleoclimate records. *Earth and Planetary Science letters*, 272, S. 118-129.
- Baldini, J. U. L., McDermott, F., Baldini, L. M., Ottley, C. J., Linge, K. L., Clipson, N., Jarvis, K. E. (2012): Identifying short-term and seasonal trends in cave drip water trace element concentrations based on a daily-scale automatically collected drip water dataset. *Chemical Geology*, 330-331, S. 1-16.
- Ballesteros-Cánovas, J. A., Stoffel, M., St George, S. & Hirschboeck, K. (2015): A review of flood records from tree rings. *Progress in Physical Geography*, 39(6), S. 794–816.
- Barriandos, M. & Rodrigo, F. S. (2006): Study of historical flood events on Spanish rivers using documentary data. *Hydrological Sciences Journal*, 51(5), S. 765–783.
- Bätzing, W. (2000): Die Fränkische Schweiz – eigenständiger Lebensraum oder Pendler- und Ausflugsregion? Überlegungen zur Frage einer “nachhaltigen” Regionalentwicklung. In: Becker, H.: Beiträge zur Landeskunde Oberfrankens. Bamberger Geographische Schriften, Sonderfolge Nr. 6, S. 127-150.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz und Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege (BayLfU/BLfD) (2004): Die historische Kulturlandschaft in der Region Oberfranken-West. Augsburg/München. Erläuterungen zum Pilotprojekt. 48 S.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (BayLfU) (2007): Hydrogeologischer Teilraum Fränkische Alb. Augsburg, Bearbeitung: Ref. 104.
- Bayerisches Staatsministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (BaySTMUV) (2008): Juraprofil Staffelberg. Schautafel Bayerns schönste Geotope – ein Projekt des Umweltministeriums, www.geotope-bayern.de, Bearbeitungsstand: 2008.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (BayLfU) (2010): Alblehm. Augsburg, Bearbeitung: Ref. 102.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (BayLfU) (2011): Nördliche Frankenalb. Entwurf einer kulturlandschaftlichen Gliederung Bayerns als Beitrag zur Biodiversität. Bearbeitung Reh, J. und Blum, P., Augsburg, Stand 2011.

- Bayerisches Landesamt für Umwelt (BayLfU) (2015): Gefahrenhinweiskarte Jura - Steinschlag – Rutschungen – Subrosion - Landkreis Forchheim - Georisiken im Klimawandel, Augsburg, 13 S.
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (BayLfU) (2020): Geologische Übersicht von Bayern im Postkartenformat.
- Beck, W. C. (2004): Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40°C. Masterarbeit an der Texas A&M University.
- Beck, W. C., Grossman, E. L., Morse, J. W. (2005): Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15°, 25°, and 40 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), S. 3493-3503.
- Bedienungsanleitung TetraCon® 925-3 (2015): TetraCon® 925(/C)(-P) Xylem Analytics Germany GmbH, 12 S.
- Bedienungsanleitung SenTix® 940-3 (2017): SenTix® 94x(-P). pH-Messketten mit Gelelektrolyt, WTW, a xylem brand, Xylem Analytics Germany GmbH, 10 S.
- Bergel, S. J., Carlson, P. E., Larson, T. E., Wood, C. T., Johnson, K. R., Banner, J. L., Breecker, D. O. (2017): Constraining the subsoil carbon source to cave-air CO₂ and speleothem calcite in central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 217, S. 112-127.
- Blaauw, M. und Heegaard, E. (2012): Estimation of Age-Depth Relationships. In: Birks et al. (2012): *Tracking Environmental Change Using Late Sediments: Data Handling and Numerical Techniques*. Springer-Verlag, Heidelberg – Berlin, S. 379-413.
- Blöschl, G., Nester, T., Komma, J., Parajka, J., & Perdigão, R. A. P. (2013): The June 2013 flood in the Upper Danube Basin, and comparisons with the 2002, 1954 and 1899 floods. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17, S. 5197–5212.
- Blume, H-P., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K., Wilke, B-M. (2010): Scheffer / Schachtschabel. *Lehrbuch der Bodenkunde*. 16. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 569 S.
- 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, S. 2527-2538.
- Boch, R. und Spötl, C. (2011): Reconstructing palaeoprecipitation from an active cave flowstone. *Journal of Quaternary Science*, 26(7), S. 675-687.
- Bögli, A. (1978): *Karsthydrographie und physische Speläologie*. Springer-Verlag, Berlin – Heidelberg, 1. Auflage, 294 S.

- Böhmer, H. J. und Bender, O. (2000): Die Entwicklung der Wacholderheiden auf der nördlichen Frankenalb. Beiträge zur Landeskunde Oberfrankens, Bamberger Geographische Schriften, 6, S. 169-189.
- Bourdon, B. (2016): Uranium Decay Series. In: Encyclopedia of Geochemistry. Springer International Publishing Switzerland 2016, S. 1-6.
- Bourges, F., Genthon, P., Mangin, A., D'Hulst, D. (2006): Microclimates of L'Aven d'Ornac and other french limestone caves (Cauvet, Esparros, Marsoulas). International Journal of Climatology, 26, S. 1651-1670.
- Bourges, F., Genthon, P., Genty, D., Lorblanchet, M., Mauduit, E., D'Hulst, D. (2014): Conservation of prehistoric caves and stability of their inner climate: lessons from Chauvet and other French caves. Science of The Total Environment, 493, S. 79-91.
- Borsato, A., Frisia, S., Fairchild, I. J., Somogyi, A., Susini, J. (2007): Trace element distribution in annual stalagmite laminae mapped by micrometer-resolution X-ray fluorescence: Implications for incorporation of environmentally significant species. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71, S. 1494-1512.
- Borsato, A., Frisia, S., Miorandi, R. (2015): Carbon dioxide concentration in temperate climate caves and parent soils over an altitudinal gradient and its influence on speleothem growth and fabrics. Earth Surface Processes and Landforms, 40, S. 1158-1170.
- Borsato, A., Johnston, V. E., Frisia, S., Miorandi, R., Corradini, F. (2016): Temperature and altitudinal influence on karst dripwater chemistry: Implications for regional-scale palaeoclimate reconstructions from speleothems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 177, S. 275-297.
- Boutton, T. W. (1996): Stable carbon isotope ratios of organic matter and their use of indicators of vegetation and climate change. In: Boutton & Yamasaki (1996): Mass Spectrometry of Soils. Marcel Dekker, New York, S. 47-82.
- Brachert, T. C. (1992): Sequence Stratigraphy and Paleo-Oceanography of an Open-marine Mixed Carbonate/Siliciclastic Succession (Late Jurassic, Southern Germany). Facies, 27, S. 191-216.
- Brázdil, R. (1994): Climatic Fluctuation in the Czech Lands during the Last Millenium. GeoJournal, 32(3), S. 199-205.
- Brázdil, R., Pfister, C., Wanner, H., von Storch, H., Luterbacher, J. (2000): Historical Climatology in Europe – The State of the Art. Climate Change, 70, S. 363-430.

- Breecker, D. O., Payne, A. E., Quade, J., Banner, J. L., Ball, C. E., Meyer, K. W., Cowan, B. D. (2012): The source and sinks of CO₂ in caves under mixed woodland and grassland vegetation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, S. 230-246.
- Breitenbach, S. F. M., Lechleitner, F. A., Meyer, H., Diengdoh, G., Matthey, D., Marwan, N. (2015): Cave ventilation and rainfall signals in dripwater in a monsoonal setting – a monitoring study from NE India. *Chemical Geology*, 402, S. 111-124.
- Bronk Ramsey, C. (2008): Radiocarbon dating: Revolutions in understanding. *Archaeometry*, 50(2), S. 249-275.
- Brunner, G. (1951): Die "Kleine Teufelshöhle" bei Pottenstein (Oberfranken). *Abhandlungen der Bayerischen Akademie der Wissenschaften*, Heft 60, S. 1-46.
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (2002): Bodenübersichtskarte Bundesrepublik Deutschland 1:2.750.000. Institut für Länderkunde, Leipzig.
- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (2014): Bodenübersichtskarte von Deutschland 1:3.000.000 (BÜK3000, V2.1). Hannover, download von: www.bgr.bund.de.
- Büntgen, U., Trouet, V., Frank, D., Leuschner, H. H., Friedrichs, D., Luterbacher, J., Esper, J. (2009): Tree-ring indicators of German summer drought over the last millennium. *Quaternary Science Reviews*, 29, S. 1005-1016.
- Burde, J.-P., Wilhelm, T., Kuhn, J. (2015): Höhenmessungen über Luftdruckmessungen. *Physik in unserer Zeit*, 6(46), S. 307-308.
- Burger, D. (1989): Dolomite weathering and micromorphology of the Paleosoils in the Franconian Jura. In: Ahnert, F. (Eds.): *Landforms and Landform evolution in West Germany*. Catena Verlag, Cremlingen-Destadt, W-Germany, S. 261-268.
- Campbell, M., Callow, J. N., McGrath, G., McGowan, H. (2017): A multimethod approach to inform Epikarst drip discharge modelling: Implications for palaeo-climate reconstruction. *Hydrological Processes*, S. 1-14.
- Candy, I., Adamson, K., Gallant, C. E., Whitfield, E., Pope, R. (2012): Oxygen and carbon isotopic composition of Quaternary meteoric carbonates from western and southern Europe: Their role in paleoenvironmental reconstruction. *Palaeogeographie, Palaeoclimatologie, Palaeoecologie*, 326-328, S. 1-11.
- Casteel, R. C., Banner, J. L. (2015): Temperature-driven seasonal calcite growth and drip water trace element variations in a well-ventilated Texas cave: Implications for speleothem paleoclimate studies. *Chemical Geology*, 392, S. 43-58.

- Cerling, T. E. (1984): The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 71, S. 229-240.
- 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, S. 17-33.
- Clark, I. D. und Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press., 1. Edition, London – New York, 342 S.
- CRED (UNISDR) (2015): The human cost of natural disasters: A global perspective, 58 S.
- Comas-Bru, L., Rehfeld, K., Roesch, C., Amirnezhad-Mozhdehi, S., Harrison, S. P.....Zhang, H. and SISAL Working Group members (2020): SISALv2: a comprehensive speleothem isotope database with multiple age-depth models. *Earth System Science Data*, 12, S. 2579-2606.
- Coplen, T. B. (2007): Calibration of the calcite-water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, S. 3948-3957.
- Cowan, B. D., Osborne, M. C., Banner, J. L. (2013): Temporal variability of cave-air CO₂ in central Texas. *Journal of Cave and Karst Studies*, 75(1), S. 38-50.
- Crowley, T. J. (2000): Causes of Climate Change Over the Past 1000 Years. *Science*, 289, S. 270-277.
- Cruz Jr., F. W., Karmann, I., Magdaleno, G. B., Coichev, N., Viana Jr., O. (2005): Influence of hydrological and climatic parameters on spatial-temporal variability of fluorescence intensity and DOC of karst percolation waters in the Santana Cave System, Southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, 302, S. 1-12.
- Cruz, J. A., Turrero, M. J., Cáceres, J. O., Martín-Roldán, A., Ortega, A. I., Garralón, A., Sánchez, L., Gómez, P., Muñoz-García, M. B., Edwards, R. L., Martín-Chivelet, J. (2015): Long-term hydrological changes in northern Iberia (4.9-0.9 ky BP) from speleothem Mg/Ca ratios cave monitoring (Ojo Guareña Karst Complex, Spain). *Environmental Earth Science*, 74, S. 7741-7755.
- Cuthbert, M. O., Rau, G. C., Andersen, M. S., Roshan, H., Rutledge, H., Marjo, C. E., Markowska, M., Jex, C. N., Graham, P. W., Mariethoz, G., Acworth, R. I., Baker, A. (2014): Evaporative cooling of speleothem drip water. *Scientific Reports*, 4(5162), S. 1-7.
- Daëron, M., Drysale, R. N., Peral, M., Huyghe, D., Blamart, D., Coplen, T. B., Lartaud, F., Zanchetta, G. (2019): Most Earth-surface calcites precipitate out of isotopic equilibrium. *Nature Communications*, 10(429), S. 1-7.
- Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16(4), S. 436-468.

- Darling, W. G. (2004): Hydrological factors in the interpretation of stable isotopic proxy data present and past: a European perspective. *Quaternary Science Reviews*, 23, S. 743-770.
- Datenblatt Tinytag Plus 2 (2014). Gemini Data Loggers, download: www.tinytag.com, 3 S.
- Datenblatt Vaisala GM70 (2016): GM70 – Portables Kohlendioxidmessgerät für Stichprobenmessungen, 3 S.
- Datenblatt Driesen+Kern GmbH DK660 (2019). Datenloggerserie Rugged “visual”, 10 S.
- Datenblatt Alkalitäts-Test Supelco® (2019). MQuant® Alkalitäts-Test – Säurekapazität bis pH 8,2 und pH 4,3. Merck KGaA, Darmstadt, download von: www.sigmaaldrich.com, 1 S.
- Day, C. C. und Henderson, G. M. (2011): Oxygen isotopes in calcite grown under cave-analogue conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 3956-3972.
- Day, C. C. und Henderson, G. M. (2013): Controls on trace-element partitioning in cave-analogue calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120, S. 612-627.
- De Freitas, C. R. (1982): Cave climate: Assessment of airflow and ventilation. *Journal of climatology*, 2, S. 383-397.
- De Freitas, C. R. und Littlejohn, R. N. (1987): Cave climate: Assessment of heat and moisture exchange. *Journal of Climatology*, 7, S. 553-569.
- De Freitas, C. R. und Schmekal, A. (2003): Condensation as a microclimate process: Measurement, numerical simulation and prediction in the Glowworm Cave, Switzerland. *International Journal of Climatology*, 23, S. 557-575.
- De Freitas, C. R. (2010): The role and importance of cave microclimate in the sustainable use and management of show caves. *Acta Carsologica*, 39(3), S. 477-489.
- Deininger, M., Fohlmeister, J., Scholz, D., Mangini, A. (2012): Isotope disequilibrium effects: The influence of evaporation and ventilation effects on the carbon and oxygen isotope composition of speleothems – A model approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 96, S. 57-79.
- Deininger, M., McDermott, F., Mudelsee, M., Werner, M., Frank, N., Mangini, A. (2017): Coherency of late Holocene European speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records linked to North Atlantic Ocean circulation. *Climate Dynamics*, 49, S. 595-618.
- Deininger, M. und Scholz, D. (2019): ISOLUTION 1.0: an ISOTOPE evoLUTION model describing the stable oxygen ($\delta^{18}\text{O}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}$) isotope values of speleothems. *International Journal of Speleology*, 48(1), S. 21-32.

- Denniston, R. F. und Luetscher, M. (2017): Speleothems as high-resolution paleoflood archives. *Quaternary Science Reviews*, 170, 13 S.
- Deutscher Wetterdienst (2016): Neuer Rekord der globalen Temperatur 2015 – Klimatologische Einschätzung global und national. Abteilung Klimaüberwachung. Autoren: Friedrich, K., Imbery, F., Haeseler, S., Rösner, S., 5 S.
- Deutscher Wetterdienst (2017): Klimastatusbericht Jahr 2016. DWD, Geschäftsbereich Klima und Umwelt, Offenbach, 114 S.
- Deutscher Wetterdienst (2018): Klimastatusbericht Jahr 2017. DWD, Geschäftsbereich Klima und Umwelt, Offenbach, 68 S.
- Deutscher Wetterdienst (2020a): Klimastatusbericht Deutschland Jahr 2018. DWD, Geschäftsbereich Klima und Umwelt, Offenbach, 23 S.
- Deutscher Wetterdienst (2020b): Klimastatusbericht Deutschland Jahr 2019. DWD, Geschäftsbereich Klima und Umwelt, Offenbach, 23 S.
- Deutscher Wetterdienst (2020c): Nationaler Klimareport. 4. Korrigierte Auflage, Deutscher Wetterdienst, Potsdam, Deutschland, 54 S.
- Dietrich, C. G. (2011): The largest European lion *Panthera leo spelaea* (Goldfuss 1810) population from the Zoolithen Cave, Germany: specialised cave bear predators of Europe. *Historical Biology*, 23(02-03), S. 271-311.
- Dobrovolný, P., Moberg, A., Brázdil, R., Pfister, C., Glaser, R., Wilson, R., van Engelen, A., Limanówka, D., Kiss, A., Halíčková, M., Macková, J., Riemann, D., Luterbacher, J., Böhm, R. (2010): Monthly, seasonal and annual temperature reconstructions for Central Europe derived from documentary evidence and instrumental records since AD 1500. *Climate Change*, 101, S. 69-107.
- Domínguez-Villar, D., Fairchild I. J., Carrasco, R. M. (2010): The effect of visitors in a touristic cave and the resulting constraints on natural thermal conditions for palaeoclimate studies (Eagle Cave, central Spain). *Acta Carsologica*, 39(3), S. 491-502.
- Domínguez-Villar, D. (2012): Heat Flux. In Fairchild & Baker (2012): *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. Wiley-Blackwell, 1. Auflage, New York, 450 S.
- Domínguez-Villar, D., Fairchild, I. J., Baker, A., Carrasco, R. M., Pedraza, J. (2013): Reconstruction of cave air temperature based on surface atmosphere temperature and vegetation changes: Implications for speleothem palaeoclimate records. *Earth and Planetary Science Letters*, 369-370, S. 158-168.

- Domínguez-Villar, D., Lojen, S., Krklec, K., Baker, A., Fairchild, I. J. (2015): Is global warming affecting cave temperatures? Experimental and model data from a paradigmatic case study. *Climate Dynamics*, 45, S. 569-581.
- Domínguez-Villar, D., Lojen, S., Krklec, K., Kozdon, R., Edwards, R. L., Cheng, H. (2018): Ion microprobe $\delta^{18}\text{O}$ analyses to calibrate slow growth rate speleothem records with regional $\delta^{18}\text{O}$ records of precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 482, S. 367-376.
- Don, A. und Prietz, R. (2019): *Unsere Böden entdecken – Die verborgene Vielfalt unter Feldern und Wiesen*. Springer-Verlag GmbH Deutschland, Berlin, 144 S.
- Dörr, H. und Münnich (1986): Annual variations of the ^{14}C content of soil CO_2 . *Radiocarbon*, 28, S. 338-345.
- Dorale, J. A., Edwards, R. L., Ito, E., Gonzalez, L. A. (1998): Climate and vegetation history of the mid-continent from 75 to 25 ka: A speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA. *Science*, 282, S. 1871-1874.
- Dorale, J. A., Liu, Z. (2009): Limitations of hendy test criteria in judging the paleoclimatic suitability of speleothems and the need for replication. *Journal of Cave and Karst Studies*, 71(1), S. 73-80.
- Dreybrodt, W. (1988): *Processes in Karst Systems. Physics, Chemistry, and Geology*. Springer-Verlag Berlin – Heidelberg, 1. Version, 288 S.
- 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, S. 4712-4724.
- Dreybrodt, W. und Scholz, D. (2011): Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 734-752.
- Dreybrodt, W. (2012): Speleothem deposition. In: *Encyclopedia of Caves 2012*, edited by White, W. B. and Culver, D. C. Elsevier Science & Technology, Amsterdam, S. 769-777.
- Dreybrodt, W. und Deininger, M. (2014): The impact of evaporation to the isotope composition of DIC in calcite precipitating water films in equilibrium and kinetic fractionation models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125, S. 433-439.
- Dreybrodt, W. und Romanov, D. (2016): The evolution of ^{13}C and ^{18}O isotope composition of DIC in a calcite depositing film of water with isotope exchange between the DIC and a CO_2 containing atmosphere, and simultaneous evaporation of the water. Implication to climate proxies from stalagmites: A theoretical model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195, S. 323-338.

- Dreyer, S. (2000): Die Zoolithenhöhle bei Burggailenreuth (Fränkische Alb): Revisionskartierung und Ereignisabfolge. In: Richter & Wurth (2000): Beiträge zur Speläologie I, Bochumer geologische und geotechnische Arbeiten, 55, S. 153-167.
- Dulinski, M. und Rozanski, K. (1990): Formation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios in speleothems: a semi-dynamic model. Radiocarbon, 32, S. 7-16.
- Eberle, J., Eitel, B., Blümel, D., Wittmann, P. (2007): Deutschlands Süden – vom Erdmittelalter zur Gegenwart. Springer, Berlin – Heidelberg, 1. Auflage, 188 S.
- EEA (2003): Mapping the impacts of recent natural disasters and technological accidents in Europe. Environmental issue report 35, European Environmental Agency, Copenhagen, 48 S.
- EEA (2010): Mapping the impacts of recent natural disasters and technological accidents in Europe. Technical report 13, European Environment Agency, Copenhagen, 144 S.
- EEA (2019): Economic losses from climate-related extremes in Europe. Indicator Assessment, Data and maps, European Environment Agency, Copenhagen, 30 S.
- Eggins, S. M., Grün, R., McCulloch, M. T., Pike, A. W. G., Chappell, J., Kinsley, L., Mortimer, G., Shelley, M., Murray-Wallace, C., Spötl, C., Taylor, L. (2005): In situ U-series dating by laser-ablation multi-collector ICPMS: new prospects for Quaternary geochronology. Quaternary Science Reviews, 24, S. 2523-2538.
- Eichhorn, R., Glaser, S., Lagally, U., Rohrmüller, J. (2003): Geotope in Oberfranken. Bayerisches Geologisches Landesamt, München. Erdwissenschaftliche Beiträge zum Naturschutz, Band 2, 2. Auflage, 175 S.
- Emrich, K., Ehhalt, D. H., Vogel, J. C. (1970): Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. Earth and Planetary Science Letters, 8, S. 363-371.
- Esper, J. F. (1774): Ausführliche Nachricht von neuentdeckten Zoolithen unbekannter vierfüßiger Thiere, und denen sie enthaltenen, so wie verschiedenen andern, denkwürdigen Grüften der Obergebürgischen Lande des Marggrafthums Bayreuth. Nürnberg, 148 S.
- Faimon, J., Ličbinská, M., Zajíček. (2012): Relationship between carbon dioxide in Balcarka Cave and adjacent soils in the Moravian Karst region of the Czech Republic. International Journal of Speleology, 41(1), S. 17-28.
- Fairchild, I. J., Borsato, A., Tooth, A. F., Frisia, S., Hawkesworth, C. J., Huang, Y., McDermott, F., Spiro, B. (2000): Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. Chemical Geology, 166, S. 255–269.

- Fairchild, I. J., Baker, A., Borsato, A., Frisia, S., Hinton, R. W., McDermott, F., Tooth, A. F. (2001): Annual to sub-annual resolution of multiple trace-element trends in speleothems. *Journal of the Geological Society*, 158, S. 831-841.
- Fairchild, I. J., Smith, C. L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D., McDermott, F., EIMF (2006a): Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75, S. 105-153.
- Fairchild I. J., Tuckwell, G. W., Baker, A., Tooth, A. F. (2006b): Modelling of dripwater hydrology and hydrochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): Implications for climate change studies. *Journal of Hydrology*, 321, S. 213-231.
- Fairchild, I. J. und McMillan, E. A. (2007): Speleothems as indicators of wet and dry periods. *International Journal of Speleology*, 36(2), S. 69-74.
- Fairchild, I. J. und Treble, P. C. (2009): Trace elements in speleothems as records of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, 28, S. 449-468.
- Fairchild, I. J. und Hartland, A. (2010): Trace element variations in stalagmites: controls by climate and by karst system processes. *EMU Notes in Mineralogy*, 10(7), S. 259-287.
- Fairchild, I. J. und Baker, A. (2012): *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. Wiley-Blackwell, 1. Auflage, New York, 450 S.
- Feng, W., Casteel, R. C., Banner, J. L., Heinze-Fry, A. (2014): Oxygen isotope variations in rainfall, drip-water and speleothem calcite from a well-ventilated cave in Texas, USA: Assessing a new speleothem temperature proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 127, S. 233-250.
- Fohlmeister, J., Kromer, B., Mangini, A. (2011): The influence of soil organic matter age spectrum on the reconstruction of atmospheric ^{14}C levels via stalagmites. *Radiocarbon*, 53(1), S. 99-115.
- Fohlmeister, J., Schröder-Ritzrau, A., Scholz, D., Spötl, C., Riechelmann, D. F. C., Mudelsee, M., Wackerbarth, A., Gerdes, A., Riechelmann, S., Richter, D. K., Mangini, A. (2012): Bunker Cave stalagmites: an archive for central European Holocene climate variability. *Climate of the Past*, 8, S. 1751-1764.
- Fohlmeister, J., Arps, J., Schröder-Ritzrau, A., Plessen, B., Günter, C., Frank, N., Trüssel, M. (2018): Carbon and oxygen isotope fractionation in the water-calcite-aragonite system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 235, S. 127-139.
- Ford, D. & Williams, P. (2007): *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. John Wiley and Sons Ltd, 1. Ausgabe, New York, 576 S.

- Forschungsgruppe Höhle und Karst Franken e.V. (FHKF) (1994): Höhlenplan der Kleinen Teufelshöhle bei Pottenstein. Vermessung: 1994 von Mikeska, D., Conrad, M., Emmert, M., Roth, J., Dörrle, J. Kat.-Nr. D 148, Blatt: 6234 Pottenstein.
- Forschungsgruppe Höhle und Karst Franken e.V. (FHKF) (2016): Digitaler Höhlenplan der Zoolithenhöhle, Vermessung: 1980-1982 von Dreier, L., Conrad, P., u.a. Arbeitsstand: 2016, übermittelt von Michael Conrad (FHKF).
- Frappier, A., Sahagian, D., González, L. A., Carpenter, S. J. (2002): El Niño Events Recorded by Stalagmite Carbon Isotopes. *Science*, 298, S. 565
- Frasch, T. (2018): Tod aus dem Berg: Vulkane, Chroniken und Weltgeschichte "made in Asia" (ca. 1256 bis 1470). In: *Sterben in den Bergen: Realität – Inszenierung – Verarbeitung*. Boehrlau-Verlag, Wien, S. 75-84.
- Freiberg, B. v. (1951): Geologie von Burggailenreuth (Fränkische Alb). *Geol. Bl. NO-Bayern*, 1, S. 3-9.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., McDermott, F. (2000): Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research*, 70(5), S. 1183-1196.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., McDermott, F., Selmo, E. M. (2002): Aragonite-Calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France): Environment, Fabrics, and Carbonate Geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, 72(5), S. 687-699.
- 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*, 2016, S. 411-424.
- Frisia, S. und Borsato, A. (2010): Karst. In: *Alonso-Zarka & Tanner (2010): Carbonates in continental settings*. Developments in Sedimentology. The Netherlands: Elsevier, 61, S. 269-318.
- Frisia, S., Fairchild, I. J., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Spötl, C., Borsato, A. (2011): Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 380-400.
- Frisia, S. und Woodhead, J. D. (2012): Stalactites and stalagmites. In: *Encyclopedia of Caves 2012*, edited by White, W. B. and Culver, D. C. Elsevier Science & Technology, Amsterdam, S. 805-810.
- Frisia, S., Fairchild, I. J., Fohlmeister, J., Miorandi, R., Spötl, C., Borsato, A. (2011): Carbon mass-balance modelling and carbon isotope exchange processes in dynamic caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 380-400.
- Fry, B. (2006): *Stable Isotope Ecology*. Springer-Verlag New York, 1. Auflage, 308 S.

- Fuller, L., Baker, A., Fairchild, I. J., Spötl, C., Marca-Bell, A., Rowe, P., Dennis, P. F. (2008): Isotope hydrology of drip waters in a Scottish cave and implications for stalagmite palaeoclimate research. *Hydrological and Earth System Sciences*, 12, S. 1065-1074.
- Gascoyne, M. (1983): Trace-element partition coefficients in the calcite-water system and their paleoclimatic significance in cave studies. *Journal of Hydrology*, 61, S. 213-222.
- Gásquez, F., Calaforra, J. M., Forti, P., Stoll, H., Ghaleb, B., Delgado-Huertes, A. (2014): Paleoflood events recorded by speleothems in caves. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39, S. 1345-1353.
- Genty, D. und Deflandre, G. (1998): Drip flow variations under a stalactite of the Père Noël cave (Belgium). Evidence of seasonal variations and air pressure constraints. *Journal of Hydrology*, 211, S. 208-232.
- Genty, D., Vokal, B., Obelic, B., Massault, M. (1998): Bomb ^{14}C time history recorded in two modern stalagmites – importance for soil organic matter dynamics and bomb ^{14}C distribution over continents. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, S. 795-809.
- Genty, D. und Massault, M. (1999): Carbon transfer dynamics from bomb- ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$ time series of a laminated stalagmite from SW France – Modelling and comparison with other stalagmite records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10), S. 1537-1548.
- Genty, D., Baker, A., Massault, M., Proctor, C., Gilmour, M., Pons-Branchu, E., Hamelin, B. (2001): Dead carbon in stalagmites: Carbonate bedrock paleodissolution vs. ageing of soil organic matter. Implications for ^{13}C variations in speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(20), S. 3443-3457.
- Genty, D., Blamart, D., Ouahdi, R., Gilmour, M., Baker, A., Jouzel, J., Van-Exter, S. (2003): Precise dating of Dansgaard-Oeschger climate oscillations in western Europe from stalagmite data. *Nature*, 421, S. 833-837.
- Genty, D. (2008): Palaeoclimate Research in Villars Cave (Dordogne, SW-France). *International Journal of Speleology*, 37(3), S. 173-191.
- Genty, D., Labuhn, I., Hoffmann, G., Danis, P. A., Mestre, O., Bourges, F., Wainer, K., Massault, M., Van Exter, S., Régnier, E., Oreno, P., Falourd, S., Minster, B. (2014): Rainfall and cave water isotopic relationships in two South-France sites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, S. 323-343.
- Gerth, J. und Brümmer, G. (1983): Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Fresenius Zeitschriften für Analytische Chemie*, 316, S. 616-620.
- Gilli, A., Anselmetti, F. S., Glur, L., Wirth, S. B. (2013): Lake Sediments as Archives of Recurrence Rates and Intensities of Past Flood Events. In: Schneuwly-Bollschweiler et al. (2013): Dating Torrential

Processes on Fans and Cones, *Advances in Global Change Research*. Springer Science+Business Media Dordrecht, 47, S. 225-242.

Glaser, R. und Stangl, H. (2003): Historical floods in the Dutch Rhine Delta. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 3, S. 605-613.

Glaser, R., Beck, C., Stangl, H. (2004): Zur Temperatur- und Hochwasserentwicklung der letzten 1000 Jahre in Deutschland. *Deutscher Wetterdienst (DWD) – Klimastatusbericht 2003*, S. 55-67.

Glaser, S. (2013a): Hypogene Höhlengeneese: Aufsteigendes Grundwasser und Erdwärme als Antrieb der Entstehung labyrinthischer Höhlen in der Nördlichen Frankenalb und in anderen Teilen Bayerns. *Laichinger Höhlenfreund*, 48. Jahrgang, S. 39-68.

Glaser, R. (2013b): *Klimageschichte Mitteleuropas – 1200 Jahre Wetter, Klima, Katastrophen*. Primus Verlag, Darmstadt, Sonderausgabe, 3., unveränderte Auflage, 264 S.

Godwin, H. (1962): Half-life of Radiocarbon. *Nature*, 195(984).

Goldfuss, G. A. (1810): *Die Umgebungen von Muggendorf*. Erlangen: Ein Taschenbuch für Freunde der Natur und Altertumskunde, 351 S.

Goldfuss, G. A. (1823): Osteologische Beiträge zur Kenntnis verschiedener Säugethiere der Vorwelt. VI. Ueber die Höhlen-Hyäne (*Hyaena spelaea*). *Nova Acta Physico-Medica Academiae Caesarae Leopoldino-Carolinae Naturae Curiosorum*, 3(2), S. 456-490.

Gottschalk, J., Szidat, S., Michel, E., Mazaud, A., Salazar, G., Battaglia, M., Lippold, J., Jaccard, S. (2018): Radiocarbon measurements of small-size foraminiferal samples with the mini carbon dating system (MICADAS) at the University of Bern: Implications for paleoclimate reconstructions. *Radiocarbon*, 2018, S. 1-23.

Graven, H., Allison, C. E., Etheridge, D. M., Hammer, S., Keeling, R. F., Levin, I., Meijer, H. A. J., Rubino, M., Tans, P. P., Trudinger, C. M., Vaughn, B. H., White, J. W. C. (2017): Compiled records of carbon isotopes in atmospheric CO₂ for historical simulations in CMIP6. *Geoscientific Model Development*, 10, S. 4405-4417.

Groiss, J. T. (1988): *Das Pleistozän in Franken*. Karst und Höhle, München, S. 105-115.

Grotzinger, J., Jordan, T. H., Press, F., Siever, R. (2008): *Press / Siever. Allgemeine Geologie*. Springer-Verlag Berlin – Heidelberg, 5. Auflage, 735 S.

Grubbs, F. E. (1969): Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. *Technometrics*, 11(1), S. 1-21.

Häckel, H. (1999): *Meteorologie*. Ulmer 1999, 4. Auflage, 448 S.

- Hall, J., Arheimer, B., Borga, M., Brázdil, R., Claps, P., Kiss, A., et al. (2014): Understanding flood regime changes in Europe: A state-of-the-art assessment. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(7), S. 2735–2772.
- Handl, A. und Kuhlenkasper, T. (2018): Einführung in die Statistik: Theorie und Praxis mit R. Springer Spektrum, Berlin, 1. Auflage, 534 S.
- Hare, V. J., Loftus, E., Jeffrey, A., Ramsey, C. B. (2018): Atmospheric CO₂ effect on stable carbon isotope composition of terrestrial fossil archives. *Nature communications*, 9(252), S. 1-8.
- Hartland, A., Fairchild, I. J., Lead, J. R., Baker, A. (2010): Fluorescent properties of organic carbon in cave dripwaters: Effects of filtration, temperature and pH. *Science of the Environment*, 408, S. 5940-5950.
- Hartland, A., Fairchild, I. J., Lead, J. R., Borsato, A., Baker, A., Frisia, S., Baalousha, M. (2012): From soil to cave: Transport of trace metals by natural organic matter in karst dripwaters. *Chemical Geology*, 304-305, S. 68-82.
- Häusler, W. und Niederbudde, E.-A. (1992): Morphologie und Alter von Böden der Südlichen Frankenalb und der nichtkarbonatische Mineralbestand der Kalksteine. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 155, S. 391-399.
- Haude, W. (1955): Zur Bestimmung der Verdunstung auf möglichst einfache Weise. *Mitteilungen deutscher Wetterdienst*, 2, S. 1-14.
- Hegerl, G. C., Brönnimann, S., Schurer, A., Cowan, T. (2018): The early 20th century warming: Anomalies, causes, and consequences. *WIREs Climate Change*, 522(9), 20 S.
- Heller, J. (1829): Muggendorf und seine Umgebungen oder die fränkische Schweiz. Ein Handbuch für Wanderer in diese Gegend; mit den Reiserouten und notwendigen Notizen für Reisende, 214 S.
- Heller, J. (1972): Die Zoolithenhöhle bei Burggailenreuth/Ofr. 200 Jahre wissenschaftliche Forschung 1771-1971. *Erlanger Forschungen*, 5, 131 S.
- Heller, H. (2003): "In Höhlen hausen böse Geister!" Die Dämonisierung süddeutscher Karsthöhlen Naturrezeption in Gestalt später Sagenbildung. *Matreier Gespräche, Schriftenreihe der Forschungsgemeinschaft Wilheminenberg*, S. 66-84.
- Hendy, C. H. (1971): The isotopic geochemistry of speleothems: The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, S. 801-824.
- Hense, A., Glowienka-Hense, R. (2008): Auswirkungen der Nordatlantischen Oszillation. *Deutscher Wetterdienst. Promet*, 34(3/4), S. 89-94.

- Hennigsten, D. und Katzung, G. (2006): Einführung in die Geologie Deutschlands. Springer Spektrum Akademischer Verlag, 7. Auflage, Heidelberg, 244 S.
- Hellstrom, J., McCulloch, M., Stone, J. (1998): A detailed 31,000-year record of climate and vegetation change from the isotope geochemistry of two New Zealand speleothems. *Quaternary Research*, 50, S. 167-178.
- Hellstrom, J. und Pickering, R. (2015): Recent advances and future prospects of the U-Th and U-Pb chronometers applicable to archaeology. *Journal of Archaeological Science*, 56, S. 32-40.
- Herbst, B., Schillinger, C., Fickert, T. (2013): Gefährliche Felböschungen im Nördlichen Frankenjura. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, Band 59, S. 59-73.
- Herman, J. S. (2012): Water chemistry in caves. In: *Encyclopedia of Caves 2012*, edited by White, W. B. and Culver, D. C. Elsevier Science & Technology, Amsterdam, S. 881-887.
- Hervig, R. L., Williams, P., Thomas, R. M., Schauer, S. N., Steele, I. M. (1992): Microanalysis of oxygen isotopes in insulators by secondary ion mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 120(1-2), S. 45-63.
- Hilpert, B., Kaulich, B., Rosendahl, W. (2005): Die Zoolithenhöhle bei Burggailenreuth (Fränkische Alb, Süddeutschland) – Forschungsgeschichte, Geologie, Paläontologie und Archäologie. In: *Neue Forschungen zum Höhlenbären in Europa*. Naturhistorische Gesellschaft Nürnberg e.V. Abhandlung, Band 45, S. 259-304.
- Hodge, E., McDonald, J., Fischer, M., Redwood, D., Hua, Q., Levchenko, V., Drysdale, R., Waring, C., Fink, D. (2011): Using the ^{14}C bomb pulse to date young speleothems. *Radiocarbon*, 52(2), S. 345-357.
- Hoefs, J. (2015): *Stable Isotope Geochemistry*. Springer International Publishing Switzerland 2015. 7. Auflage. 389 S.
- Hofbauer, G., Kaulich, B., Gropp, C. (2005): Sind die Dolomithöhlen der Nördlichen und Mittleren Frankenalb tatsächlich das Ergebnis der Karbonatlösung? www.gdgh.de/Berichte/B7, 9 S.
- Hoffmann, D. L., Prytulak, J., Richards, D. A., Elliott, T., Coath, C. D., Smart, P. L., Scholz, D. (2007): Procedures for accurate U and Th isotope measurements by high precision MC-ICPMS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 264, S. 97-109.
- Hoffmann, D. L., Spötl, C., Scholz, D. (2009): Micromill and in situ laser ablation sampling techniques for high spatial resolution MC-ICPMS U-Th dating of carbonates. *Chemical Geology*, 259, S. 253-261.
- Höhl, G. (1963): Die Siegritz – Voigendorfer Kuppenlandschaft. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, Band 10, S. 211-223.

- Horst, J., Donnert, D., Eberle, S. H. (1991): Untersuchungen über den Stoffaustausch von Schwermetallen zwischen Sediment und Wasserphase unter dem Einfluß von Nitrilotriessigsäure. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Radiochemie, 4852, 80 S.
- Huang, Y., Fairchild, I. J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N. J., McDermott, F., Hawkesworth, C. J. (2001): Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, 175, S. 429-448.
- Hua, Q. (2009): Radiocarbon: A chronological tool for the recent past. *Quaternary Geochronology*, 4, S. 378-390.
- Hümmer, P. und Samimi, C. (2002): Wasser auf der nördlichen Frankenalb – ein kostbares Gut. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, Band 49, S. 111-146.
- Hurrell, J. W., Kushnir, Y., Ottersen, G., Visbeck, M. (2003): The North Atlantic Oscillation: Climatic Significance and Environmental Impact. *Geophysical Monograph*, 134, 35 S.
- Hurrell, J. W., Deser, C. (2010): North Atlantic climate variability: The role of the North Atlantic Oscillation. *Journal of Marine Systems*, 79, S. 231-244.
- Huttner, M. (2017): Der Wald im Naturpark – Fränkische Schweiz-Veldensteiner Forst. Forstverwaltung Bayreuth, 12 S.
- IPCC (2012): Summary for Policymakers. In: *Managing the Risks of Extreme Events and Disasters to Advance Climate Change Adaptation* [Field, C.B., V. Barros, T.F. Stocker, D. Qin, D.J. Dokken, K.L. Ebi, M.D. Mastrandrea, K.J. Mach, G.-K. Plattner, S.K. Allen, M. Tignor, and P.M. Midgley (eds.)]. A Special Report of Working Groups I and II of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, S. 3-21.
- IPCC (2013): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, 1535 S.
- Jaillet, S., Pons-Branchu, E., Maire, R., Hamelin, B. & Brulhet, J. (2006): Enregistrement de paléo-mises en charge holocènes dans deux stalagmites du réseau du rupt-du-puits (Barrois, France). *Analyses morphologiques des lamines et datations U/Th en TIMS. Geologica Belgica*, 9(3-4), S. 297-307.
- James, E. W., Banner, J. L., Hardt, B. (2015): A global model for cave ventilation and seasonal bias in speleothem paleoclimate records. *Geochemistry, Geophysics, Geosystem*, 16, S. 1044-1051.

- Jenny, J. P., Wilhelm, B., Arnaud, F., Sabatier, P., Giguët-Covex, C., Mélo, A., et al. (2014): A 4D sedimentological approach to reconstructing the flood frequency and intensity of the Rhône River (Lake Bourget, NW European Alps). *Journal of Paleolimnology*, 51(4), S. 469–483.
- Jerz, H. (1993): Das Eiszeitalter in Bayern. *Geologie von Bayern, Band 2*, Stuttgart.
- Jochum, K. P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M. (2007): Validation of LA-ICP-MS trace element analysis of geological glasses using a new solid-state 193 nm Nd:YAG laser and matrix-matched calibration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, S. 112-121.
- Jochum, K. P., Weis, U., Stoll, B., Kuzmin, D., Yang, Q., Raczek, I., Jacob, D. E., Stracke, A., Birbaum, K., Frick, D. A., Günther, D., Enzweiler, J. (2011): Determination of Reference Values for NIST SRM 610-617 Glasses Following ISO Guidelines. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35, S. 397-429.
- Jochum, K. P., Scholz, D., Stoll, B., Weis, U., Wilson, S. A., Yang, Q., Schwalb, A., Börner, N., Jacob, D. E., Andreae, M. O. (2012): Accurate trace element analysis of speleothems and biogenic calcium carbonates by LA-ICP-MS. *Chemical Geology*, 318-219, S. 31-44.
- Jones, P. D., Osborn, T. J., Briffa, K. R. (2001): The evolution of climate over the last millennium. *Science*, 292(5517), S. 662–667.
- Jones, P. D. und Mann, M. E. (2004): Climate over past millennia. *Reviews of Geophysics*, RG2002, 42 S.
- Jull, A. J. T, Burr, G. S., Hodgins, W. L. (2013): Radiocarbon dating, reservoir effects, and calibration. *Quaternary International*, 299, S. 64-71.
- Karmann, I., Cruz Jr, F. W., Viana Jr, O., Burns, S. J. (2007): Climate influence on geochemistry parameters of waters from Santana-Pérolas cave system, Brazil. *Chemical Geology*, 244, S. 232-247.
- Kempe, S., Rosendahl, W., Wiegand, B., Eisenhauer, A. (2002): New Speleotheme Datation from Caves in Germany and their importance for the Middle- and Upper-Pleistocene Climate Reconstruction. *Acta Geologica Polonica*, 25(1), S. 55.61.
- Kempe, S. (2005): Karstgebiete und Höhlen in Deutschland. *Geographische Rundschau* 57, Heft 6, S. 44-52.
- Kim, S-T. und O`Neil, J. R. (1997): Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16), S. 3461-3475.
- Kim, S-T., Mucci, A., Taylor, B. (2007): Phosphoric acid fractionation factors for calcite and aragonite between 25 and 75 °C. *Chemical Geology*, 246, S. 135-146.

- Kjeldsen, T. R., Macdonald, N., Lang, M., Mediero, L., Albuquerque, T., Bogdanowicz, E., et al. (2014): Documentary evidence of past floods in Europe and their utility in flood frequency estimation. *Journal of Hydrology*, 517, S. 963–973.
- Klemm, F. (1973): Die Entwicklung der meteorologischen Beobachtungen in Franken und Bayern bis 1700. *Annalen der Meteorologie*, 8, 50 S.
- Klimchouk, A. (2007): Hypogene Speleogenesis: Hydrogeological and Morphogenetic Perspective. National Cave and Karst Research Institute, Special paper, 1, Carlsbad, 106 S.
- Kluge, T., Riechelmann, D. F. C., Wieser, M., Spötl, C., Sültenfuß, J., Schröder-Ritzrau, A., Niggemann, S., Aeschbach-Hertig, W. (2010): Dating cave drip water by tritium. *Journal of Hydrology*, 394, S. 396-406.
- Kluge, T. und Schuh, M. (2020): Providing Reliable Data? Combining Scientific and Historical Perspectives on Flooding Events in Medieval and Early Modern Nuremberg (1400-1800). In: Jones et al. (2013): Making the Medieval Relevant. De Gruyter, Berlin, 6, S. 31-44.
- Knetsch, G. (1963): Geologie von Deutschland und einigen Randgebieten. Enke, Stuttgart, 386 S.
- Knox, J. C. & Kundzewicz, Z. W. (1997): Extreme hydrological events, palaeo-information and climate change. *Hydrological Sciences Journal*, 42(5), S. 765-779.
- Koch, R. und Weiss, C. (2005): Field Trip A: Basin-Platform Transition in Upper Jurassic Lithographic Limestones and Dolomites of the Northern Franconian Alb (Germany). In: 4th International Symposium on Lithographic Limestone and Plattenkalk, Eichstätt/Solnhofen, Germany, 2005. Abhandlung der Bayerischen Staatssammlung für Paläontologie und Geologie, Reihe B, S. 43-56.
- Kolodny, Y., Bar-Matthews, M., Ayalon, A., McKeegan, K. D. (2003): A high spatial resolution $\delta^{18}\text{O}$ profile of a speleothem using an ion-microprobe. *Chemical Geology*, 197, S. 21-28.
- Kowalczyk, A. J. und Froelich, P. N. (2010): Cave air ventilation and CO_2 outgassing by radon-222 modeling: How fast do caves breathe? *Earth and Planetary Science Letters*, 289, S. 209-219.
- Kundzewicz, Z. W., Kanae, S., Seneviratne, S. I., Handmer, J., Nicholls, N., Peduzzi, P., Mechler, R., Bouwer, L. M., Arnell, N., Mach, K., Muir-Wood, R., Brakenridge, G. R., Kron, W., Benito, G., Honda, Y., Takahashi, K., Sherstyukov, B. (2014): Flood risk and climate change: global and regional perspectives, *Hydrological Sciences Journal*, 59(1), 28 S.
- Küttlinger, A. (1870): Die Fränkische Schweiz und die Molkenkur-Anstalt zu Streitberg: Ein treuer Führer für Reisende und ärztlicher Ratgeber für Kurgäste; nebst einem naturgeschichtlichen Anhang. Verlag von Andreas Deichert, 2. umbearbeitete und vermehrte Auflage, 143 S.

- Lachniet, M. S. (2009): Climatic and environmental controls on speleothem oxygen-isotope values. *Quaternary Science Reviews*, 28, S. 412-432.
- Lamb, H. H. (1984): Climate in the last thousand years: natural climatic fluctuations and change. In: Flohn, H., Fantechi, R. (eds.): *The Climate of Europe: Past, Present and Future*, S. 25-64.
- Land, A., Remmele, S., Hofmann, J., Reichle, D., Eppli, M., Zang, C., Buras, A., Hein, S., Zimmermann, R. (2019): Two millennia of Main region (southern Germany) hydroclimate variability. *Climate of the Past*, 15, S. 1677-1690.
- Landschaftspflegeverein (LPV) Nürnberger Land e.V. (2019): *Artenhilfsprogramm Botanik: "Flora der Nördlichen Frankenalb und ihres Vorlands"*. Info-Broschüre, Lauf an der Pegnitz.
- Lang, S. (2006): *Höhlen in Franken – Wanderführer in die Unterwelt der Fränkischen Schweiz mit neuen Touren*. Taschenbuch. Hans Carl Fachverlag, Nürnberg, Band 1, 144 S.
- Lead, J. R. und Wilkinson, K. J. (2006a): *Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends*. *Environmental Chemistry*, 3(3), S. 159-171.
- Lead, J. R. und Wilkinson, K. J. (2006b): *Environmental Colloids and Particles: Behaviour Structure and Characterisation*. John Wiley and Sons, Chichester, Vol 10, 702 S.
- Lehmann, J. (2017): *Soils*. In: *Encyclopedia of Geochemistry 2017*, Springer International Publishing, Basel, S. 1-6.
- Lerman, A. und Mackenzie (2016): *Carbonate Minerals and the CO₂-Carbonic Acid System*. In: *Encyclopedia of Geochemistry 2016*. Springer International Publishing, Basel, S. 1-22.
- Libby, W. F. (1955): *Radiocarbon dating*. University of Chicago Press, 2. Edition, 175 S.
- Lin, Y., Jochum, K. P., Scholz, D., Hoffmann, D. L., Stoll, B., Weis, U., Andreae, M. O. (2017): In-situ high spatial resolution LA-MC-ICPMS ²³⁰Th/U dating enables detection of small-scale age inversions in speleothems. *Solid Earth Sciences*, 2, S. 1-9.
- Lippert, R. (2010): *Grundriss der Teufelshöhle*. Erstellt auf Wikipedia: Oktober 2010.
- Liu, Y-H., Tang, G-Q., Ling, X-X., Hu, C-Y., Li, X-H. (2015): Speleothem annual layers revealed by seasonal SIMS δ¹⁸O measurements. *Science China - Earth Sciences*, 58(10), S. 1741-1747.
- Luetscher, M. und Jeannin, P-Y. (2004): Temperature distribution in karst systems: the role of air and water fluxes. *Terra Nova*, 16, S. 344-350.
- Luetscher, M. und Ziegler, F. (2012): CORA – a dedicated device for carbon dioxide monitoring in cave environments. *International Journal of Speleology*, 41(2), S. 273-281.

- Luterbacher, J., Dietrich, D., Xoplaki, E., Grosjean, M., Wanner, H. (2004): European Seasonal and Annual Temperature Variability, Trends, and Extremes Since 1500. *Science*, 303, S. 1499-1503.
- 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, S. 741-751.
- Mann, M. E. (2001): Climate during the past millennium. *Weather*, 56, S. 91–101.
- Mann, M. E., Zhang, Z., Rutherford, S., Bradley, R. S., Hughes, M. K., Shindell, D., Ammann, C., Faluvegi, G., Ni, F. (2009): Global Signatures and Dynamical Origins of the Little Ice Age and Medieval Climate Anomaly. *Science*, 326, S. 1256-1260.
- Markl, G. (2008): Minerale und Gesteine. Mineralogie – Petrologie – Geochemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 610 S.
- Markowska, M., Baker, A., Andersen, M. S., Jex, C. N., Cuthbert, M. O., Rau, G. C., Graham, P. W., Rutledge, H., Mariethoz, G., Marjo, C. E., Treble, P. C., Edwards, N. (2016): Semi-arid zone caves: Evaporation and hydrological controls on $\delta^{18}\text{O}$ drip water composition and implications for speleothem paleoclimate reconstructions. *Quaternary Science Reviews*, 131, S. 285-301.
- Martín-Chivelet, J., Muñoz-García, M. B., Edwards, R. L., Turrero, M. J., Ortega, A. I. (2011): Land surface temperature changes in Northern Iberia since 4000 yr BP, based on $\delta^{13}\text{C}$ of speleothems. *Global and Planetary Change*, 77, S. 1-12.
- 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, S. 80-95.
- Mattey, D. P., Fairchild, I. J., Atkinson, T. C., Latin, J-P., Ainsworth, M., Durell, R. (2010): Seasonal microclimate control of calcite fabrics, stable isotopes and trace elements in modern speleothem from St. Michaels Cave, Gibraltar. *Geological Society, Special Publications*, 336, S. 323-344.
- McDermott, F., Mattey, D. P., Hawkesworth, C. (2001): Centennial-Scale Holocene Climate Variability Revealed by a High-Resolution Speleothem $\delta^{18}\text{O}$ Record from SW Ireland. *Science*, 294, S. 1328-1331.
- McDermott, F. (2004): Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, 23, S. 901-918.
- McDermott, F., Schwarcz, H., Rowe, P. J. (2006): Isotopes in Speleothems. In: Leng et al. (2006): *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Springer-Verlag, Heidelberg – Berlin, 10. Ausgabe, S. 185-225.

- McDonald, J., Drysale, R., Hill, D., Chisari, R., Wong, H. (2007): The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia. *Chemical Geology*, 244, S. 605-623.
- Meyer, R. K. F. (1972): *Stratigraphie und Fazies des Frankendolomits (Malm)*. 1. Teil: Nördliche Frankenalb. Erlanger geologische Abhandlungen, Erlangen, 91, 28 S.
- Meyer, R. K. und Schmidt-Kaler, H. (1992): *Wanderungen in die Erdgeschichte – Durch die Fränkische Schweiz*, München.
- Meyer, M. C., Spötl, C., Mangini, A., Tessadri, R. (2012): Speleothem deposition at the glaciation threshold – An attempt to constrain the age and paleoenvironmental significance of a detrital-rich flowstone sequence from Entrische Kirche Cave (Austria). *Palaeogeography, Palaeoclimatology Palaeoecology*, 319-320, S. 93-106.
- Meyer, F. T. (2014): *Three-year monitoring in caves of the Northern Franconian Alb – Data, Analysis and Discussion*. Masterarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 57 S.
- Meyer, K. W., Feng, W., Breecker, D. O., Banner, J. L., Guilfoyle, A. (2014): Interpretation of speleothem calcite $\delta^{13}\text{C}$ variations: Evidence from monitoring soil CO_2 , drip water, and modern speleothem calcite in central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142, S. 281-298.
- Mickler, P. J., Banner, J. L., Stern, L., Asmerom, R., Edwards, L., Ito, E. (2004): Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), S. 4381-4393.
- Mickler, P. J., Stern, L. A., Banner, J. L. (2006): Large kinetic isotope effects in modern speleothems. *Geological Society of America Bulletin*, 118(1-2), S. 65-81.
- Mischel, S. A., Scholz, D., Spötl, C. (2015): $\delta^{18}\text{O}$ values of cave drip water: a promising proxy for the reconstruction of the North Atlantic Oscillation? *Climate Dynamics*, 45, S. 3035-3050.
- Mook, W. C., Bommerson, J. C., Staverman, W. H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22, S. 169-176.
- Mook, W. G. und de Vries, J. J. (2000): *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications*. International Hydrological Programme, 39(3), UNESCO, Paris.
- Mook, W. G. (2006): *Introduction to Isotope Hydrology: stable and radioactive isotopes of hydrogen, oxygen and carbon*. Taylor & Francis, London, 256 S.
- Moore, G. W. und Sullivan, G. N. (1978): *Speleology: the study of caves*. National Speleological Society, Teaneck, New York, Zephyrus Press, 2. Version, 150 S.

- Moreno, A., Sancho, C., Bartolomé, M., Oliva-Urcia, B., Delgado-Huertas, A., Estrela, M. J., Corell, D., López-Moreno, J. I., Cacho, I. (2014): Climate controls on rainfall isotopes and their effects on cave drip water and speleothem growth: the case of Molinos cave (Teruel, NE Spain). *Climate Dynamics*, 43, S. 221-241.
- Mudelsee, M., Fohlmeister, J., Scholz, D. (2012): Effects of dating errors on nonparametric trend analyses of speleothem time series. *Climate of the Past*, 8, S. 1637-1648.
- Mühlinghaus, C., Scholz, D., Mangini, A. (2007): Modelling stalagmite growth and $\delta^{13}\text{C}$ as a function of drip interval and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, S. 2780-2790.
- Mühlinghaus, C., Scholz, D., Mangini, A. (2009): Modelling fractionation of stable isotopes in stalagmites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, S. 7275-7289.
- Müller-Hohenstein, K. (1971): Die natürlichen Grundlagen der Landschaften Nordostbayerns. In: Heller, H. (Hg.): *Exkursionen in Franken und Oberpfalz*. Erlangen.
- Musgrove, M. und Banner, J. L. (2004): Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(5), S. 1007-1020.
- Nagra, G., Treble, P. C., Andersen, M. S., Bajo, P., Hellstrom, J., Baker, A. (2017): Dating stalagmites in mediterranean climates using annual trace element cycles. *Scientific Reports*, 7(621), 12 S.
- Neischl, A. (1904): *Die Höhlen der Fränkischen Schweiz und ihre Bedeutung für die Entstehung der dortigen Täler*. Verlag von J. L. Schrag, Nürnberg, 96 S.
- Neukom, R., Gergis, J. (2011): Southern Hemisphere high-resolution palaeoclimate records of the last 2000 years. *The Holocene*, 22(5), S. 501-524.
- Niggemann, S., Mangini, A., Mudelsee, M., Richter, D. K., Wurth, G. (2003a): Sub-Milankovitch climatic cycles in Holocene stalagmites from Sauerland, Germany. *Earth and Planetary Science Letters*, 216, S. 539-547.
- Niggemann, S., Mangini, A., Richter, D. K., Wurth, G. (2003b): A paleoclimate record of the last 17,600 years in stalagmites from the B7 cave, Sauerland, Germany. *Quaternary Science Reviews*, 22, S. 555-567.
- Niggemeyer, B und Schubert, D. (1972): *Neuentdeckungen in der Zoolithenhöhle bei Burggailenreuth*. *Erlanger Forschungen*, B(5), S. 57-62.
- Nothstein, A. (2020): *Speleothem-based Reconstruction of the Palaeohydrology in the tropical Western Pacific*. Dissertation am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 426 S.

- Nordt, L. C., Wilding, L. P., Hallmark, C. T., Jacob, J. S. (1996): Stable Carbon Isotope Composition of Pedogenic Carbonates and Their Use in Studying Pedogenesis. In: Boutton & Yamasaki (1996): Mass Spectrometry of Soils. Marcel Dekker, New York, S. 133-155.
- Noronha, A. L., Johnson, K. R., Hu, C., Ruan, J., Southon, J. R., Ferguson, J. E. (2014): Assessing influences on speleothem dead carbon variability over the Holocene: Implications for speleothem-based radiocarbon calibration. *Earth and Planetary Science Letters*, 394, S. 20-29.
- Novas, N., Gásquez, J. A., MacLean, J., García, R. M., Fernández-Ros, M., Manzano-Agugliaro, F. (2017): A real-time underground environment monitoring system for sustainable tourism of caves. *Journal of Cleaner Production*, 142, S. 2707-2721.
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N., Mayeda, T. K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51, S. 5547-5558.
- Orland, I. J., Bar-Matthews, M., Kita, N. T., Ayalon, A., Matthews, A., Valley, J. W. (2009): Climate deterioration in the Eastern Mediterranean as revealed by ion microprobe analysis of a speleothem that grew from 2.2 to 0.9 ka in Soreq Cave, Israel. *Quaternary Research*, 71, S. 27-35.
- Orland, I. J. (2012): Seasonality from speleothems: High-resolution ion microprobe studies at Soreq Cave, Israel. Dissertation an der Madison-Universität von Wisconsin-Madison.
- Orland, I. J., Burstyn, Y., Bar-Matthews, M., Kozdon, R., Ayalon, A., Matthews, A., Valley, J. W. (2014): Seasonal climate signals (1990-2008) in a modern Soreq Cave stalagmite as revealed by high-resolution geochemical analysis. *Chemical Geology*, 363, S. 322-333.
- Oster, J. L., Montañez, I. P., Kelley, N. P. (2012): Response of a modern cave system to large seasonal precipitation variability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91, S. 92-108.
- Overpeck, J., Hughen, K., Hardy, D., Bradley, R., Case, R., Douglas, M., et al. (1997): Arctic Environmental Change of the Last Four Centuries. *Science*, 278(5341), S. 1251-1256.
- Pacton, M., Breitenbach, S. F. M., Vaks, A., Rollion-Bard, C., Gutareva, O. S., Osintcev, A. V., Vasconcelos, C. (2013): The role of microorganisms in the formation of a stalactite in Botovskaya Cave, Siberia – paleoenvironmental implications. *Biogeosciences*, 10, S. 6115-6130.
- Parkhurst, D. L. und Apello, C. A. J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional-transport and Inverse Geochemical Calculation. U.S.G.S Water-Res. Invest. Rep., S. 99-4259.
- Partin, J. W., Jenson, J. W., Banner, J. L., Quinn, T. M., Taylor, F. W. (2012): Relationship between modern rainfall variability, cave dripwater, and stalagmite geochemistry in Guam, USA. *Geochemistry – Geophysics – Geosystems (G³)*, 13(3), S. 1-17.

- Partin, J. W., Cobb, K. M., Tuen, A. A., Clark, B. (2013): Trace metal and carbon isotopic variations in cave dripwater and stalagmite geochemistry from northern Borneo. *Geochemistry – Geophysics – Geosystems (G³)*, 14(9), S. 3567-3585.
- Peterknecht, K. M. (2011): Wachstum und Lösung an Quarzkörnern in fränkischen Höhlensedimenten in Relation zur neogenen Klimaentwicklung. Dissertation an der Universität Hamburg, 289 S.
- Pfeffer, K.-H. (1986): Queen of Spain`s Valley, Maroon Town, Jamaica: a cross-section of different types of tropical karst. In: Paterson & Sweeting (eds.): *New Directions in Karst. Proceedings of the Anglo-French Symposium, 1983*, S. 349-362.
- Pfeffer, K.-H. (1989): The Karst landforms of the Northern Franconian Jura between the Rivers Pegnitz and Vils. In: *Catena Supplement*, 15, S. 253-260.
- Pfeffer, K.-H. (2010): *Karst: Entstehung – Phänomene – Nutzung*. Borntraeger Science Publishers, Stuttgart, 338 S.
- Phipps, S. J., McGregor, H. V., Gergis, J., Gallant, A. J. E., Neukom, R., Stevenson, S., Ackerley, D., Brown, J. R., Fischer, M. J., van Ommen, T. D. (2013): Paleoclimate Data-Model Comparison and the Role of Climate Forcings over the Past 1500 years. *Journal of Climate*, 26(18), S. 6915-6936.
- Pollack, H. N. und Huang, S. (2000): Climate Reconstruction from Subsurface Temperatures. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 28(339-65), S. 339-365.
- Pollack, H. N., Smerdon, J. E., van Keken P. E. (2005): Variable seasonal coupling between air and ground temperatures: A simple representation in terms of subsurface thermal diffusivity. *Geophysical Research Letters*, 32, S. 1-4.
- Poschlod, P., Baumann, A., Fischer, S., Karlík, P., Reisch, C., Simmel, J. (2016): Kultur- und Vegetationsgeschichte der Kalkmagerrasen bei Kallmünz. In: Poschlod et al. (2016): *Kulturlandschaft "trifft" Wildnis – Kultur- und Vegetationsgeschichte ausgewählter Lebensräume Bayerns*. Floristisch-soziologische Arbeitsgemeinschaft. *Tuexenia Beiheft*, Regensburg, 9, S. 9-33.
- Pracný, P., Faimon, J., Sracek, O., Kabelka, L., Hebelka, J. (2015): Anomalous drip in the Punkva caves (Moravian Karst): relevant implications for paleoclimatic proxies. *Hydrological Processes*, 15 S.
- Rau, G. C., Cuthbert, M. O., Andersen, M. S., Baker, A., Rutledge, H., Markowska, M., Roshan, H., Marjo, C. E., Graham, P. W., Acworth, R. I. (2015): Controls on cave drip water temperature and implications for speleothem-based paleoclimate reconstructions. *Quaternary Science Reviews*, 127, S. 19-36.
- Reimer, P., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J., Blackwell, P., Ramsey, C., . . . Van der Plicht, J. (2013): IntCal13 and Marine13 Radiocarbon Age Calibration Curves 0–50,000 Years cal BP. *Radiocarbon*, 55(4), S. 1869-1887.

- Reimer, P., Austin, W., Bard, E., Bayliss, A., Blackwell, P., Bronk Ramsey, C., . . . Talamo, S. (2020): The IntCal20 Northern Hemisphere Radiocarbon Age Calibration Curve (0–55 cal kBP). *Radiocarbon*, 62(4), S. 725-757.
- Reither, L., Tietz, G. F., Tröger, B. (1988): Die Beeinflussung dolomitischer Karstwässer durch klastische Höhlensedimente am Beispiel der Kleinen Teufelshöhle/Pottenstein (Fränkische Alb). *Karst und Höhle*, S. 81-92.
- Pigati, J. S. (2013): Radiocarbon Dating of Terrestrial Carbonates. In: Rink & Thompson (2013): *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. Springer, Dordrecht, S. 1-9.
- Richards, D. A. und Dorale, J. A. (2003): Uranium-series Chronology and Environmental Applications of Speleothems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 52(1), S. 407-460.
- Richter, A. E. (1985): *Geologie und Paläontologie: Das Mesozoikum der Frankenalb – Vom Ries bis ins Coburger Land*. Stuttgart.
- Richter, D. K. (2004): *Fränkische Schweiz – Geologie, Paläontologie, Verkarstung und Landschaftsgeschichte*. Exkursionsführer Ruhr-Universität Bochum.
- Richter, D. K., Götte, T., Niggemann, S., Wurth, G. (2004): REE³⁺ and Mn²⁺ activated cathodoluminescence in lateglacial and Holocene stalagmites of central Europe: evidence for climatic processes? *The Holocene*, 14(5), S. 759-767.
- Richter, D. K., Harder, M., Niedermeyer, A., Scholz, D. (2014): Zopfsinter in der Zoolithenhöhle: Erstfund kryogener Calcite in der Fränkischen Alb. *Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher e.V.*, 60(2), S. 36-41.
- Richter, D. K., Immenhauser, A., Neuser, R. D., Mangini, A. (2015): Radial-fibrous and fascicular-optic Mg-calcite cave cements: a characterization using electron backscattered diffraction (EBSD). *International Journal of Speleology*, 44(1), S. 91-98.
- Richter, D. K., Jöns, N., Neuser, R. D. (2018): Kryogener Opal in Karbonathöhlen – Erstnachweis in der Zoolithenhöhle (Fränkische Schweiz, NE-Bayern). *Mitteilungen des Verbandes der deutschen Höhlen- und Karstforscher e.V.*, 64(4), S. 84-90.
- Riechelmann, D. F. C. (2010): *Aktuospeläologische Untersuchungen in der Bunkerhöhle des Iserlohner Massenkalks (NRW/Deutschland): Signifikanz für kontinentale Klimaarchive*. Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, 198 S.
- Riechelmann, D. F. C., Schröder-Ritzrau, A., Scholz, D., Fohlmeister, J., Spötl, C., Richter, D. K., Mangini, A. (2011): Monitoring Bunker Cave (NW Germany): A prerequisite to interpret geochemical proxy data speleothems from this site. *Journal of Hydrology*, 409, S. 682-695.

- Riechelmann, D. F. C., Deininger, M., Scholz, D., Riechelmann, S., Schröder-Ritzrau, A., Spötl, C., Richter, D. K., Mangini, A., Immenhauser, A. (2013): Disequilibrium carbon and oxygen isotope fractionation in recent cave calcite: Comparison of cave precipitates and model data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 103, S. 232-244.
- Riechelmann, S., Schröder-Ritzrau, A., Wassenburg, J. A., Schreuer, J., Richter, D. K., Riechelmann, D. F. C., Terente, M., Constantin, S., Mangini, A., Immenhauser, A. (2014): Physicochemical characteristics of drip waters: Influence on mineralogy and crystal morphology of recent cave carbonates precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 145, S. 13-29.
- Riechelmann, S., Schröder-Ritzrau, A., Spötl, C., Riechelmann, D. F. C., Richter, D. K., Mangini, A., Frank, N., Breitenbach, S. F. M., Immenhauser, A. (2017): Sensitivity of Bunker Cave to climatic forcings highlighted through multi-annual monitoring of rain-, soil-, and dripwaters. *Chemical Geology*, 449, S. 194-205.
- Riechelmann, D. F. C., Fohlmeister, J., Kluge, T., Jochum, K. P., Richter, D. K., Deininger, M., Friedrich, R., Frank, N., Scholz, D. (2019a): Evaluating the potential of tree-ring methodology for cross-dating of three annually laminated stalagmites from Zoolithencave (SE Germany). *Quaternary Geochronology*, 52, S. 37-50.
- Riechelmann, S., Breitenbach, S. F. M., Schröder-Ritzrau, A., Mangini, A., Immenhauser, A. (2019b): Ventilation and cave air PCO₂ in the Bunker-Ernst-Cave System (NW Germany): implications for speleothem proxy data. *Journal of Cave and Karst Studies*, 81(2), S. 98-112.
- Riechelmann, D. F. C., Riechelmann, S., Wassenburg, J. A., Fohlmeister, J., Schöne, B. R., Jochum, K. P., Richter, D. K., Scholz, D. (2020): High-Resolution Proxy Records From Two Simultaneously Grown Stalagmites From Zoolithencave (Southeastern Germany) and their Potential for Palaeoclimate Reconstruction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21, S. 1-20.
- Roberts, M. S., Smart, P. L., Baker, A. (1998): Annual trace element variations in a Holocene speleothem. *Earth and Planetary Science Letters*, 154, S. 237-246.
- Roberts, J. A. (2016): Dolomite and Dolomitization. In: *Encyclopedia of Geochemistry 2016*. Springer International Publishing, Basel, S. 1-4.
- Romanek, C. S., Grossman, E. L., Morse, J. W. (1992): Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, S. 419-430.
- Rosendahl, W. und Kempe, S. (2002): Erstnachweis von mittelpleistozänen Insektenresten aus einem Höhlensinter in Deutschland. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie – Monatshefte Jahrgang 2002, Heft 11*, S. 693-704.

- Rosendahl, W. und Kempe, S. (2004): New Geological and Palaeontological Investigations in the Zoolithen Cave, Southern Germany. Cahiers scientifiques du muéum d`histoire naturelle de Lyon, 2, S. 69-74.
- Rosendahl, W. (2005): Neue Erkenntnisse zur Vorgeschichte der Zoolithenhöhle bei Burggailenreuth, Nördliche Frankenalb, Süddeutschland. Die Höhle, 56, 1(4), S. 24-28.
- Rosenmüller, J. C. (1794): Quaedam de ossibus fossilibus animalis cuiusdam, historiam eius et cognitionem accuratorem illustrantia dissertation, quam d. 22. Octob. 1794 ad disputandum proposuit Ioannes Crist. Rosenmüller Heßberga-Francus, LL.AA.M. in Theatro anatomico Lipsiensi Prosector assumto socio Io. Chr. Aug. Heinroth Lips. Med. Stud. Cum tabula aenea. Leipzig.
- Rothe, P. (2009): Die Geologie Deutschlands – 48 Landschaften im Portrait. Primus Verlag/Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 240 S.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L., Gonfiantini, R. (1993): Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation. In: Swart et al. (1993): Climate Change in Continental Isotopic Records. Geophysical Monograph, 78, S. 1-36.
- Ruddiman, W. F. (2014): Earth`s climate: past and future. W. H. Freeman and Company, New York, 3. Auflage, 465 S.
- Rudzka-Phillips, D., McDermott, F., Jackson, A., Fleitmann, D. (2013): Inverse modelling of the ¹⁴C bomb pulse in stalagmites to constrain the dynamics of soil carbon cycling at selected European cave sites. Geochimica et Cosmochimica Acta, 112, S. 32-51.
- Russell, M. J. und MacLean, V. L. (2008): Management issues in a Tasmanian tourist cave: Potential microclimatic impacts of cave modifications. Journal of Environmental Management, 87, S. 474-483.
- Rutte, E. (1981): Bayerns Erdgeschichte: Der geologische Führer durch Bayern. Ehrenwirth, München. 1. Auflage, 266 S.
- Rutte, E. (1992): Bayerns Erdgeschichte: Der geologische Führer durch Bayern. Ehrenwirth, München, 2. Auflage, 304 S.
- Sachs, M. (1998): Untersuchung des Besucherrückgangs in der naturräumlich größten touristischen Attraktion der Fränkischen Schweiz – der Teufelshöhle/Pottenstein. Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft, 45, S. 221-234.
- Salter, V. J. M. (2016): Uranium. In: Encyclopedia of Geochemistry 2016. Springer International Publishing, Basel, S. 1-4.

- Schiff, H. (1975): Berechnung der potentiellen Verdunstung und deren Vergleich mit aktuellen Verdunstungswerten von Lysimetern. *Archiv für Meteorologie Geophysik und Bioklimatologie, Serie B*, 23, S. 331-342.
- Schimpf, D., Kilian, R., Kronz, A., Simon, K., Spötl, C., Wörner, G., Deininger, M., Mangini, A. (2011): The significance of chemical, isotopic, and detrital components in three coeval stalagmites from the superhumid southernmost Andes (53°S) as high-resolution palaeo-climate proxies. *Quaternary Science Reviews*, 30, S. 443-459.
- Schirmer, W. (1980): Reichtümer der Erde um Staffelstein. In: *Staffelstein, die Geschichte einer fränkischen Stadt, Staffelstein*, S. 23-52.
- Schirmer, W. (1981): Jura der Obermainalb. *Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins*, 63, Stuttgart, S. 23-41.
- Schmidt, V. (1965): Facies, Diagenesis and related Reservoir in the Gigas Beds (Upper Jurassic), Northwestern Germany. In: Pray & Murray (Eds.): *Dolomitization and Limestone Diagenesis*, SEPM Special Publication, Volume 13, SEPM Society for Sedimentary Research, S. 124-168.
- Schmidt, S. (2017): Untersuchung der Durchlässigkeit und Zusammensetzung von Bodenproben oberhalb der Zoolithenhöhle. Bachelorarbeit an der Ruhr-Universität Bochum, 41. S.
- Scholz, D. und Hoffmann, D. (2008): ²³⁰Th/U-Dating of fossil corals and speleothems. *E&G Quaternary Science Journal*, 57, S. 52-76.
- Scholz, D., Mühlinghaus, C., Mangini, A. (2009): Modelling $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the solution layer on stalagmite surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, S. 2592-2602.
- Scholz, D. und Hoffmann, D. L. (2011): StalAge – An algorithm designed for construction of speleothem age models. *Quaternary Geochronology*, 6, S. 369-382.
- Schwarcz, H. P. (1989): Uranium series dating of Quaternary deposits. *Quaternary International*, 1, S. 7-17.
- Schweiggruber, F. H. (2002): Jahrringforschung und Klimawandel in den borealen Wäldern. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen*, 153, S. 29-32.
- Sharp, Z. (2007): *Stable Isotope Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, 1. Edition, 344 S.
- Sherwin, C. M. und Baldini, J. U. L. (2011): Cave air hydrological controls on prior calcite precipitation and stalagmite growth rates: Implications for palaeoclimate reconstructions using speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 3915-3929.

- Sinclair, D. J. (2011): Two mathematical models of Mg and Sr partitioning into solution during incongruent calcite dissolution. Implications for dripwater and speleothem studies. *Chemical Geology*, 283, S. 119-133.
- Sinclair, D. J., Banner, J. L., Taylor, F. W., Partin, J., Jenson, J., Mylroie, J., Goddard, E., Quinn, T., Jocson, J., Miklavič. (2012): Magnesium and strontium systematics in tropical speleothems from the Western Pacific. *Chemical Geology*, 294-295, S. 1-17.
- Śliwiński, M. G., Kitajima, K., Kozdon, R., Spicuzza, M. J., Denny, A., Valley, J. W. (2017): In situ $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ microanalysis by SIMS: A method for characterizing the carbonate components of natural and engineered CO_2 -reservoirs. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 57, S. 116-133.
- Smart, P. L. und Friederich, H. (1987): Water movement and storage in the unsaturated zone of a maturely karstified aquifer, Mendip Hills, England. In: *Proceedings of the Conference on Environmental Problems in Karst Terrains and their Solutions Conference*. National Water Wells Association, Bowling Green, S. 57-87.
- Smith, A. C., Wynn, P. M., Barker, P. A., Leng, M. J., Noble, S. R., Stott, A. (2016): Cave monitoring and the potential for palaeoclimate reconstructions from Cueva de Asiul, Cantabria (N. Spain). *International Journal of Speleology*, 45(1), S. 1-9.
- Sondershaus, F. (2008): Eigenständige Regionalentwicklung und nachhaltige Entwicklungsräume. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, 55, S. 15-48.
- Southon, J., Noronha, A. L., Cheng, H., Edwards, R. L., Wang, Y. (2012): A high-resolution record of atmospheric ^{14}C based on Hulu Cave speleothem H82. *Quaternary Science Reviews*, 33, S. 32-41.
- Spöcker, R. G. (1980): Zur Landschaftsgeschichte im Wiesentgebiet um Muggendorf und Streitberg. *Karst und Höhle*, S. 1-34.
- Spötl, C., Fairchild, I. J., Tooth, A. F. (2005): Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10), S. 2451-2468.
- Spötl, C. und Matthey, D. (2006): Stable isotope microsampling of speleothems for palaeoenvironmental studies: A comparison of microdrill, micromill and laser ablation techniques. *Chemical Geology*, 235, S. 48-58.
- Spötl, C. und Boch, R. (2012): Uranium series dating of speleothems. In: *Encyclopedia of Caves 2012*, edited by White, W. B. and Culver, D. C. Elsevier Science & Technology, Amsterdam, S. 838-844.
- Spooner, P. T., Chen, T., Robinson, L. F., Coath, C. D. (2016): Rapid uranium-series age screening of carbonates by laser ablation mass spectrometry. *Quaternary Geochronology*, 31, S. 28-39.

- Stadtarchiv Nürnberg (StadtAN). F 1, Nr. 42, Fol. 133.
- Stadtarchiv Nürnberg (StadtAN). B 1/II, Nr. 874, Prod. 6.
- Stadtarchiv Nürnberg (StadtAN). F 1, Nr. 137.
- Stevens, M. B., González-Rouco, Beltrami, H. (2008): North American climate of the last millennium: Underground temperatures and model comparison. *Journal of Geophysical research*, 113, S. 1-15.
- Streit, R. (1971): Karstwasservorräte in der Fränkischen Alb. *Geologica Bavaria*, 64, S. 254-267.
- Sturm, K., Glaser, R., Jacobeit, J., Deutsch, M., Brázdil, R., Pfister, C. (2001): Hochwasser in Mitteleuropa seit 1500 und ihre Beziehung zur atmosphärischen Zirkulation. *Petermanns Geographische Mitteilungen*, 148(6), S. 18-27.
- Sundqvist, H. S., Holmgren, K., Lauritzen, S. E. (2007): Stable isotope variations in stalagmites from northwestern Sweden document climate and environmental changes during the early Holocene. *Holocene*, 17, S. 259-267.
- Sundqvist, H. S., Holmgren, K., Moberg, A., Spötl, C., Mangini, A. (2009): Stable isotopes in a stalagmite from NW Sweden document environmental change over past 4000 years. *Boreas*, 39, S. 77-86.
- Synal, H-A., Stocker, M., Suter, M. (2007): MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 259, S. 7-13.
- Tang, K. und Feng, X. (2001): The effect of soil hydrology on the oxygen and hydrogen isotopic composition of plants' source water. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 185(3-4), S. 355-367.
- Tietz, G. und Hachmann, W. (2004): Höhlenexkursion des Geologisch-Paläontologischen Institutes der Universität Hamburg. Exkursionsführer.
- Tinz, B. (2002): Die Nordatlantische Oszillation und ihr Einfluss auf die europäischen Lufttemperaturen. *Deutscher Wetterdienst, Klimastatusbericht 2002*, 41 S.
- Tooth, A. F. (2000): Controls on the geochemistry of speleothem-forming karstic drip waters. Dissertation an der Keele University, UK.
- Tooth, A. F. und Fairchild, I. J. (2003): Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *Journal of Hydrology*, 273, S. 51-68.
- Trappe, M. (2011): Sedimentpetrographie, Gliederung und Genese von Karstsedimenten, dargestellt am Beispiel der Südlichen Frankenalb. *Borntraeger Gebrueder, Stuttgart*, 195 S.

- Treble, P., Shelley, J. M. G., Chappell, J. (2003): Comparison of high resolution sub-annual records of trace elements in a modern (1911-1992) speleothem with instrumental climate data from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 216, S. 141-153.
- Treble, P. C., Chappell, J., Gagan, M. K., McKeegan, K. D., Harrison, T. M. (2005): In situ measurement of seasonal $\delta^{18}\text{O}$ variations and analysis of isotopic trends in a modern speleothem from southwest Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 233, S. 17-32.
- Treble, P. C., Schmitt, A. K., Edwards, R. L., McKeegan, K. D., Harrison, T. M., Grove, M., Cheng, H., Wang, Y. I. (2007): High resolution Ionisation Mass Spectrometry (SIMS) $\delta^{18}\text{O}$ analyses of Hulu Cave speleothem at the time of Heimrich Event 1. *Chemical Geology*, 238, S. 197-212.
- Treble, P. C., Fairchild, I. J., Griffiths, A., Baker, A., Meredith, K. T., Wood, A., McGuire, E. (2015): Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. *Quaternary Science Reviews*, 127, S. 61-72.
- Tremaine, D. M., Froelich, P. N., Wang, Y. (2011): Speleothem calcite farmed in situ: Modern calibration of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 4929-4950.
- Tremaine, D. M. und Froelich, P. N. (2013): Speleothem trace element signatures: A hydrologic geochemical study of modern cave dripwaters and farmed calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 121, S. 522-545.
- 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*, 324, S. 78-80.
- Ufrecht, C. (2014): Einjährige Messung von Temperatur, Luftdruck und CO_2 in der Laichinger Tiefenhöhle mittels Datenlogger. *Laichinger Höhlenfreund*, 49. Jahrgang, S. 45-50.
- Vaisala (2019): Messen von Kohlendioxid, Anwendungshinweis. Download unter www.vaisala.com, 4 S.
- Valley, J. W. und Kita, N. T. (2009): In situ oxygen isotope geochemistry by ion microprobe. In: Fayek, M. (Ed.): *MAC Short Course: Secondary Ion Mass Spectrometry in the Earth Sciences*, 41, S. 16-63.
- Van Rampelbergh, M., Verheyden, S., Allan, M., Quinif, Y., Keppens, E., Claeys, P. (2014): Monitoring of a fast-growing speleothem site from the Han-sur-Lesse cave, Belgium, indicates equilibrium deposition of the seasonal $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ signals in the calcite. *Climate of the Past*, 10, S. 1871-1885.
- Van Rampelbergh, M., Verheyden, S., Allan, M., Quinif, Y., Cheng, H., Edwards, L. R., Keppens, E., Claeys, P. (2015): A 500-year seasonally resolved $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$, layer thickness and calcite aspect

record from a speleothem deposited in the Han-sur-Lesse Cave, Belgium. *Climate of the Past*, 11, S. 789-802.

Verheyden, S., Keppens E., Fairchild, I. J., McDermott, F., Weis, D. (2000): Mg, Sr and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstruction. *Chemical Geology*, 169, S. 131-144.

Verheyden, S., Genty, D., Deflandre, G., Quinif, Y., Keppens, E. (2008): Monitoring climatological, hydrological and geochemical parameters in the Père Noël cave (Belgium): implications for the interpretation of speleothem isotopic and geochemical time-series. *International Journal of Speleology*, 37(3), S. 221-234.

Viers, J. und Oliva, P. (2017): Chemical Weathering. In: *Encyclopedia of Geochemistry 2017*. Springer International Publishing, Basel, S. 1-5.

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, S. 1-5.

Wacker, L., Bonani, G., Friedrich, M., Hajdas, I., Kromer, B., Němec, M., Ruff, M., Suter, M., Synal, H-A., Vockenhuber, C. (2010): MICADAS: Routine and high-precision radiocarbon dating. *Radiocarbon*, 52(2-3), S. 252-262.

Wackerbarth, A., Scholz, D., Fohlmeister, J., Mangini, A. (2010): Modelling of $\delta^{18}\text{O}$ value of drip water and speleothem calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 299, S. 387-397.

Wackerbarth, A., Langebroek, P. M., Werner, M., Lohmann G., Riechelmann, S., Borsato, A., Mangini, A. (2012): Simulated oxygen isotopes in cave drip water and speleothem calcite in European caves. *Climate of the Past*, 8, S. 1781-1799.

Wagner, T., Magill, C. R., Herrle, J. O. (2018): Carbon Isotopes. In: *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer International Publishing 201, Basel, S. 1-10.

Wanner, H., Solomina, O., Grosjean, M., Ritz, S. P., Jetel, M. (2011): Structure and origin of Holocene cold events. *Quaternary Science Reviews*, 30, S. 3109-3123.

Wanner, H., Mercolli, L., Grosjean, M., Ritz, S. P. (2014): Holocene climate variability and change; a data-based review. *Journal of the Geological Society*, 172, S. 254-263.

Warken, S. (2017): Potentials and limitations of multi-proxy records in speleothem research – Case studies in complex climate systems. Dissertation an der Universität Heidelberg, 272 S.

Weisel, H. (1970): Die Bewaldung der nördlichen Frankenalb. *Mitteilungen der Fränkischen Geographischen Gesellschaft*, 17, S. 1-68.

- Welss, W. (2005): Einführung in das Exkursionsgebiet. In: Flora und Vegetation im östlichen Franken. Exkursionsführer zur 55. Jahrestagung der Floristisch-soziologischen Arbeitsgemeinschaft vom 24. bis 27. Juni 2005 in Erlangen. Herausgegeben von Werner Nezdal, Heft 9, S. 8-16.
- Wetter, O. und Pfister, C. (2013): An underestimated record-breaking event – why summer 1540 was likely warmer than 2003. *Climate of the Past*, 9, S. 41-56.
- White, W. M. (2012): Geochemistry. In: *Encyclopedia of Caves 2012*, edited by White, W. B. and Culver, D. C. Elsevier Science & Technology, Amsterdam, S. 777-786.
- Wigley, T. M. L. und Brown, C. (1971): Geophysical applications of heat and mass transfer in turbulent pipe flow. *Boundary-Layer Meteorology*, 1, S. 300-320.
- Wilhelm, B., Ballesteros Cánovas, J. A., Macdonald, N., et al. (2018): Interpreting historical, botanical, and geological evidence to aid preparations for future floods. *WILEY Interdisciplinary Reviews: Water*, S. 1-22.
- Will, G. A. (1784): Von der neulichen größten Ueberschwemmung und Wassersnoth, welche die Stadt Nürnberg erlitten; Eine historischen Nachricht auf Verlangen ertheilet. Nürnberg, Taf. 2.
- Wong, C. I., Banner, J. L., Musgrove, M. (2011): Seasonal dripwater Mg/Ca and Sr/Ca variations driven by cave ventilation: Implications for and modelling of speleothem paleoclimate records. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, S. 3514-3529.
- Wong, C. I. und Breecker, D. O. (2015): Advancements in the use of speleothems as climate archives. *Quaternary Science Reviews*, 127, S. 1-18.
- Wurth, G. (2002): Klimagesteuerte Rhythmik in spat- bis postglazialen Stalagmiten des Sauerlandes, der Fränkischen Alb und der Bayerischen Alpen. Dissertation an der Ruhr-Universität Bochum, 123 S.
- Wurth, G., Niggemann, S., Richter, D. K., Mangini, A. (2004): The Younger Dryas and Holocene climate record of a stalagmite from Hölloch Cave (Bavarian Alps, Germany). *Journal of Quaternary Science*, 19(3), S. 291-298.
- Wycech, J. B., Kelly, D. C., Kozdon, R., Orland, I. J., Spero, H. J., Valley, J. W. (2018): Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ analyses on individual planktic foraminifer (*Orbulina universa*) shells by SIMS and gas-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 483, S. 119-130.
- Yamada, M., Ohsawa, S., Matsuoka, H., Watanabe, Y., Brahmantyo, B., Maryunani, K. A., Tagami, T., Kitaoka, K., Takemura, K., Yoden, S. (2008): Derivation of travel time of limestone cave drip water using tritium/helium 3 dating method. *Geophysical Research Letters*, 35, S. 1-5.
- Zeiss, A. (1977): Jurassic stratigraphy of Franconia. *Stuttgarter Beitrag zur Naturkunde*, 31, S. 1-32.

Online-Literatur:

https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gl_trend.html (abgerufen am 27.05.2020).

<https://www.iaea.org/services/networks/gnip> (abgerufen am 20.03.2020).

<https://www.pottenstein.de/erschliessung> (abgerufen am 05.11.2020).

<https://showcaves.com/english/de/showcaves/TeufelsFranken.html> (abgerufen am 06.11.2020).

https://de.wikipedia.org/wiki/Teufelsh%C3%B6hle_bei_Pottenstein (abgerufen am 06.11.2020).

https://www.nuernberg.de/internet/stadtarchiv/ueber_uns_aufgaben.html

(abgerufen am 28.11.2020).

https://www.nuernberg.de/internet/stadtarchiv/ueber_uns_geschichte.html

(abgerufen am 28.11.2020).

<https://www.tambora.org/index.php/site/page?view=about> (abgerufen am 04.12.2020).

<https://www.gda.bayern.de/nuernberg/geschichtlicher-ueberblick/> (abgerufen am 04.12.2020).

<https://www.gda.bayern.de/nuernberg/archivgebaeude/> (abgerufen am 04.12.2020).

<https://dostmann-electronic.de/produkt/log-32-thp-pdf-datenlogger-fuer-temperatur-feuchte-und-druck.html?cid=25> (abgerufen am 07.01.2021).

<https://www.driesen-kern.de/produkte/klima-co2-iaq/logger-langzeitmessgeraete/co2-datenlogger-feuchte-temperatur-dk660.php> (abgerufen am 08.01.2021).

<https://earthobservatory.nasa.gov/features/EnergyBalance/page7.php> (abgerufen am 08.01.2021).

<http://www.driptych.com/> (abgerufen am 09.02.2021).

https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate/annual/kl/historical/ (abgerufen am 21.01.2021).

<https://www.univie.ac.at/ksa/elearning/cp/quantitative/quantitative-8.html>
(abgerufen am 20.02.2021).

<https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (abgerufen am 22.03.2021).

<https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/NBS18.aspx> (abgerufen am 08.04.2021).

<https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/IAEA-CO-1.aspx> (abgerufen am 08.04.2021).

<https://www.fraenkische-schweiz.com/de/detail/remoteid=55245ee9975a5b90ddbd6cf7>

(abgerufen am 17.06.2021).

https://www.dwd.de/DE/forschung/atmosphaerenbeob/zusammensetzung_atmosphaere/aerosol/ihn_nav/regeninhaltsstoffe_node.html (abgerufen am 04.07.2021).

<https://nucleus.iaea.org/wiser/index.aspx> (abgerufen am 28.07.21).

<https://www.ncdc.noaa.gov/paleo-search/> (abgerufen am 22.09.2021).

9 Anhang

Anhang 1.1: Alte Monitoring-Daten (2010-2013) von MEYER (2014) innerhalb und außerhalb der ZooH und KTH.

Datum	T ZooH [°C]	rF ZooH [%]	T KTH [°C]	rF KTH [%]	T Außen [°C]	rF Außen [%]
02.10.-03.10.10	8,8	93	9,4	92,5	-	-
08.01.11	8	97,7	9	97	6,4	88
09.04.-10.04.11	7,8	86	9,2	92,3	11	46,4
09.07.-10.07.11	8,1	88,5	9,3	94,9	19,8	76
08.10.-09.10.11	8,4	98,2	9,1	96,8	5,5	91
22.01.12	8,3	97,5	8,2	97,8	3,6	84,5
28.04.-29.04.12	8,1	90,6	9,2	92,5	24	27
21.07.-22.07.12	8,2	94,1	9,1	95,9	16	45,9
06.10.-07.10.12	8,8	95,8	9,2	96,8	15,7	72
05.01.13	8,7	95,2	9,2	96,6	6,9	90
06.04.13	7,4	97,2	8,9	97,3	1,6	79,6
07.07.13	7,7	91,6	9,2	94,7	20,2	59,5
05.10.13	8,4	94,4	8,9	96,2	9	64,7

Anhang 1.2: CO₂-Punktmessungen in der ZooH an den Messpositionen „Logger-Position“ bis „Alter Eingang“.

Datum	Logger-Position [ppmv]	Höhlenabgang [ppmv]	Alter Eingang [ppmv]
17.06.16 12:00	1221	1228	491
05.08.16 11:00	1307	1231	603
30.09.16 12:00	1600	1849	935
11.11.16 13:00	490	464	475
21.01.17 11:00	486	476	546
24.02.17 15:00	543	544	635
30.04.17 11:00	762	806	1036
07.07.17 11:00	1084	1154	554
13.10.17 11:00	795	1432	875
01.12.17 11:00	646	621	504
08.02.18 16:00	556	534	570
03.05.18 15:00	837	845	616
22.06.18 11:00	775	804	635
07.09.18 14:00	947	1556	785
26.10.18 14:00	702	676	541
14.12.18 14:00	491	486	533
15.03.19 11:00	571	597	665

Anhang 1.3: CO₂-Punktmessungen in der KTH an den Messpositionen „Logger-Position“ bis „Rad“.

Datum	Logger-Position [ppmv]	Gitter [ppmv]	Eisentüre [ppmv]	Schienengang [ppmv]	Rad [ppmv]
17.06.16 12:00	853	-	-	-	-
05.08.16 11:00	965	664	-	-	-
30.09.16 12:00	923	716	-	-	-
11.11.16 13:00	471	514	535	529	463
21.01.17 11:00	498	524	491	-	-
24.02.17 15:00	519	500	489	-	-
30.04.17 11:00	686	708	985	654	748
07.07.17 11:00	800	685	1671	-	840
13.10.17 11:00	1209	696	1706	1342	1104
01.12.17 11:00	532	513	516	466	461
08.02.18 16:00	540	486	745	-	532
03.05.18 15:00	668	545	1065	766	608
22.06.18 11:00	1190	1355	1574	742	663
07.09.18 14:00	712	685	1286	845	682
26.10.18 14:00	1028	1166	1555	981	949
14.12.18 14:00	490	523	528	560	482
15.03.19 11:00	580	592	571	552	503

Anhang

Anhang 1.4: Die registrierten Niederschlagsmengen am Niederschlagssammler sowie die Niederschlagssummenwerte an der DWD-Station Bamberg, die berechnete Evapotranspiration sowie die Infiltration im Bereich des Niederschlagssammlers.

Datum Start	Niederschlag NS-Sammler [mm]	Niederschlag DWD-Station Bamberg [mm]	Evapotranspiration NS-Sammler [mm]	Infiltration NS-Sammler [mm]
13.06.16 10:00	56,6	47,6	-14,7	41,9
19.06.16 12:00	22,8	55,4	-9,3	13,5
26.06.16 11:00	0,3	4,0	-30,0	-29,7
04.07.16 11:00	0,7	18,5	-22,9	-22,2
17.07.16 08:00	5,0	3,8	-44,3	-39,2
24.07.16 08:00	10,0	15,2	-31,4	-21,4
31.07.16 08:00	8,4	7,5	-24,0	-15,6
07.08.16 10:00	14,4	16,3	-16,2	-1,8
14.08.16 18:00	-	-	-	-
31.08.16 14:00	-	-	-	-
04.09.16 12:00	1,7	8,7	-13,4	-11,7
11.09.16 12:00	0,2	8,8	-18,4	-18,2
18.09.16 12:00	23,8	36,3	-20,1	3,7
27.09.16 12:00	0,0	19,9	-12,7	-12,7
02.10.16 16:00	0,0	0,4	-7,7	-7,7
09.10.16 16:00	0,7	1,5	-3,1	-2,4
15.10.16 16:00	0,0	0,4	-3,0	-3,0
01.11.16 18:00	3,3	36,9	-5,8	-2,5
05.11.16 12:00	0,0	12,0	-0,4	-0,4
17.11.16 16:00	50,2	50,8	-0,5	49,7
27.11.16 16:00	15,1	10,7	-0,9	14,2
04.12.16 18:00	0,1	1,4	-0,4	-0,3
11.12.16 19:00	3,7	0,7	-0,3	3,4
18.12.16 13:00	3,3	2,7	-0,2	3,1
28.12.16 09:00	6,7	3,4	-0,2	6,5
01.01.17 13:00	0,0	0,0	-0,1	-0,1
08.01.17 18:00	0,1	7,3	-0,2	-0,1
17.01.17 20:00	21,4	14,2	-0,5	21,0
27.01.17 13:00	0,1	0,0	-0,9	-0,8
05.02.17 18:00	20,1	7,4	-0,5	19,6
12.02.17 15:00	0,7	0,1	-0,3	0,4
20.02.17 08:00	6,7	10,3	-0,5	6,2
24.02.17 09:00	15,1	7,5	-0,3	14,8
28.02.17 18:00	15,1	5,8	-0,5	14,6
05.03.17 10:00	4,2	5,5	-2,5	1,7
12.03.17 11:00	26,8	22,0	-2,2	24,6
19.03.17 11:00	47,5	20,5	-3,4	44,2
26.03.17 11:00	35,2	7,2	-2,8	32,4
02.04.17 11:00	20,8	0,0	-10,2	10,6
14.04.17 08:00	27,1	0,1	-19,7	7,5
20.04.17 16:00	14,1	19,2	-5,6	8,4
03.05.17 09:00	63,6	36,4	-16,1	47,5
07.05.17 09:00	20,8	12,7	-9,3	11,5
12.05.17 15:00	42,5	9,9	-12,7	29,9
21.05.17 09:00	28,8	15,8	-27,4	1,5
31.05.17 09:00	28,5	3,7	-23,6	4,8
04.06.17 09:00	28,8	17,1	-20,2	8,6
10.06.17 10:00	15,4	18,5	-15,5	-0,1
18.06.17 09:00	9,7	0,0	-31,0	-21,3
29.06.17 09:00	30,5	40,6	-53,5	-23,0
04.07.17 15:00	14,7	11,1	-14,0	0,7
09.07.17 13:00	4,2	16,6	-30,7	-26,5
16.07.17 11:00	-	-	-	-
27.07.17 18:00	40,2	54,6	-35,5	4,7
02.08.17 10:00	10,7	21,7	-21,0	-10,3
05.08.17 10:00	0,1	10,5	-7,7	-7,6
11.08.17 10:00	14,1	12,9	-13,7	0,4
03.09.17 12:00	27,8	55,2	-56,3	-28,5
07.09.17 12:00	1,7	0,5	-6,1	-4,4
16.09.17 10:00	41,9	39,2	-7,8	34,1
24.09.17 10:00	6,0	3,4	-9,3	-3,3
01.10.17 10:00	3,2	10,7	-7,4	-4,2
08.10.17 10:00	13,4	20,4	-3,0	10,4

Anhang

Datum Start	Niederschlag NS-Sammler [mm]	Niederschlag DWD-Station Bamberg [mm]	Evapotranspiration NS-Sammler [mm]	Infiltration NS-Sammler [mm]
18.10.17 18:00	21,8	4,7	-7,5	14,3
23.10.17 18:00	3,7	6,3	-3,5	0,2
01.11.17 11:00	24,3	17,1	-2,7	21,6
05.11.17 11:00	0,7	7,8	-0,5	0,1
21.11.17 16:00	43,5	46,6	-0,8	42,7
27.11.17 17:00	15,1	28,4	-0,5	14,6
03.12.17 17:00	22,8	24,6	-0,2	22,6
13.12.17 17:00	24,1	33,0	-0,4	23,8
19.12.17 12:00	15,1	18,0	-0,3	14,8
26.12.17 12:00	3,3	9,3	-0,2	3,1
01.01.18 12:00	15,4	21,1	-0,4	15,0
15.01.18 12:00	33,5	33,6	-0,9	32,5
23.01.18 16:00	35,5	32,9	-0,5	35,0
28.01.18 16:00	0,2	1,6	-0,6	-0,4
04.02.18 16:00	13,4	17,5	-0,4	13,0
11.02.18 16:00	0,3	5,1	-0,2	0,1
18.02.18 16:00	5,4	5,3	-0,3	5,1
25.02.18 16:00	0,2	0,0	-0,4	-0,2
04.03.18 13:00	0,0	2,9	-1,1	-1,1
12.03.18 16:00	20,1	15,1	-2,6	17,5
19.03.18 12:00	12,7	15,9	-1,4	11,3
12.04.18 12:00	23,4	20,7	-30,8	-7,3
21.04.18 10:00	0,0	3,1	-27,8	-27,8
29.04.18 11:00	0,1	4,8	-21,3	-21,3
08.05.18 11:00	0,2	0,1	-34,7	-34,5
14.05.18 12:00	5,0	35,4	-24,7	-19,7
20.05.18 10:00	1,7	6,7	-20,1	-18,4
26.05.18 10:00	3,3	12,6	-22,0	-18,7
01.06.18 11:00	2,2	0,3	-31,8	-29,6
16.06.18 08:00	65,3	42,7	-55,9	9,4
21.06.18 16:00	0,0	0,0	-14,6	-14,6
29.06.18 09:00	0,7	3,0	-28,0	-27,3
06.07.18 16:00	31,1	2,9	-45,4	-14,3
12.07.18 12:00	7,4	7,8	-29,0	-21,6
19.07.18 16:00	12,1	3,2	-39,1	-27,0
28.07.18 11:00	17,4	10,9	-53,5	-36,1
06.08.18 18:00	2,7	0,0	-66,7	-64,1
19.08.18 08:00	0,7	1,2	-68,8	-68,2
26.08.18 11:00	0,0	0,4	-29,8	-29,8
07.09.18 08:00	16,7	21,1	-27,7	-11,0
18.09.18 09:00	0,2	4,8	-31,6	-31,4
27.09.18 16:00	0,2	18,4	-21,8	-21,6
02.10.18 11:00	0,0	0,6	-9,3	-9,3
17.10.18 09:00	0,2	0,1	-19,4	-19,2
01.11.18 14:00	19,9	11,5	-8,2	11,7
12.11.18 09:00	1,3	3,9	-1,9	-0,6
18.11.18 12:00	0,7	2,7	-1,1	-0,4
28.11.18 09:00	1,7	2,9	-0,8	0,9
02.12.18 13:00	10,4	23,9	-0,3	10,1
10.12.18 13:00	61,3	53,1	-0,4	60,9
16.12.18 10:00	13,4	3,3	-0,3	13,1
23.12.18 11:00	21,1	46,3	-0,2	20,9
30.12.18 10:00	26,8	27,9	-0,3	26,5
06.01.19 09:00	11,7	13,0	-0,4	11,3
13.01.19 10:00	27,5	21,1	-0,4	27,1
20.01.19 11:00	30,5	14,8	-0,6	29,8
26.01.19 11:00	0,7	5,7	-0,4	0,3
03.02.19 09:00	20,8	9,4	-0,5	20,3
09.02.19 11:00	8,2	2,6	-0,3	7,9
17.02.19 11:00	11,7	5,4	-0,8	10,9
23.02.19 11:00	0,7	0,0	-0,6	0,0
05.03.19 09:00	4,0	7,6	-2,2	1,8
10.03.19 11:00	21,4	18,3	-1,5	20,0
20.03.19 09:00	48,2	40,9	-3,1	45,1
08.04.19 16:00	1,7	8,2	-19,6	-17,9
19.04.19 16:00	0,7	0,0	-23,0	-22,4

Anhang

Datum Start	Niederschlag NS-Sammler [mm]	Niederschlag DWD-Station Bamberg [mm]	Evapotranspiration NS-Sammler [mm]	Infiltration NS-Sammler [mm]
02.05.19 16:00	29,1	31,5	-34,9	-5,8

Anhang 1.5: Physikochemische Parameter, Alkalinität, HCO₃⁻-Konzentration und Tropfrate an TS 1 (ZooH).

Datum	EC [µS/cm]	Temperatur [°C]	pH-Wert [-]	Alkalinität [mmol/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	Tropfrate
12.03.16 13:00	789	9,3	7,8	8,7	531	241
29.04.16 13:00	821	9,1	7,7	9,7	592	143
16.06.16 13:00	822	8,3	7,6	9,6	586	285
04.08.16 17:00	810	9,7	7,6	9,8	598	84
29.09.16 16:00	758	9,7	7,9	9,2	561	23
10.11.16 15:00	782	8,8	8,1	8,2	500	7
20.01.17 16:00	632	8,8	8	7,5	458	6
24.02.17 11:00	-	-	-	-	-	-
29.04.17 15:00	671	7,9	7,9	7,5	458	123
07.07.17 16:00	757	9,8	8,1	8	488	26
12.10.17 15:00	639	13,1	8,2	7,4	452	-
30.11.17 15:00	907	11	7,6	10	610	499
09.02.18 11:00	889	10,1	7,3	9,9	604	355
03.05.18 11:00	826	11,7	8	10	610	121
22.06.18 16:00	811	8,7	8,1	9,6	586	39
07.09.18 10:00	765	9,9	8,1	9,1	555	19
26.10.18 11:00	846	10,4	8	10	610	22
14.12.18 11:00	773	10,5	8	8,9	543	7
15.03.19 15:00	721	8,5	7,6	7,9	482	228
17.05.19 15:00	-	-	-	9,2	561	84

Anhang 1.6: Physikochemische Parameter, Alkalinität, HCO₃⁻-Konzentration und Tropfrate an TS 2 (ZooH).

Datum	EC [µS/cm]	Temperatur [°C]	pH-Wert [-]	Alkalinität [mmol/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	Tropfrate
12.03.16 13:00	-	-	-	-	-	-
29.04.16 13:00	-	-	-	-	-	-
16.06.16 13:00	-	-	-	-	-	-
04.08.16 17:00	-	-	-	-	-	-
29.09.16 16:00	-	-	-	-	-	-
10.11.16 15:00	-	-	-	-	-	-
20.01.17 16:00	-	-	-	-	-	-
24.02.17 11:00	-	-	-	-	-	-
29.04.17 15:00	-	-	-	7,1	433	5
07.07.17 16:00	-	-	-	-	-	-
12.10.17 15:00	512	11,3	8,2	6	366	0
30.11.17 15:00	-	-	-	6,3	384	0
09.02.18 11:00	680	10,1	8,2	8	488	0
03.05.18 11:00	665	12,5	8	7,9	482	0
22.06.18 16:00	-	-	-	7,1	433	0
07.09.18 10:00	-	-	-	6,7	409	0
26.10.18 11:00	560	10,2	-	6,4	391	1
14.12.18 11:00	571	10,2	8,1	6,8	415	0
15.03.19 15:00	635	8,7	8,2	7,5	458	-
17.05.19 15:00	-	-	-	7,9	482	-

Anhang 1.7: Physikochemische Parameter, Alkalinität, HCO₃⁻-Konzentration und Tropfrate an TS 4 (KTH).

Datum	EC [µS/cm]	Temperatur [°C]	pH-Wert [-]	Alkalinität [mmol/L]	HCO ₃ ⁻ [mg/L]	Tropfrate
11.03.16 15:00	414	10,6	8,1	4,3	262	61
28.04.16 15:00	481	10,8	8,2	5,2	317	103
17.06.16 12:00	542	11,2	8,2	5,9	360	30
05.08.16 11:00	481	10,5	8,1	5,7	348	35
30.09.16 12:00	457	11,4	8	5	305	25
11.11.16 13:00	378	12,1	8,1	4,3	262	23
21.01.17 11:00	361	10,1	8,2	4	244	21
24.02.17 15:00	351	9,6	8,2	3,6	220	14
30.04.17 11:00	421	11,6	8,2	4,4	268	28
07.07.17 11:00	627	12	8,1	5,9	360	36

Anhang

Datum	EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	pH-Wert [-]	Alkalinität [mmol/L]	HCO_3^- [mg/L]	Tropfrate
13.10.17 11:00	412	11,2	8,2	4,6	281	24
01.12.17 11:00	359	10,4	8,2	3,7	226	21
08.02.18 16:00	400	10,3	8,1	4,6	281	64
03.05.18 15:00	482	9,7	8,1	5,7	348	33
22.06.18 11:00	486	10,1	8,1	5,6	342	31
07.09.18 14:00	426	11,8	8,1	4,8	293	13
26.10.18 14:00	434	11,4	8	4,7	287	15
14.12.18 14:00	360	10,6	8,2	3,8	232	11
15.03.19 11:00	360	11,8	8,2	3,8	232	8
17.05.19 11:00	-	-	-	4,5	275	-

Anhang 1.8: Physikochemische Parameter, Alkalinität, HCO_3^- -Konzentration und Tropfrate an TS 5 (KTH).

Datum	EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	pH-Wert [-]	Alkalinität [mmol/L]	HCO_3^- [mg/L]	Tropfrate
11.03.16 15:00	659	9,9	8,1	6,9	421	39
28.04.16 15:00	598	13,1	8,1	6,9	421	32
17.06.16 12:00	737	10,4	8,1	5,7	348	17
05.08.16 11:00	470	11,5	8	5,2	317	15
30.09.16 12:00	-	-	-	-	-	-
11.11.16 13:00	-	-	-	-	-	-
21.01.17 11:00	432	10,4	8,2	4,1	250	8
24.02.17 15:00	364	10,1	8,2	3,5	214	19
30.04.17 11:00	557	10	8,1	6	366	26
07.07.17 11:00	575	11,6	8,1	6,1	372	14
13.10.17 11:00	489	11,1	8,2	5,5	336	23
01.12.17 11:00	569	10,3	8,2	6,7	409	26
08.02.18 16:00	684	10,2	8,1	8,1	494	28
03.05.18 15:00	522	10,7	8,1	6,1	372	28
22.06.18 11:00	-	-	-	4,3	262	7
07.09.18 14:00	-	-	-	-	-	-
26.10.18 14:00	-	-	-	-	-	-
14.12.18 14:00	-	-	-	-	-	-
15.03.19 11:00	-	-	-	-	-	-
17.05.19 11:00	-	-	-	5,1	311	14

Anhang 1.9: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen im Tropfwasser an TS 1 (ZooH). Die Konzentrationen von Ca, Na, K und Mg sind in mg/L und die Gehalte von Al, P, Fe, Zn, Sr und Ba in $\mu\text{g}/\text{L}$ angegeben. Proben, die aufgrund einer zu schlechten Ionenbilanz nicht verwendet wurden, sind fett markiert.

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	$\text{SI}_{\text{calcit}}$
12.03.16 13:00	96,3	2,50	0,65	50,6	7,21	7,21	30,9	20,1	28,1	11,4	0,53	0,29	2,29	0,75
19.03.16 14:00	113	2,14	0,09	50,7	48,3	60,5	85,5	14,2	29,9	13,1	0,45	0,27	6,72	0,81
28.03.16 11:00	109	2,11	0,07	50,6	4,16	<2,4	4,62	4,02	29,4	11,2	0,46	0,27	5,59	0,80
03.04.16 08:00	104	2,16	0,08	51,2	7,85	7,60	6,25	4,05	29,3	10,9	0,49	0,28	4,54	0,78
09.04.16 15:00	102	2,13	0,07	51,4	6,68	15,4	7,76	3,75	29,3	11,2	0,51	0,29	-1,59	0,72
17.04.16 11:00	117	2,21	0,08	51,7	2,92	6,60	3,70	4,32	30,2	11,6	0,44	0,26	2,53	0,77
25.04.16 09:00	117	2,18	0,08	51,5	3,13	<2,4	4,42	4,92	30,4	12,1	0,44	0,26	2,45	0,77
30.04.16 12:00	109	2,23	0,16	51,4	8,91	16,9	7,83	4,75	30,0	11,7	0,47	0,28	0,36	0,74
08.05.16 11:00	146	2,22	0,15	50,1	11,3	10,7	11,6	12,1	32,1	13,3	0,34	0,22	8,84	0,86
14.05.16 12:00	272	2,30	0,15	51,3	8,38	31,6	9,11	20,2	41,6	20,6	0,19	0,15	31,0	1,08
21.05.16 11:00	141	2,30	0,08	51,1	3,72	<2,4	4,88	4,80	32,1	13,8	0,36	0,23	8,09	0,84
29.05.16 18:00	132	2,24	0,07	51,3	3,95	7,00	8,09	4,77	31,2	12,4	0,39	0,24	6,58	0,70
05.06.16 15:00	146	2,32	0,08	51,2	5,04	7,64	7,47	4,91	32,5	13,1	0,35	0,22	9,75	0,74
13.06.16 12:00	161	2,15	0,10	50,4	6,74	180	6,51	8,52	33,7	14,6	0,31	0,21	12,7	0,78
19.06.16 12:00	165	2,26	0,16	53,7	10,1	23,0	8,11	11,2	35,8	16,2	0,32	0,22	14,6	0,79
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31.08.16 14:00	60,6	2,34	0,22	51,7	15,0	48,2	10,2	7,72	26,5	9,50	0,85	0,44	-14,5	0,42
04.09.16 12:00	80,2	2,40	0,23	52,1	7,96	25,3	8,48	6,58	28,6	10,8	0,65	0,36	-4,68	0,65
11.09.16 12:00	247	2,30	0,10	51,5	9,01	42,5	8,16	7,86	41,3	17,8	0,21	0,17	30,3	1,23
18.09.16 12:00	86,5	2,35	0,13	51,7	12,3	40,6	11,9	19,7	28,8	10,3	0,60	0,33	-3,04	0,83
27.09.16 12:00	105	2,22	0,09	49,1	8,22	17,9	6,10	5,53	29,4	10,6	0,47	0,28	1,01	0,91
02.10.16 16:00	142	35,8	12,2	33,5	172	308	145	240	142	33,9	0,24	1,00	12,5	1,03
09.10.16 16:00	62,2	2,22	0,18	49,6	10,4	19,3	12,8	9,82	26,9	8,32	0,80	0,43	-12,0	0,70
15.10.16 16:00	99,5	2,27	0,31	49,7	10,6	25,2	13,7	71,1	30,3	10,6	0,50	0,30	-0,19	0,89

Anhang

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
01.11.16 18:00	47,8	2,02	0,11	47,7	17,0	29,8	13,3	6,34	25,4	7,81	1,00	0,53	-12,8	0,73
05.11.16 12:00	64,6	2,26	0,23	49,2	6,28	<1,6	8,23	4,15	27,0	8,15	0,76	0,42	-5,48	0,85
17.11.16 16:00	65,5	2,00	0,16	47,6	12,2	19,8	9,87	7,26	26,5	9,32	0,73	0,40	-6,19	0,86
27.11.16 16:00	36,7	2,00	0,10	48,0	5,87	<1,6	3,50	6,18	23,6	6,31	1,31	0,64	-17,1	0,62
04.12.16 18:00	34,9	2,03	0,12	47,2	14,2	11,4	11,5	5,20	23,4	6,44	1,35	0,67	-18,5	0,60
11.12.16 19:00	43,0	1,99	0,08	48,6	8,03	8,35	9,16	2,71	24,7	6,99	1,13	0,57	-14,1	0,69
18.12.16 13:00	42,4	1,97	0,07	47,4	4,22	<1,6	3,23	2,29	24,4	6,71	1,12	0,58	-15,2	0,68
28.12.16 09:00	41,6	1,98	0,08	47,7	6,32	<1,6	4,04	6,18	24,4	7,03	1,15	0,59	-10,8	0,55
01.01.17 13:00	34,6	1,97	0,08	47,5	3,90	<1,6	5,56	34,5	23,2	6,80	1,37	0,67	-13,9	0,47
08.01.17 18:00	57,0	1,95	0,07	47,0	4,50	7,29	67,6	71,2	24,7	8,11	0,82	0,43	-5,13	0,68
17.01.17 20:00	54,2	2,05	0,19	48,3	10,9	<1,6	14,9	11,5	25,8	8,70	0,89	0,48	-5,32	0,65
27.01.17 13:00	48,4	1,97	0,09	48,3	2,16	<1,6	4,81	4,49	25,1	7,36	1,00	0,52	-7,62	0,61
05.02.17 18:00	41,8	1,92	0,08	46,5	2,42	<1,6	4,69	2,95	23,5	6,44	1,11	0,56	-11,6	0,55
12.02.17 15:00	39,4	1,92	0,09	46,9	16,8	<1,6	5,06	28,4	23,7	6,59	1,19	0,60	-12,3	0,47
20.02.17 08:00	44,3	2,06	0,25	47,2	10,1	<1,6	9,63	21,8	24,5	8,21	1,07	0,55	-9,93	0,52
24.02.17 09:00	40,7	1,99	0,10	47,1	9,81	<1,6	9,28	22,6	23,9	7,62	1,16	0,59	-11,6	0,48
28.02.17 18:00	42,7	2,34	0,37	51,1	2,60	9,57	3,03	23,9	25,6	8,79	1,20	0,60	-7,85	0,50
05.03.17 10:00	43,4	2,11	0,17	51,9	2,34	<2,8	3,00	6,92	24,8	7,87	1,20	0,57	-7,17	0,50
12.03.17 11:00	48,1	2,15	0,27	51,9	24,4	<2,8	1,92	23,4	25,1	9,00	1,08	0,52	-5,30	0,55
19.03.17 11:00	44,0	2,21	0,16	52,3	2,59	<2,8	2,90	7,21	25,3	13,5	1,19	0,57	-6,68	0,51
26.03.17 11:00	71,5	1,84	0,26	39,3	3,92	43,9	1,83	52,6	21,9	9,74	0,55	0,31	-4,47	0,72
02.04.17 11:00	75,6	1,82	0,16	41,1	2,82	50,6	2,31	30,2	22,6	7,46	0,54	0,30	-1,87	0,68
14.04.17 08:00	59,9	1,90	0,16	42,1	1,66	<2,8	4,00	3,28	22,8	8,14	0,70	0,38	-7,06	0,59
20.04.17 16:00	58,9	1,97	0,15	46,4	1,93	<2,8	2,33	3,07	24,1	7,99	0,79	0,41	-4,75	0,58
03.05.17 09:00	62,5	1,98	0,29	43,9	3,09	20,1	1,96	19,2	23,5	7,08	0,70	0,38	-4,94	0,60
07.05.17 09:00	63,1	1,95	0,10	44,8	1,33	<2,8	2,07	2,81	24,3	6,91	0,71	0,38	-4,16	0,61
12.05.17 15:00	63,3	2,03	0,18	46,5	3,65	<2,8	4,10	7,79	24,7	8,09	0,74	0,39	-3,02	0,61
21.05.17 09:00	62,8	1,97	0,14	45,9	2,27	<2,8	2,47	8,42	24,4	7,50	0,73	0,39	-3,59	0,60
31.05.17 09:00	70,1	2,07	0,40	47,6	3,91	8,92	7,04	9,32	25,4	7,84	0,68	0,36	0,03	0,65
04.06.17 09:00	62,2	2,07	0,46	47,3	3,16	<2,8	2,99	8,12	25,1	7,29	0,76	0,40	-2,88	0,60
10.06.17 10:00	59,5	2,06	0,25	48,7	2,02	<2,8	2,29	5,70	25,4	7,04	0,82	0,43	-6,39	0,83
18.06.17 09:00	65,2	2,24	0,35	49,0	1,72	<2,1	3,57	5,51	25,4	8,96	0,75	0,39	-4,10	0,86
29.06.17 09:00	65,0	2,08	0,15	48,7	1,64	<2,1	1,97	3,97	25,4	7,50	0,75	0,39	-4,45	0,86
04.07.17 15:00	59,7	2,14	0,13	49,9	1,13	<2,1	1,60	3,65	25,7	7,81	0,83	0,43	-5,63	0,83
09.07.17 13:00	67,2	2,18	0,16	50,2	1,39	<2,1	2,41	4,27	26,6	9,93	0,75	0,40	-2,80	0,87
16.07.17 11:00	70,9	2,25	0,40	50,4	5,60	60,7	2,44	38,5	27,0	53,2	0,71	0,38	-1,37	0,90
27.07.17 18:00	63,7	2,28	0,23	49,7	4,34	26,6	20,0	6,41	26,0	9,16	0,78	0,41	-4,26	0,85
02.08.17 10:00	58,6	2,17	0,14	49,5	1,83	<2,1	2,13	4,94	25,4	7,62	0,85	0,43	-6,21	0,82
05.08.17 10:00	59,4	2,28	0,47	49,8	2,48	<2,1	5,19	10,8	25,9	7,71	0,84	0,44	-5,68	0,82
11.08.17 10:00	58,1	2,29	0,49	48,8	5,77	12,3	35,1	15,4	25,4	7,77	0,84	0,44	-6,76	0,82
03.09.17 12:00	54,8	2,17	0,12	49,2	1,85	<2,1	1,80	2,94	24,9	6,91	0,90	0,45	-7,82	0,79
07.09.17 12:00	59,4	2,18	0,24	48,9	1,77	<2,1	3,86	6,09	25,5	7,10	0,82	0,43	-2,31	0,94
16.09.17 10:00	52,6	2,24	0,31	49,0	7,65	<2,1	2,53	6,29	25,0	9,21	0,93	0,48	-4,76	0,89
24.09.17 10:00	48,6	2,17	0,24	48,5	2,69	<2,1	2,28	6,07	24,8	6,99	1,00	0,51	-6,69	0,86
01.10.17 10:00	70,0	2,17	0,20	49,6	3,77	39,5	2,30	27,9	27,0	20,4	0,71	0,39	1,86	1,00
08.10.17 10:00	53,2	2,18	0,26	48,5	1,77	<2,1	2,20	5,05	24,9	7,21	0,91	0,47	-4,92	0,89
18.10.17 18:00	52,0	2,62	0,33	51,4	4,88	<1,9	4,07	5,25	25,5	11,5	0,99	0,49	-3,37	0,88
23.10.17 18:00	45,0	2,12	0,15	50,7	6,12	11,2	2,22	5,44	23,9	8,65	1,13	0,53	-6,72	0,82
01.11.17 11:00	51,7	2,31	0,28	51,1	2,56	<1,9	1,71	3,48	25,1	7,89	0,99	0,49	-3,78	0,88
05.11.17 11:00	48,4	2,10	0,14	51,0	4,17	<1,9	1,43	4,58	24,7	7,74	1,05	0,51	-5,20	0,85
21.11.17 16:00	59,0	2,16	0,32	51,2	5,18	99,7	2,17	13,9	26,4	19,3	0,87	0,45	-16,4	0,44
27.11.17 17:00	69,6	8,92	1,18	62,2	3,39	18,3	1,68	4,17	32,3	17,3	0,89	0,46	-5,39	0,50
03.12.17 17:00	57,6	2,57	0,27	60,9	2,81	<2,3	1,34	6,02	30,1	12,5	1,06	0,52	-11,5	0,42
13.12.17 17:00	94,1	3,04	0,46	60,5	3,33	<2,3	1,77	442	32,5	14,6	0,64	0,35	-0,970	0,62
19.12.17 12:00	75,0	3,04	0,30	60,2	18,5	<2,3	1,43	11,3	31,3	11,5	0,80	0,42	-6,39	0,53
26.12.17 12:00	69,5	2,29	0,12	60,8	1,94	<2,3	1,85	6,61	31,4	13,2	0,87	0,45	-7,95	0,50
01.01.18 12:00	63,6	2,30	0,16	60,7	3,06	<2,3	1,35	6,11	30,7	9,70	0,95	0,48	-9,78	0,46
15.01.18 12:00	59,7	3,21	0,55	59,6	2,64	<2,3	1,32	5,92	29,9	10,9	1,00	0,50	-10,7	0,12
23.01.18 16:00	69,9	2,43	0,16	58,8	2,28	<2,3	1,73	5,36	30,4	10,0	0,84	0,43	-8,24	0,19
28.01.18 16:00	73,0	2,33	0,13	58,3	2,96	<2,3	44,5	4,53	30,2	10,3	0,80	0,41	-7,58	0,20
04.02.18 16:00	78,9	2,51	0,34	58,6	4,34	<2,3	1,86	11,1	30,8	11,0	0,74	0,39	-5,63	0,24
11.02.18 16:00	73,4	2,32	0,15	58,4	1,95	<2,3	1,46	4,49	30,0	9,79	0,80	0,41	-7,41	0,21
18.02.18 16:00	71,3	2,53	0,30	58,0	1,84	<2,3	1,33	4,57	29,6	10,5	0,81	0,42	-8,17	0,20
25.02.18 16:00	70,9	2,50	0,34	57,6	3,03	<2,3	2,74	7,86	29,3	11,3	0,81	0,41	-8,49	0,19
04.03.18 13:00	67,1	2,31	0,14	57,3	7,50	<2,3	12,9	6,18	28,8	10,3	0,85	0,43	-9,89	0,17
12.03.18 16:00	69,2	2,27	0,12	57,8	2,93	<2,3	3,83	5,21	28,8	9,41	0,84	0,42	-9,00	0,18

Anhang

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
19.03.18 12:00	65,7	2,59	0,29	57,6	2,01	<2,3	2,04	5,15	28,6	9,26	0,88	0,44	-10,1	0,16
12.04.18 12:00	73,1	2,27	0,16	57,4	8,61	<2,3	2,32	6,34	29,4	9,71	0,79	0,40	-8,63	0,92
21.04.18 10:00	74,1	2,28	0,12	57,5	2,21	<2,3	1,84	4,57	29,1	10,3	0,78	0,39	-8,28	0,92
29.04.18 11:00	52,0	3,59	0,92	58,4	2,85	7,51	3,65	19,4	28,3	9,66	1,12	0,54	-14,4	0,78
08.05.18 11:00	52,7	2,74	0,86	57,1	3,51	<2,1	2,69	12,3	28,3	9,67	1,08	0,54	-15,1	0,79
14.05.18 12:00	48,4	3,38	0,71	57,5	3,01	<2,1	1,48	5,31	27,6	10,1	1,19	0,57	-16,2	0,75
20.05.18 10:00	51,5	2,55	0,24	56,3	3,46	<2,1	1,70	4,14	27,7	8,37	1,09	0,54	-16,1	0,78
26.05.18 10:00	47,3	4,02	1,12	56,5	3,82	<2,1	4,17	5,79	27,7	9,66	1,19	0,59	-16,9	0,74
01.06.18 11:00	52,7	2,87	0,59	56,1	3,00	<2,1	2,32	10,8	28,0	8,25	1,06	0,53	-13,6	0,82
16.06.18 08:00	57,3	2,55	0,25	56,0	3,67	<2,1	2,00	6,33	28,2	9,21	0,98	0,49	-12,3	0,86
21.06.18 16:00	54,6	2,67	0,33	56,3	3,14	<2,1	1,58	6,12	27,8	8,91	1,03	0,51	-13,0	0,84
29.06.18 09:00	55,0	4,44	1,60	55,7	3,79	<2,1	2,17	11,1	28,5	10,2	1,01	0,52	-12,4	0,84
06.07.18 16:00	52,9	2,56	0,22	54,9	2,28	<2,1	19,3	4,10	27,1	7,21	1,04	0,51	-14,4	0,83
12.07.18 12:00	59,4	2,49	0,17	54,5	2,40	<2,1	1,12	2,66	27,5	8,29	0,92	0,46	-12,4	0,87
19.07.18 16:00	55,5	2,55	0,24	54,3	1,47	<2,1	1,18	2,64	27,7	8,78	0,98	0,50	-13,8	0,85
28.07.18 11:00	55,5	2,49	0,23	53,9	2,14	<2,1	1,49	3,08	27,6	8,47	0,97	0,50	-14,1	0,85
06.08.18 18:00	58,6	3,31	0,97	53,7	4,18	<2,1	4,33	7,99	27,4	8,68	0,92	0,47	-9,96	0,87
19.08.18 08:00	54,7	2,56	0,21	57,6	2,02	<1,7	5,15	29,4	27,7	8,13	1,05	0,51	-9,46	0,83
26.08.18 11:00	59,7	3,00	0,66	56,4	3,86	<1,7	2,10	8,55	28,0	8,44	0,94	0,47	-8,24	0,87
07.09.18 08:00	61,0	2,78	0,39	56,5	3,08	<1,7	1,68	7,95	28,8	10,6	0,93	0,47	-7,86	0,88
18.09.18 09:00	63,8	2,63	0,36	56,4	2,48	<1,7	3,01	7,36	29,1	8,91	0,88	0,46	-7,04	0,90
27.09.18 16:00	62,5	2,60	0,36	55,9	5,04	<1,7	8,71	16,9	28,5	8,50	0,89	0,46	-7,75	0,89
02.10.18 11:00	67,3	2,56	0,27	55,5	4,12	<1,7	4,74	8,36	29,1	9,94	0,82	0,43	-6,43	0,92
17.10.18 09:00	60,6	2,47	0,21	55,4	3,26	<1,7	3,72	9,30	28,4	9,01	0,91	0,47	-13,6	0,82
01.11.18 14:00	56,6	2,74	0,39	55,6	4,58	<3,0	1,80	12,9	27,7	8,27	0,98	0,49	-14,7	0,80
12.11.18 09:00	53,5	2,64	0,24	55,1	10,4	<3,0	21,1	13,1	27,7	8,05	1,03	0,52	-16,1	0,77
18.11.18 12:00	56,5	2,69	0,36	54,9	3,63	<3,0	2,37	20,6	27,6	11,2	0,97	0,49	-15,1	0,80
28.11.18 09:00	54,6	2,55	0,26	54,2	5,59	<3,0	5,93	21,1	27,3	8,49	0,99	0,50	-10,3	0,74
02.12.18 13:00	60,4	2,58	0,26	54,6	5,24	<3,0	6,08	19,5	28,0	9,95	0,90	0,46	-8,02	0,78
10.12.18 13:00	67,6	2,44	0,24	54,1	5,76	28,8	8,49	5,82	28,1	10,2	0,80	0,42	-5,95	0,83
16.12.18 10:00	71,9	2,52	0,25	56,4	5,46	59,0	3,31	29,9	29,0	10,8	0,78	0,40	-3,36	0,85
23.12.18 11:00	50,7	2,44	0,16	54,5	3,58	<3,0	1,95	8,44	26,7	8,37	1,07	0,53	-11,5	0,71
30.12.18 10:00	65,4	2,54	0,35	54,2	4,82	<3,0	1,64	248	27,9	9,81	0,83	0,43	-6,56	0,81
06.01.19 09:00	65,8	2,48	0,25	54,4	6,45	17,2	14,5	178	27,8	8,80	0,83	0,42	-6,35	0,82
13.01.19 10:00	49,4	2,51	0,23	53,9	4,88	<3,0	3,47	11,2	26,3	8,15	1,09	0,53	-12,3	0,70
20.01.19 11:00	70,5	2,22	0,24	41,1	5,46	<3,0	4,51	30,2	22,8	7,59	0,58	0,32	-12,4	0,85
26.01.19 11:00	76,4	2,25	0,26	44,7	4,23	<3,0	1,73	251	24,4	8,49	0,58	0,32	-8,24	0,88
03.02.19 09:00	66,8	2,33	0,19	48,8	3,53	<2,0	1,27	3,97	25,0	7,92	0,73	0,37	-2,99	0,36
09.02.19 11:00	71,1	2,25	0,23	43,9	7,37	<2,0	3,13	19,3	23,5	8,24	0,62	0,33	-4,32	0,39
17.02.19 11:00	69,9	2,28	0,41	42,9	5,96	<2,0	4,81	21,9	23,6	8,09	0,61	0,34	-5,30	0,38
23.02.19 11:00	79,9	2,31	0,18	45,2	5,32	<2,0	2,17	98,9	25,0	9,03	0,57	0,31	-0,58	0,44
05.03.19 09:00	74,9	2,35	0,33	45,9	4,07	<2,0	4,32	10,0	25,1	8,28	0,61	0,33	-1,82	0,41
10.03.19 11:00	71,0	2,42	0,57	46,0	6,81	<2,0	4,28	11,2	24,8	8,21	0,65	0,35	-3,04	0,39
20.03.19 09:00	71,8	2,95	0,35	53,4	6,04	<2,0	4,93	84,1	25,3	9,72	0,74	0,35	1,36	0,39
08.04.19 16:00	79,8	2,44	0,19	50,1	3,96	<2,0	2,90	75,5	27,2	11,2	0,63	0,34	2,02	0,43
19.04.19 16:00	80,1	2,36	0,15	49,9	3,35	<2,0	1,17	4,13	26,6	8,96	0,62	0,33	1,96	0,43
02.05.19 16:00	82,7	2,57	0,79	49,4	8,14	14,7	7,22	58,2	27,1	10,5	0,60	0,33	2,67	0,45

Anhang 1.10: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen im Tropfwasser an TS 2 (ZooH). Die Konzentrationen von Ca, Na, K und Mg sind in mg/L und die Gehalte von Al, P, Fe, Zn, Sr und Ba in µg/L angegeben.

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
27.01.17 13:00	75,2	2,56	0,14	48,9	7,76	<1,6	23,0	40,8	24,9	8,56	0,65	0,33	5,55	0,99
05.02.17 18:00	82,1	2,55	0,22	49,0	11,6	<1,6	6,63	19,1	25,6	9,71	0,60	0,31	7,84	1,03
12.02.17 15:00	62,8	2,44	0,15	47,3	10,9	<1,6	5,85	10,5	23,1	8,43	0,75	0,37	0,28	0,92
20.02.17 08:00	60,0	2,46	0,10	47,5	14,9	27,1	13,2	13,5	22,8	8,54	0,79	0,38	-0,63	0,90
24.02.17 09:00	64,0	2,48	0,08	48,2	5,14	<1,6	23,8	13,4	23,8	8,91	0,75	0,37	1,26	0,93
28.02.17 20:00	45,6	2,67	0,31	51,9	3,22	7,57	3,55	9,35	22,6	6,88	1,14	0,50	-3,24	0,79
05.03.17 12:00	42,9	2,62	0,27	52,0	2,96	<2,8	2,01	5,27	22,2	6,62	1,21	0,52	-4,26	0,76
12.03.17 13:00	41,6	2,46	0,16	50,4	4,24	<2,8	5,84	3,88	21,1	6,21	1,21	0,51	-5,96	0,75
19.03.17 13:00	46,2	2,61	0,20	51,9	3,54	<2,8	3,94	4,43	22,5	6,48	1,12	0,49	-3,04	0,79
26.03.17 13:00	47,2	2,44	0,12	50,6	7,58	<2,8	2,52	3,42	22,5	14,2	1,07	0,48	-3,58	0,80
02.04.17 13:00	54,9	2,46	0,14	51,5	1,39	12,4	2,93	3,34	23,2	6,54	0,94	0,42	-0,08	0,86
14.04.17 10:00	49,6	2,52	0,21	51,3	2,95	<2,8	5,49	4,72	22,9	6,65	1,03	0,46	-2,14	0,82

Anhang

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
20.04.17 18:00	52,9	2,46	0,16	50,9	15,6	<2,8	5,97	16,0	22,6	7,70	0,96	0,43	-1,19	0,85
03.05.17 11:00	49,0	2,41	0,14	50,5	3,20	<2,8	1,68	2,52	22,8	6,48	1,03	0,47	-2,94	0,82
07.05.17 11:00	53,6	2,33	0,18	49,1	1,93	<2,8	5,60	15,8	22,6	6,57	0,92	0,42	-2,03	0,85
12.05.17 17:00	50,7	2,33	0,39	49,6	3,30	<2,8	2,27	63,6	23,2	48,1	0,98	0,46	-2,82	0,83
21.05.17 11:00	40,8	2,20	0,11	49,2	9,98	<2,8	2,05	12,8	21,3	5,93	1,21	0,52	-7,17	0,74
31.05.17 11:00	46,8	2,33	0,24	49,6	6,08	<2,8	3,76	9,85	22,3	6,67	1,06	0,48	-4,39	0,80
04.06.17 11:00	39,0	2,58	1,23	47,2	23,7	29,8	8,89	31,6	21,3	7,64	1,21	0,55	-8,93	0,73
10.06.17 12:00	42,5	2,32	0,27	49,1	5,12	<2,8	2,19	4,39	22,0	6,06	1,16	0,52	2,27	0,70
18.06.17 11:00	42,3	2,44	0,28	49,0	5,02	<2,1	2,73	4,66	21,4	9,50	1,16	0,50	2,17	0,69
29.06.17 11:00	41,4	2,45	0,25	49,3	6,32	<2,1	2,22	8,99	21,7	8,54	1,19	0,52	2,02	0,69
04.07.17 17:00	39,7	2,47	0,29	48,6	7,68	<2,1	4,11	15,3	21,2	8,03	1,22	0,54	0,78	0,67
09.07.17 15:00	54,4	2,57	0,47	49,3	8,09	<2,1	2,31	81,9	22,9	15,3	0,91	0,42	7,20	0,80
16.07.17 13:00	52,8	2,52	0,37	49,0	4,10	<2,1	4,39	8,55	22,8	10,1	0,93	0,43	6,40	0,78
27.07.17 20:00	46,7	2,53	0,46	47,9	5,03	<2,1	5,22	103	21,9	8,59	1,02	0,47	3,31	0,74
02.08.17 12:00	49,2	2,55	0,29	49,6	3,16	<2,1	2,05	16,6	22,5	7,13	1,01	0,46	5,41	0,76
05.08.17 12:00	45,7	2,54	0,31	49,1	4,29	<2,1	3,07	7,17	22,1	6,56	1,08	0,48	3,70	0,73
11.08.17 12:00	44,8	2,53	0,23	49,1	3,88	<2,1	15,5	7,16	22,3	6,44	1,10	0,50	3,31	0,72
03.09.17 14:00	37,6	2,52	0,24	48,3	5,65	<2,1	5,93	6,29	21,1	6,22	1,28	0,56	-0,29	0,65
07.09.17 14:00	37,9	2,55	0,42	48,5	6,55	<2,1	3,92	9,32	21,5	6,60	1,28	0,57	0,02	0,65
16.09.17 12:00	32,1	2,51	0,15	48,4	5,85	<2,1	2,42	6,85	20,5	5,89	1,51	0,64	-2,71	0,58
24.09.17 12:00	30,6	2,55	0,18	48,2	6,63	<2,1	4,22	5,56	20,3	5,68	1,57	0,66	-3,50	0,56
01.10.17 12:00	41,9	2,58	0,24	49,7	6,34	<2,1	3,80	12,7	22,7	8,01	1,19	0,54	2,52	0,69
08.10.17 12:00	33,9	2,55	0,20	49,0	6,83	<2,1	2,75	6,83	21,2	6,14	1,44	0,62	-1,37	0,60
18.10.17 18:00	40,8	2,68	0,37	52,2	8,19	176	1,81	2,62	23,3	16,5	1,28	0,57	3,82	0,68
23.10.17 18:00	35,5	2,61	0,26	52,0	12,9	<1,9	1,07	3,94	21,5	8,13	1,46	0,61	1,46	0,62
01.11.17 11:00	28,1	2,64	0,28	51,4	9,78	<1,9	3,32	66,3	20,8	11,3	1,83	0,74	-2,17	0,52
05.11.17 11:00	35,4	2,60	0,24	51,8	9,02	<1,9	1,54	8,78	21,3	7,69	1,46	0,60	1,27	0,62
21.11.17 16:00	31,0	2,61	0,27	51,3	11,1	<1,9	1,61	8,38	20,5	7,47	1,65	0,66	-3,46	0,57
27.11.17 17:00	39,8	2,60	0,17	53,2	13,0	<2,3	1,30	10,3	21,8	7,58	1,34	0,55	1,52	0,67
03.12.17 17:00	37,6	2,92	1,11	53,8	6,94	<2,3	1,19	28,3	21,5	8,65	1,43	0,57	1,34	0,65
13.12.17 17:00	35,4	2,64	0,44	54,4	12,2	<2,3	2,52	45,7	21,2	7,22	1,54	0,60	0,61	0,63
19.12.17 12:00	45,8	2,67	0,18	58,3	5,56	<2,3	1,39	5,47	24,0	7,15	1,27	0,52	7,02	0,73
26.12.17 12:00	44,8	2,69	0,22	58,0	3,09	<2,3	3,41	6,08	24,2	7,16	1,29	0,54	6,49	0,72
01.01.18 12:00	43,3	2,68	0,14	58,0	3,31	<2,3	1,42	3,59	23,9	6,91	1,34	0,55	5,92	0,71
15.01.18 12:00	49,4	2,73	0,16	57,5	15,7	<2,3	1,71	3,88	24,5	7,89	1,16	0,50	-4,64	0,84
23.01.18 16:00	51,2	2,64	0,16	55,4	3,03	<2,3	1,52	4,74	24,3	7,36	1,08	0,47	-5,26	0,86
28.01.18 16:00	50,4	2,65	0,15	54,7	3,03	<2,3	1,74	7,50	23,7	7,47	1,09	0,47	-5,97	0,85
04.02.18 16:00	52,0	2,68	0,30	54,4	3,60	<2,3	5,40	4,52	24,4	9,37	1,05	0,47	-5,53	0,87
11.02.18 16:00	51,8	2,59	0,18	54,4	2,35	<2,3	3,49	5,04	24,1	7,79	1,05	0,47	-5,65	0,86
18.02.18 16:00	55,0	2,52	0,16	54,8	2,60	<2,3	1,98	5,16	24,3	8,70	1,00	0,44	-4,30	0,89
25.02.18 16:00	50,1	2,52	0,22	54,8	3,39	<2,3	3,72	6,51	23,8	7,24	1,09	0,48	-6,04	0,85
04.03.18 13:00	53,6	2,44	0,14	54,4	2,23	<2,3	2,31	4,54	24,2	7,62	1,01	0,45	-5,06	0,88
12.03.18 16:00	53,8	2,45	0,11	54,5	3,41	<2,3	3,22	4,11	24,4	8,92	1,01	0,45	-4,93	0,88
19.03.18 12:00	59,7	2,38	0,18	53,8	3,63	<2,3	1,80	5,74	24,5	7,98	0,90	0,41	-3,27	0,92
12.04.18 12:00	60,2	2,42	0,18	54,3	3,30	<2,3	2,60	6,32	24,7	7,60	0,90	0,41	-2,14	0,77
21.04.18 10:00	61,6	2,49	0,22	54,3	4,64	<2,3	2,05	6,29	24,7	8,17	0,88	0,40	-1,64	0,77
29.04.18 10:00	46,3	2,75	0,27	54,5	2,59	<2,1	2,98	4,28	24,4	7,44	1,18	0,53	-6,86	0,66
08.05.18 11:00	43,2	5,31	3,41	56,2	48,9	43,9	20,0	44,3	24,3	13,8	1,30	0,56	-5,55	0,63
14.05.18 12:00	43,5	2,79	0,48	54,1	5,14	<2,1	1,39	6,61	23,3	7,76	1,24	0,54	-8,11	0,63
20.05.18 10:00	42,4	2,70	0,26	53,4	2,83	<2,1	2,31	3,49	23,1	6,92	1,26	0,54	-9,05	0,62
26.05.18 10:00	40,5	3,10	0,73	53,4	5,34	<2,1	4,27	10,1	22,9	7,30	1,32	0,57	-9,55	0,60
01.06.18 11:00	34,9	3,74	0,73	52,1	10,7	23,3	1,58	67,4	22,6	26,7	1,49	0,65	-6,91	0,53
16.06.18 08:00	27,5	2,83	0,57	51,7	5,84	<2,1	2,32	19,0	21,5	9,66	1,88	0,78	-10,7	0,43
21.06.18 16:00	66,1	2,87	0,39	53,3	14,5	39,4	2,30	48,6	25,9	18,7	0,81	0,39	5,03	0,79
29.06.18 09:00	63,7	2,80	0,27	52,9	3,54	<2,1	1,55	18,2	25,2	10,8	0,83	0,40	3,97	0,78
06.07.18 16:00	53,9	2,70	0,21	52,1	4,50	<2,1	1,51	3,09	24,1	8,15	0,97	0,45	0,02	0,71
12.07.18 12:00	52,1	2,67	0,16	51,5	2,33	<2,1	1,09	2,10	23,9	7,43	0,99	0,46	-1,03	0,70
19.07.18 16:00	73,9	2,82	1,00	52,0	2,51	<2,1	6,42	15,8	25,5	9,24	0,70	0,35	6,96	0,84
28.07.18 11:00	59,8	2,72	0,24	51,4	2,40	<2,1	6,44	4,22	24,4	8,02	0,86	0,41	1,73	0,76
06.08.18 18:00	51,6	2,84	0,23	55,1	2,89	<1,7	1,25	3,54	24,2	7,44	1,07	0,47	3,98	0,67
19.08.18 08:00	51,6	2,88	0,27	55,6	3,98	<1,7	2,20	15,2	24,6	7,50	1,08	0,48	4,29	0,67
26.08.18 11:00	49,7	3,00	0,41	54,6	7,82	<1,7	43,9	51,3	23,9	7,82	1,10	0,48	3,08	0,66
07.09.18 08:00	53,1	3,35	1,21	54,3	5,33	<1,7	8,97	11,4	25,2	12,3	1,02	0,47	4,38	0,68
18.09.18 09:00	47,9	2,91	0,45	53,8	4,22	<1,7	5,10	11,8	24,5	11,6	1,12	0,51	1,91	0,64
27.09.18 16:00	41,5	2,80	0,29	53,2	5,76	<1,7	4,63	42,0	23,2	9,58	1,28	0,56	-0,99	0,58
02.10.18 11:00	45,2	2,81	0,27	53,4	6,61	<1,7	4,96	34,3	23,8	8,38	1,18	0,53	0,57	0,62

Anhang

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
17.10.18 09:00	44,1	2,84	0,29	53,3	4,59	<1,7	13,4	10,5	24,2	8,32	1,21	0,55	2,43	0,57
01.11.18 14:00	44,0	2,94	0,37	53,0	5,16	<3,0	3,01	806	22,8	10,1	1,20	0,52	2,24	0,57
12.11.18 09:00	41,2	2,80	0,25	52,9	4,27	<3,0	1,80	406	22,6	11,9	1,28	0,55	0,99	0,55
18.11.18 12:00	42,0	2,79	0,16	53,4	4,32	<3,0	2,20	7,11	23,0	9,23	1,27	0,55	1,66	0,55
28.11.18 09:00	43,6	2,82	0,26	52,5	4,13	<3,0	2,45	303	22,7	7,73	1,20	0,52	-1,38	0,64
02.12.18 13:00	41,6	2,80	0,27	52,1	3,90	<3,0	2,13	34,2	22,4	6,78	1,25	0,54	-2,44	0,62
10.12.18 13:00	41,6	2,75	0,23	51,8	4,39	<3,0	8,64	27,8	22,4	6,61	1,24	0,54	-2,61	0,62
16.12.18 12:00	56,1	3,12	0,83	52,9	4,97	<3,0	1,60	309	24,3	11,9	0,94	0,43	3,74	0,74
23.12.18 11:00	47,1	2,83	0,32	52,3	6,28	<3,0	10,8	320	23,0	10,4	1,11	0,49	-0,13	0,67
30.12.18 10:00	44,0	2,75	0,16	52,0	6,40	<3,0	1,69	59,7	23,0	8,76	1,18	0,52	-1,59	0,64
06.01.19 09:00	42,2	2,81	0,28	51,7	13,2	<3,0	2,15	39,4	22,5	7,97	1,23	0,53	-2,43	0,63
13.01.19 10:00	49,6	2,96	0,26	53,3	6,38	<3,0	2,26	9,91	23,6	7,64	1,07	0,48	1,48	0,69
20.01.19 11:00	50,6	2,97	0,37	53,9	5,41	<3,0	1,98	10,3	24,1	9,02	1,07	0,48	2,23	0,70
26.01.19 11:00	50,3	3,06	0,26	55,7	9,14	<2,0	5,20	13,3	23,9	7,80	1,11	0,47	3,16	0,70
03.02.19 09:00	52,3	2,94	0,20	54,3	4,44	<2,0	2,56	3,96	23,8	7,52	1,04	0,46	-2,09	0,82
09.02.19 11:00	59,6	2,87	0,26	53,1	13,8	<2,0	2,41	7,24	24,3	7,90	0,89	0,41	-0,21	0,88
17.02.19 11:00	64,9	2,77	0,32	51,8	5,44	<2,0	3,69	34,1	24,5	8,14	0,80	0,38	0,87	0,91
23.02.19 11:00	61,4	2,71	0,16	51,7	2,93	<2,0	1,03	9,07	23,9	7,97	0,84	0,39	-0,49	0,89
05.03.19 09:00	61,0	2,76	0,24	51,5	3,46	<2,0	2,19	6,73	24,1	8,44	0,84	0,39	-0,68	0,89
10.03.19 11:00	58,3	2,94	0,61	52,8	13,7	11,9	4,01	27,9	24,3	7,65	0,91	0,42	-0,75	0,87
20.03.19 09:00	78,9	2,46	0,16	49,4	4,99	<2,0	1,52	8,14	27,0	9,66	0,63	0,34	4,06	0,99
08.04.19 16:00	62,9	2,76	0,19	51,6	4,08	<2,0	1,60	49,8	24,1	7,79	0,82	0,38	-0,01	0,90
19.04.19 16:00	58,8	2,70	0,17	51,0	3,29	<2,0	1,49	8,64	23,3	8,17	0,87	0,40	-1,78	0,87
02.05.19 16:00	61,3	2,69	0,12	50,9	2,72	<2,0	1,56	27,2	23,7	10,7	0,83	0,39	-1,01	0,89

Anhang 1.11: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen im Tropfwasser an TS 3 (KTH). Die Konzentrationen von Ca, Na, K und Mg sind in mg/L und die Gehalte von Al, P, Fe, Zn, Sr und Ba in µg/L angegeben.

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
20.05.18 19:00	53,4	2,19	1,02	26,3	15,7	6,95	3,55	47,1	20,3	11,9	0,49	0,38	-7,30	0,67
01.06.18 13:00	33,6	2,13	0,86	25,3	4,97	<1,7	2,97	22,8	12,4	5,79	0,75	0,37	-19,6	0,48
22.06.18 11:00	53,2	1,93	0,60	24,8	7,51	<1,7	41,9	41,3	18,9	10,3	0,47	0,36	-8,04	0,67
29.06.18 15:00	48,8	1,85	0,46	23,3	10,6	<1,7	20,8	9,67	18,3	9,77	0,48	0,38	-11,9	0,64
13.07.18 12:00	50,9	2,00	0,62	22,4	5,51	<1,7	2,79	11,6	16,1	7,67	0,44	0,32	-11,4	0,66
28.07.18 17:00	57,9	2,14	0,79	23,1	7,89	7,01	3,01	16,4	17,7	9,02	0,40	0,31	-6,89	0,71
11.08.18 12:00	54,2	1,85	0,42	22,1	13,2	23,0	2,69	10,6	16,9	8,80	0,41	0,31	-2,06	0,65
26.08.18 15:00	52,6	1,95	0,60	20,7	5,28	<1,3	3,00	11,4	16,3	8,10	0,39	0,31	-4,17	0,64
07.09.18 13:00	50,5	1,77	0,37	20,2	7,13	<1,3	3,04	6,37	15,8	7,92	0,40	0,31	-6,06	0,62
24.09.18 13:00	54,1	2,34	1,36	19,8	15,9	12,6	5,06	14,1	16,8	11,5	0,37	0,31	-3,74	0,65
07.10.18 14:00	50,3	1,88	0,73	18,7	6,63	<1,3	3,85	13,0	15,0	8,13	0,37	0,30	-7,51	0,62
20.10.18 11:00	50,2	2,27	0,81	18,4	7,49	8,70	4,01	15,8	14,8	8,02	0,37	0,29	-6,56	0,51
03.11.18 15:00	49,4	1,67	0,40	18,2	6,95	12,8	4,27	6,15	14,5	7,87	0,37	0,29	-7,72	0,50
17.11.18 11:00	45,0	1,67	0,43	17,5	7,08	<1,3	4,56	10,2	14,2	7,78	0,39	0,32	-11,3	0,47
01.12.18 11:00	39,0	1,84	0,50	17,0	7,04	<1,3	4,22	10,4	13,8	7,90	0,44	0,35	-5,17	0,51
14.12.18 14:00	40,2	1,80	0,61	16,8	7,36	<1,3	3,43	11,5	13,7	8,05	0,42	0,34	-4,51	0,52
30.12.18 13:00	44,4	1,70	0,48	16,3	9,81	<3,0	5,44	8,47	13,4	7,01	0,37	0,30	-2,15	0,56
13.01.19 15:00	42,4	1,72	0,61	15,8	6,37	<3,0	2,45	11,7	13,1	7,73	0,37	0,31	-4,15	0,54
27.01.19 13:00	39,6	1,63	0,47	15,5	8,34	<3,0	2,23	32,9	12,7	7,42	0,39	0,32	-6,77	0,51
09.02.19 13:00	40,5	1,65	0,68	15,7	7,90	439	2,76	15,6	13,0	6,17	0,39	0,32	-5,68	0,54
23.02.19 11:00	40,5	1,52	0,54	14,8	7,96	<3,0	2,68	7,09	12,2	6,69	0,37	0,30	-7,03	0,54
15.03.19 11:00	42,1	1,44	0,32	14,6	4,08	<3,0	1,47	16,0	12,2	6,69	0,35	0,29	-6,16	0,56
28.03.19 17:00	42,6	1,73	0,76	15,1	6,37	<3,0	4,35	14,9	12,8	7,71	0,35	0,30	-4,78	0,56
13.04.19 18:00	50,5	1,78	0,57	17,4	12,9	<3,0	2,61	12,9	14,6	8,21	0,35	0,29	3,22	0,63
27.04.19 17:00	54,0	1,73	0,58	17,5	5,64	<3,0	2,57	8,00	14,7	8,17	0,32	0,27	5,42	0,65
17.05.19 11:00	51,5	1,65	0,32	17,0	5,27	<3,0	7,49	4,03	14,2	7,40	0,33	0,28	3,23	0,64

Anhang

Anhang 1.12: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen im Tropfwasser an TS 4 (KTH). Die Konzentrationen von Ca, Na, K und Mg sind in mg/L und die Gehalte von Al, P, Fe, Zn, Sr und Ba in µg/L angegeben. Proben, die aufgrund einer zu schlechten Ionenbilanz nicht verwendet wurden, sind fett markiert.

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
11.03.16 14:00	51,7	1,98	0,38	25,1	62,0	9,11	145	11,4	17,8	10,4	0,48	0,35	5,08	0,56
26.03.16 18:00	71,1	2,00	0,41	24,5	19,1	<2,4	12,4	12,9	18,5	10,3	0,34	0,26	14,2	0,69
10.04.16 16:00	58,9	1,82	0,14	28,0	3,79	6,33	4,25	2,04	19,6	10,0	0,48	0,33	11,1	0,61
28.04.16 16:00	105	1,82	0,15	29,8	8,99	8,49	5,92	3,29	23,9	13,1	0,28	0,23	20,8	1,01
14.05.16 16:00	142	1,83	0,18	31,1	23,7	33,8	18,8	5,07	26,8	15,7	0,22	0,19	31,7	1,12
05.06.16 12:00	148	1,85	0,16	30,7	7,40	22,8	7,95	3,66	26,3	14,6	0,21	0,18	27,0	1,19
17.06.16 11:00	188	1,87	0,18	31,1	5,10	33,3	6,22	6,04	28,5	16,4	0,17	0,15	35,9	1,28
10.07.16 11:00	80,7	1,93	0,33	29,5	20,0	9,07	14,4	14,8	24,1	12,2	0,37	0,30	5,43	0,96
24.07.16 17:00	65,8	1,93	0,28	29,2	13,5	7,70	7,70	5,47	21,9	11,2	0,44	0,33	0,69	0,76
05.08.16 11:00	62,4	1,81	0,16	28,7	8,05	19,2	21,6	6,30	20,7	10,5	0,46	0,33	-1,33	0,74
22.08.16 13:00	82,4	1,91	0,27	28,3	15,4	15,8	6,47	5,75	22,2	11,6	0,34	0,27	6,99	0,85
10.09.16 18:00	105	1,95	0,41	28,1	137	28,5	56,1	10,2	23,1	14,9	0,27	0,22	15,0	0,95
25.09.16 12:00	68,5	1,83	0,16	27,6	44,4	5,93	12,6	4,60	20,8	11,4	0,40	0,30	7,41	0,65
30.09.16 12:00	56,5	1,92	0,27	27,3	57,7	6,89	17,6	4,87	20,2	11,6	0,48	0,36	1,60	0,57
21.10.16 16:00	54,9	1,74	0,51	27,5	185	18,2	50,8	9,90	20,9	12,0	0,50	0,38	0,94	0,56
11.11.16 13:00	43,1	1,68	0,22	27,3	27,8	7,26	10,5	3,72	19,5	9,44	0,63	0,45	2,13	0,51
10.12.16 16:00	39,3	1,85	0,44	26,6	12,5	<1,8	6,50	8,17	19,2	8,95	0,68	0,49	-0,63	0,47
30.12.16 14:00	47,2	1,76	0,32	25,6	10,7	14,7	5,37	4,35	19,3	9,44	0,54	0,41	6,59	0,59
21.01.17 11:00	35,7	1,84	0,50	24,5	9,55	47,6	6,06	5,63	18,1	9,27	0,69	0,51	-1,42	0,47
17.02.17 15:00	39,0	1,95	0,84	24,1	10,6	5,21	7,46	13,3	18,0	9,26	0,62	0,46	0,46	0,51
24.02.17 15:00	43,5	1,60	0,20	16,0	7,81	<1,8	3,36	2,87	18,4	4,48	0,37	0,42	-0,63	0,52
11.03.17 12:00	32,2	1,78	0,23	25,3	2,07	<1,2	1,82	9,62	17,6	10,6	0,79	0,55	2,33	0,38
25.03.17 14:00	32,0	1,85	0,33	24,8	2,15	11,6	1,42	8,23	17,6	8,06	0,78	0,55	1,74	0,38
19.04.17 13:00	43,8	1,82	0,30	24,9	1,00	73,6	2,38	4,61	18,3	8,56	0,57	0,42	-0,85	0,62
30.04.17 10:00	43,4	1,77	0,19	24,2	0,90	<1,2	2,01	3,53	17,9	8,40	0,56	0,41	-1,81	0,61
21.05.17 15:00	45,0	1,81	0,25	24,1	0,87	28,2	1,69	3,26	17,9	7,49	0,54	0,40	-1,00	0,63
09.06.17 12:00	49,4	1,88	0,29	23,3	2,74	6,79	1,36	2,93	18,0	9,02	0,47	0,36	0,95	0,67
07.07.17 10:00	47,9	1,82	0,25	23,0	1,90	<1,2	1,28	4,48	17,7	8,58	0,48	0,37	-15,4	0,68
05.08.17 17:00	47,1	1,85	0,24	22,8	1,13	<1,2	1,45	2,72	17,3	9,84	0,48	0,37	-16,0	0,67
16.09.17 15:00	50,9	1,99	0,54	22,7	1,93	74,9	2,16	6,81	17,6	8,87	0,45	0,35	-1,05	0,69
13.10.17 11:00	50,2	1,85	0,24	22,5	1,37	20,7	2,25	3,22	17,7	9,22	0,45	0,35	-1,85	0,69
04.11.17 12:00	48,9	1,88	0,29	24,2	6,45	<1,9	5,42	102	17,1	11,5	0,50	0,35	-0,95	0,67
01.12.17 10:00	38,9	2,08	0,63	24,1	6,32	34,1	21,7	30,7	16,7	9,84	0,62	0,43	4,37	0,48
01.01.18 16:00	47,1	1,93	0,39	24,9	2,25	39,4	2,09	7,42	17,2	10,0	0,53	0,37	9,91	0,56
14.01.18 16:00	49,1	1,90	0,19	25,1	4,29	5,26	3,54	4,01	17,4	9,13	0,51	0,35	-0,07	0,56
28.01.18 12:00	44,6	1,85	0,29	24,5	2,11	19,0	1,48	5,11	16,9	7,91	0,55	0,38	-3,17	0,53
08.02.18 16:00	48,3	2,61	1,32	24,5	12,6	34,7	6,34	16,1	20,1	9,07	0,51	0,42	-0,30	0,56
24.02.18 16:00	46,8	2,01	0,50	28,6	4,09	<1,9	1,77	3,95	19,6	9,29	0,61	0,42	2,03	0,54
11.03.18 12:00	52,6	1,77	0,30	30,1	2,61	<1,9	1,46	24,8	20,9	10,3	0,57	0,40	6,13	0,59
25.03.18 15:00	55,0	2,02	0,53	30,8	3,04	<1,9	1,55	3,33	21,4	10,2	0,56	0,39	7,98	0,60
08.04.18 17:00	55,4	1,77	0,29	31,3	2,07	6,25	1,65	4,60	21,5	9,80	0,57	0,39	-2,61	0,68
21.04.18 17:00	58,8	2,30	0,91	31,1	4,99	29,7	2,40	17,8	21,8	11,4	0,53	0,37	-0,78	0,70
03.05.18 15:00	54,0	2,08	0,95	31,0	4,40	<1,9	2,14	18,4	21,6	10,1	0,57	0,40	-3,25	0,67
20.05.18 19:00	46,9	2,01	0,75	28,9	3,61	<1,7	3,32	18,7	19,0	9,33	0,62	0,41	-8,61	0,62
01.06.18 13:00	46,0	1,94	0,53	29,5	5,19	<1,7	3,26	13,4	20,8	9,54	0,64	0,45	-8,65	0,61
22.06.18 11:00	52,8	1,87	0,39	29,1	3,04	<1,7	2,67	6,73	20,9	10,4	0,55	0,40	-4,67	0,66
29.06.18 15:00	56,2	2,09	0,82	28,9	5,92	<1,7	3,37	14,6	20,9	8,82	0,51	0,37	-2,95	0,69
13.07.18 12:00	55,1	1,97	0,58	28,5	5,21	<1,7	3,93	27,2	20,6	9,70	0,52	0,37	-3,92	0,68
28.07.18 17:00	52,5	1,91	0,35	30,2	3,05	<1,3	1,85	7,04	20,5	8,08	0,58	0,39	-3,91	0,66
11.08.18 12:00	46,1	1,80	0,23	29,5	3,59	16,9	2,21	4,61	19,8	9,36	0,64	0,43	0,10	0,57
26.08.18 15:00	57,0	1,94	0,44	29,6	5,37	40,3	2,37	11,9	20,8	8,98	0,52	0,36	5,81	0,66
07.09.18 13:00	51,5	1,99	0,63	29,0	10,7	7,13	5,55	14,3	20,3	7,75	0,56	0,39	2,68	0,62
24.09.18 13:00	47,9	2,07	0,80	28,2	7,35	<1,3	5,59	59,9	19,9	10,2	0,59	0,42	0,20	0,59
07.10.18 14:00	45,7	1,92	0,45	27,5	5,58	<1,3	3,74	10,3	19,3	9,14	0,60	0,42	-1,79	0,57
20.10.18 11:00	47,0	1,94	0,44	27,6	4,52	<1,3	59,1	7,64	19,4	9,39	0,59	0,41	0,09	0,47
03.11.18 15:00	46,4	1,87	0,36	27,0	6,52	<1,3	4,63	8,78	19,1	9,20	0,58	0,41	-0,84	0,47
17.11.18 11:00	34,1	1,87	0,39	26,3	5,00	<1,3	34,7	8,23	17,6	8,26	0,77	0,52	-8,84	0,34
01.12.18 11:00	33,5	2,12	0,56	26,0	5,31	<1,3	3,21	8,41	17,9	8,63	0,78	0,53	1,53	0,43
14.12.18 14:00	35,2	1,98	0,61	25,5	9,97	<1,3	4,39	26,7	17,9	9,08	0,72	0,51	2,04	0,45
30.12.18 13:00	34,9	2,29	0,65	25,7	9,32	<3,0	301	10,8	17,6	8,12	0,74	0,51	2,27	0,45
13.01.19 15:00	37,4	2,00	0,52	25,7	10,6	15,6	2,31	22,5	17,7	8,92	0,69	0,47	3,67	0,48
27.01.19 13:00	36,4	2,02	0,43	25,4	25,8	<3,0	14,2	10,2	17,6	8,25	0,70	0,48	2,65	0,47

Anhang

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
09.02.19 13:00	35,7	1,93	0,37	24,9	5,39	<3,0	1,17	6,54	17,3	8,02	0,70	0,48	1,63	0,48
23.02.19 11:00	33,6	2,22	0,73	24,5	3,56	<3,0	1,82	11,8	17,4	7,77	0,73	0,52	0,06	0,45
15.03.19 11:00	36,8	2,39	0,90	24,5	7,29	<3,0	1,63	17,2	18,1	8,93	0,67	0,49	2,35	0,49
28.03.19 17:00	46,0	1,96	0,41	24,9	5,43	<3,0	2,92	5,72	18,0	8,18	0,54	0,39	7,98	0,58
13.04.19 18:00	53,4	1,95	0,34	24,6	4,45	<3,0	1,55	6,99	18,5	8,85	0,46	0,35	11,7	0,64
27.04.19 17:00	58,3	2,12	0,81	24,4	4,23	<3,0	3,96	12,8	18,6	9,50	0,42	0,32	14,3	0,68
17.05.19 11:00	51,3	1,90	0,40	23,8	4,14	<3,0	4,10	8,40	17,9	9,82	0,46	0,35	9,94	0,63

Anhang 1.13: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen im Tropfwasser an TS 5 (KTH). Die Konzentrationen von Ca, Na, K und Mg sind in mg/L und die Gehalte von Al, P, Fe, Zn, Sr und Ba in µg/L angegeben. Proben, die aufgrund einer zu schlechten Ionenbilanz nicht verwendet wurden, sind fett markiert.

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionen bilanz	SI _{calcit}
11.03.16 14:00	86,1	2,14	0,58	35,6	6,78	8,57	5,19	11,9	39,6	12,1	0,41	0,46	3,17	0,93
26.03.16 18:00	984	2,21	0,35	47,0	85,6	301	31,3	19,1	124	43,1	0,05	0,13	80,3	1,73
10.04.16 16:00	599	2,12	0,28	38,3	11,2	126	7,78	4,80	84,5	26,1	0,06	0,14	68,7	1,60
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.05.16 16:00	220	2,38	1,17	32,6	24,7	44,0	26,1	19,1	44,9	17,4	0,15	0,20	35,1	1,33
05.06.16 12:00	720	1,97	0,26	30,8	21,2	165	10,9	10,6	77,5	27,7	0,04	0,11	77,2	1,58
17.06.16 11:00	168	1,78	0,20	24,2	6,94	26,2	7,14	5,51	34,2	10,2	0,14	0,20	30,6	1,12
10.07.16 11:00	595	2,12	0,25	35,7	98,5	86,6	27,2	12,2	79,4	26,8	0,06	0,13	73,2	1,53
24.07.16 17:00	129	1,95	0,24	27,6	9,95	17,7	2,95	2,50	35,7	9,25	0,21	0,28	26,8	0,91
05.08.16 11:00	62,2	1,82	0,20	23,3	6,90	<2,5	2,15	2,83	26,4	6,54	0,37	0,43	-0,89	0,63
22.08.16 13:00	317	1,90	0,31	25,0	31,8	78,3	18,4	7,87	43,8	14,5	0,08	0,14	57,3	1,22
10.09.16 18:00	87,7	1,86	0,22	21,1	43,7	15,5	12,6	3,40	25,8	7,27	0,24	0,29	9,06	0,77
25.09.16 12:00	48,3	1,89	0,45	18,8	11,7	484	3,91	2,07	21,5	6,26	0,39	0,44	-40,6	0,84
30.09.16 12:00	40,9	1,46	0,38	13,3	37,9	82,7	23,1	12,4	15,5	6,75	0,33	0,38	-50,1	0,77
21.10.16 16:00	48,8	5,70	6,64	19,8	15,6	242	5,47	14,7	26,7	21,4	0,41	0,55	-36,2	0,84
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10.12.16 16:00	62,2	1,98	0,69	23,8	33,8	17,7	10,2	7,96	28,2	8,10	0,38	0,45	-29,7	0,94
30.12.16 14:00	78,6	1,84	0,45	22,9	30,5	19,7	9,58	3,77	28,5	6,82	0,29	0,36	18,6	0,80
21.01.17 11:00	64,0	2,03	0,76	20,5	38,1	63,8	14,0	9,77	25,1	6,66	0,32	0,39	10,1	0,73
17.02.17 15:00	33,6	1,30	0,52	12,6	21,8	35,8	9,81	7,21	15,1	4,94	0,38	0,45	-19,6	0,48
24.02.17 15:00	39,1	1,71	0,19	23,4	11,0	<1,8	10,2	13,1	17,8	9,97	0,60	0,46	6,16	0,46
11.03.17 12:00	49,1	2,07	0,39	31,0	6,00	5,27	2,10	7,35	31,2	7,75	0,63	0,63	19,0	0,54
25.03.17 14:00	51,5	2,05	0,48	32,6	4,45	4,82	2,18	5,66	33,2	7,73	0,63	0,64	21,4	0,56
19.04.17 13:00	47,0	1,95	0,33	32,2	1,39	<1,2	1,26	2,95	34,7	7,28	0,69	0,74	-8,45	0,64
30.04.17 10:00	55,1	1,91	0,33	29,2	1,55	<1,2	1,54	2,65	33,0	7,17	0,53	0,60	-6,93	0,70
21.05.17 15:00	50,4	1,98	0,45	30,7	2,25	<1,2	1,45	4,34	34,7	7,41	0,61	0,69	-8,00	0,67
09.06.17 12:00	48,2	1,89	0,34	26,9	2,69	<1,2	1,51	3,21	30,7	6,94	0,56	0,64	-12,4	0,65
07.07.17 10:00	50,9	1,80	0,30	21,4	1,87	<1,2	1,39	2,44	24,9	5,63	0,42	0,49	-16,8	0,71
05.08.17 17:00	54,5	1,95	0,35	21,8	2,17	8,29	1,36	4,50	25,6	6,23	0,40	0,47	11,6	0,74
16.09.17 15:00	55,4	1,84	0,37	22,7	1,52	37,4	2,45	4,77	25,4	5,36	0,41	0,46	-13,2	0,74
13.10.17 11:00	63,1	1,99	0,74	26,4	2,26	12,2	2,48	6,12	28,9	5,97	0,42	0,46	-0,72	0,84
04.11.17 12:00	54,0	2,01	0,49	28,5	4,73	<1,9	2,23	11,2	27,6	7,26	0,53	0,51	-3,59	0,78
01.12.17 10:00	58,4	2,17	0,54	36,3	3,56	<1,9	3,35	19,5	34,7	9,63	0,62	0,59	-5,66	0,86
01.01.18 16:00	68,5	2,06	0,55	40,7	2,63	5,72	1,58	6,91	41,2	9,48	0,59	0,60	1,27	0,92
14.01.18 16:00	47,6	2,20	0,60	43,5	3,65	<1,9	1,86	5,42	40,1	8,65	0,91	0,84	-14,9	0,75
28.01.18 12:00	52,1	1,86	0,34	41,4	4,45	<1,9	1,98	3,54	40,7	8,96	0,80	0,78	-14,7	0,79
08.02.18 16:00	59,7	1,87	0,51	40,8	3,57	<1,9	2,32	4,12	41,0	9,59	0,68	0,69	-11,9	0,84
24.02.18 16:00	61,2	1,88	0,45	39,3	3,68	<1,9	1,49	4,15	40,0	10,3	0,64	0,65	-12,3	0,86
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25.03.18 15:00	60,6	1,74	0,33	34,6	1,83	<1,9	1,26	2,87	36,2	8,48	0,57	0,60	-15,9	0,86
08.04.18 17:00	66,0	2,08	0,40	35,3	2,37	<1,9	1,32	2,52	41,6	8,68	0,54	0,63	1,68	0,79
21.04.18 17:00	59,3	1,81	0,49	34,1	4,03	<1,9	3,13	5,44	35,5	8,24	0,58	0,60	-2,08	0,75
03.05.18 15:00	64,5	1,94	0,75	31,8	3,69	<1,9	3,34	11,6	33,9	7,89	0,49	0,53	-1,35	0,78
20.05.18 19:00	52,5	1,91	0,77	25,0	5,19	<1,7	4,15	22,1	27,4	7,14	0,48	0,52	-12,5	0,71
01.06.18 13:00	54,7	1,74	0,44	22,9	9,64	<1,7	2,15	10,0	25,2	6,44	0,42	0,46	-13,4	0,72
22.06.18 11:00	49,3	1,91	0,99	20,2	9,14	<1,7	4,17	23,1	22,6	5,99	0,41	0,46	-0,77	0,55
29.06.18 15:00	49,7	1,74	0,60	18,7	4,72	<1,7	4,26	7,74	21,2	5,31	0,38	0,43	-2,25	0,55
13.07.18 12:00	55,9	4,66	5,71	21,3	145	132	340	137	24,3	13,5	0,38	0,43	6,68	0,60
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
27.01.19 13:00	55,5	1,87	0,45	22,1	6,56	77,9	2,59	10,8	23,6	5,54	0,40	0,43	4,48	0,60
09.02.19 13:00	61,2	1,82	0,29	28,2	5,11	<3,0	1,62	2,93	29,5	6,24	0,46	0,48	12,3	0,63

Anhang

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Mg/Ca	1000 Sr/Ca	Ionenbilanz	SI _{Calcit}
23.02.19 11:00	57,7	1,93	0,56	29,0	12,7	<3,0	7,28	71,2	30,8	11,0	0,50	0,53	11,4	0,60
15.03.19 11:00	64,0	1,86	0,40	31,0	5,05	31,7	2,78	2,86	32,5	6,86	0,49	0,51	15,7	0,64
28.03.19 17:00	62,7	1,94	0,41	31,7	4,54	<3,0	1,34	4,38	34,2	8,45	0,51	0,55	15,7	0,63
13.04.19 18:00	68,2	1,93	0,42	31,4	4,31	<3,0	1,26	3,67	35,2	7,59	0,46	0,52	17,8	0,67
27.04.19 17:00	68,2	1,82	0,38	28,8	4,53	<3,0	1,23	2,99	33,2	8,35	0,42	0,49	15,9	0,67
17.05.19 11:00	58,9	1,83	0,53	24,2	9,66	<3,0	1,59	5,30	28,2	6,81	0,41	0,48	8,08	0,62

Anhang 1.14: Haupt- und Spurenelementkonzentrationen im Niederschlagswasser. Die Konzentrationen von Ca, Na, K und Mg sind in mg/L und die Gehalte von Al, P, Fe, Zn, Sr und Ba in µg/L angegeben.

Datum	Ca	Na	K	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
28.01.18 16:00	1,36	3,56	8,81	2,22	14,8	127	20,3	789	7,40	31,1
14.05.18 12:00	0,84	1,09	6,43	1,70	7,68	61,6	8,37	680	5,33	13,6
19.07.18 16:00	2,04	0,43	6,72	1,47	6,86	30,0	7,36	1033	5,52	76,8
07.09.18 08:00	3,91	1,07	10,7	1,90	6,22	118	5,57	1622	8,12	127
10.12.18 13:00	1,42	12,5	10,4	2,20	13,4	479	32,9	1952	10,4	37,0
26.01.19 11:00	1,42	1,51	5,51	1,05	10,4	20,3	9,23	956	4,99	15,9
19.04.19 16:00	1,73	7,12	18,1	3,23	11,3	309	29,2	1410	10,9	62,8

Anhang 1.15: δ¹⁸O- und δD-Werte sowie der berechnete d-Überschuss der Niederschlagsproben, kombiniert mit der registrierten Niederschlagsmenge am NS-Sammler, der berechneten Infiltration und der Oberflächentemperatur auf Höhe der ZooH. Die δ¹⁸O- und δD-Werte sowie die SD sind in ‰ VSMOW angegeben.

Datum	δ ¹⁸ O	SD	n	δD	SD	n	Niederschlag [mm]	Infiltration [mm]	Temperatur [°C]	d-Überschuss [-]
13.06.16 12:00	-6,68	0,04	2	-44,2	0,20	2	56,6	41,9	15,1	9,24
19.06.16 12:00	-9,30	0,05	2	-65,4	0,19	2	22,8	13,5	13,3	9,00
26.06.16 11:00	-9,41	0,05	2	-66,0	0,11	2	0,34	-	18,2	9,28
04.07.16 11:00	-7,90	0,02	2	-55,6	0,21	2	0,67	-	15,8	7,60
17.07.16 08:00	-6,14	0,03	2	-40,9	0,19	2	5,02	-	16,4	8,22
24.07.16 08:00	-5,36	0,05	2	-35,1	0,23	2	10,0	-	19,4	7,78
31.07.16 08:00	-6,84	0,05	2	-44,8	0,36	2	8,37	-	18,9	9,92
07.08.16 10:00	-9,22	0,05	2	-63,3	0,24	2	14,4	-	16,1	10,5
14.08.16 18:00	-7,58	0,05	2	-51,8	0,16	2	0,00	-	14,7	8,84
31.08.16 14:00	-7,67	0,05	2	-51,9	0,21	2	0,00	-	17,1	9,46
04.09.16 12:00	-9,09	0,04	2	-62,9	0,17	2	1,67	-	16,1	9,82
11.09.16 12:00	-5,96	0,06	2	-43,3	0,29	2	0,17	-	16,1	4,38
18.09.16 12:00	-6,58	0,04	2	-41,6	0,35	2	23,8	3,69	17,2	11,0
27.09.16 12:00	-8,31	0,04	2	-58,5	0,27	2	0,00	-	11,3	7,98
02.10.16 16:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	12,9	-
09.10.16 16:00	-8,69	0,04	2	-57,1	0,17	2	0,67	-	7,55	12,4
15.10.16 16:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	5,22	-
01.11.16 18:00	-10,1	0,05	2	-69,3	0,17	2	3,35	-	6,91	11,5
05.11.16 12:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	3,80	-
17.11.16 16:00	-7,55	0,03	4	-49,1	0,24	4	50,2	49,7	1,34	11,3
27.11.16 16:00	-11,9	0,05	4	-81,6	0,25	4	15,1	14,2	4,87	13,6
04.12.16 18:00	-10,7	0,04	2	-74,6	0,12	2	0,10	-	-2,97	11,0
11.12.16 19:00	-9,08	0,04	2	-58,3	0,15	2	3,68	3,42	-2,06	14,3
18.12.16 13:00	-8,78	0,04	2	-57,6	0,28	2	3,35	3,13	1,37	12,6
28.12.16 09:00	-7,95	0,04	2	-51,3	0,21	2	6,70	6,47	0,67	12,3
01.01.17 13:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	-4,00	-
08.01.17 18:00	-8,07	0,05	4	-51,2	0,24	4	0,10	-	-6,04	13,4
17.01.17 20:00	-8,25	0,04	4	-53,4	0,20	4	21,4	21,0	-2,11	12,6
27.01.17 13:00	-8,19	0,06	3	-51,4	0,43	3	0,10	-	-8,12	14,1
05.02.17 18:00	-9,96	0,03	4	-68,1	0,12	4	20,1	19,6	-1,96	11,6
12.02.17 15:00	-11,0	0,05	2	-76,7	0,27	2	0,67	0,37	-0,33	11,3
20.02.17 08:00	-10,5	0,05	4	-72,5	0,31	4	6,70	6,18	0,93	11,5
24.02.17 09:00	-5,34	0,05	4	-33,2	0,34	4	15,1	14,8	6,12	9,52
28.02.17 18:00	-9,48	0,05	2	-64,1	0,40	2	15,1	14,6	4,00	11,7
05.03.17 10:00	-10,0	0,06	2	-73,0	0,30	2	4,19	1,68	5,32	7,00
12.03.17 11:00	-8,82	0,06	2	-60,0	0,15	2	26,8	24,6	4,03	10,6
19.03.17 11:00	-9,52	0,05	2	-65,7	0,25	2	47,5	44,2	4,68	10,5
26.03.17 11:00	-	-	-	-	-	-	35,2	32,4	6,93	-

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$	SD	n	δD	SD	n	Niederschlag [mm]	Infiltration [mm]	Temperatur [°C]	d-Überschuss [-]
02.04.17 11:00	-9,35	0,04	2	-62,9	0,30	2	20,8	10,6	9,35	11,9
14.04.17 08:00	-9,18	0,05	2	-61,0	0,20	2	27,1	7,47	8,20	12,4
20.04.17 16:00	-9,60	0,06	2	-62,3	0,40	2	14,1	8,44	4,01	14,5
03.05.17 09:00	-9,73	0,07	4	-66,0	0,25	4	63,6	47,5	5,70	11,8
07.05.17 09:00	-9,14	0,06	2	-61,6	0,25	2	20,8	11,5	9,22	11,5
12.05.17 15:00	-9,37	0,07	2	-63,6	0,30	2	42,5	29,9	9,55	11,4
21.05.17 09:00	-9,12	0,06	2	-62,5	0,30	2	28,8	1,45	13,7	10,5
31.05.17 09:00	-8,77	0,06	2	-60,3	0,50	2	28,5	4,84	16,7	9,86
04.06.17 09:00	-8,13	0,05	2	-58,4	0,40	2	28,8	8,56	16,9	6,64
10.06.17 10:00	-7,69	0,08	2	-55,2	0,45	2	15,4	-	13,5	6,32
18.06.17 09:00	-8,32	0,06	2	-57,7	0,35	2	9,71	-	16,5	8,86
29.06.17 09:00	-7,51	0,03	2	-51,6	0,15	2	30,5	-	18,9	8,48
04.07.17 15:00	-7,30	0,04	2	-49,5	0,25	2	14,7	0,68	15,7	8,90
09.07.17 13:00	-6,00	0,06	2	-42,7	0,25	2	4,19	-	19,7	5,30
16.07.17 11:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	16,2	-
27.07.17 18:00	-10,4	0,03	2	-73,0	0,30	2	40,2	4,69	17,3	10,2
02.08.17 10:00	-4,10	0,05	2	-25,3	0,40	2	10,7	-	18,7	7,50
05.08.17 10:00	-5,54	0,07	2	-32,8	0,50	2	0,10	-	18,9	11,5
11.08.17 10:00	-7,02	0,05	4	-48,1	0,25	4	14,1	0,41	15,9	8,06
03.09.17 12:00	-7,06	0,04	4	-41,0	0,28	4	27,8	--	15,7	15,5
07.09.17 12:00	-4,78	0,07	4	-30,0	0,28	4	1,67	--	12,3	8,24
16.09.17 10:00	-7,36	0,05	2	-49,5	0,20	2	41,9	34,1	10,9	9,38
24.09.17 10:00	-9,01	0,03	2	-60,9	0,15	2	6,03	-	8,76	11,2
01.10.17 10:00	-9,27	0,06	2	-62,9	0,10	2	3,18	-	10,8	11,3
08.10.17 10:00	-7,57	0,05	2	-50,6	0,10	2	13,4	10,4	9,65	9,96
18.10.17 18:00	-7,86	0,07	2	-52,2	0,47	2	21,8	14,3	10,5	10,7
23.10.17 18:00	-5,49	0,08	2	-31,9	0,36	2	3,68	0,22	9,20	12,0
01.11.17 11:00	-5,98	0,06	2	-34,2	0,43	2	24,3	21,6	7,56	13,6
05.11.17 11:00	-7,48	0,06	2	-48,8	0,41	2	0,67	0,14	5,50	11,0
21.11.17 16:00	-11,1	0,08	2	-76,3	0,43	2	43,5	42,7	3,41	12,5
27.11.17 17:00	-11,1	0,07	2	-77,9	0,48	2	15,1	14,6	4,85	10,9
03.12.17 17:00	-15,0	0,04	2	-106	0,30	2	22,8	22,6	-0,45	14,0
13.12.17 17:00	-14,6	0,05	2	-107	0,18	2	24,1	23,8	0,67	9,80
19.12.17 12:00	-15,2	0,05	2	-109	0,32	2	15,1	14,8	0,33	12,6
26.12.17 12:00	-12,0	0,07	2	-80,6	0,41	2	3,35	3,15	2,32	15,4
01.01.18 12:00	-10,5	0,05	2	-73,2	0,36	2	15,4	15,0	2,62	10,8
15.01.18 12:00	-10,9	0,05	4	-79,2	0,35	4	33,5	32,5	2,74	8,00
23.01.18 16:00	-11,6	0,05	2	-81,8	0,44	2	35,5	35,0	0,70	11,0
28.01.18 16:00	-15,4	0,06	2	-115	0,37	2	0,17	-	4,94	8,20
04.02.18 16:00	-12,6	0,06	4	-92,9	0,39	4	13,4	13,0	2,26	7,90
11.02.18 16:00	-15,2	0,04	2	-114	0,23	2	0,34	0,14	-2,89	7,60
18.02.18 16:00	-12,6	0,04	2	-91,4	0,16	2	5,36	5,11	-2,18	9,40
25.02.18 16:00	-10,2	0,04	2	-71,5	0,26	2	0,17	-	-3,62	10,1
04.03.18 13:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	-6,72	-
12.03.18 16:00	-13,2	0,04	2	-99,4	0,16	2	20,1	17,5	4,05	6,20
19.03.18 12:00	-9,91	0,06	2	-71,1	0,41	2	12,7	11,3	1,78	8,18
12.04.18 12:00	-7,14	0,04	2	-52,0	0,30	2	23,4	-	5,47	5,12
21.04.18 10:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	12,9	-
29.04.18 11:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	13,3	-
08.05.18 11:00	-6,85	0,06	3	-49,1	0,30	3	0,17	-	14,3	5,70
14.05.18 12:00	-4,71	0,05	2	-34,9	0,30	2	5,02	-	15,9	2,78
20.05.18 10:00	-5,20	0,07	3	-35,8	0,37	3	1,67	-	13,9	5,80
26.05.18 10:00	-5,98	0,08	2	-39,5	0,35	2	3,35	-	16,6	8,34
01.06.18 11:00	-5,98	0,07	2	-42,0	0,50	2	2,18	-	19,7	5,84
16.06.18 08:00	-7,86	0,07	2	-56,1	0,35	2	65,3	9,35	18,3	6,78
21.06.18 16:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	17,7	-
29.06.18 09:00	-10,4	0,07	4	-75,7	0,35	4	0,67	-	15,4	7,50
06.07.18 16:00	-7,44	0,08	4	-52,5	0,33	4	31,1	-	18,4	7,02
12.07.18 12:00	-6,87	0,09	2	-44,6	0,35	2	7,37	-	17,0	10,4
19.07.18 16:00	-8,06	0,09	2	-51,4	0,50	2	12,1	-	18,4	13,1
28.07.18 11:00	-5,30	0,09	4	-30,5	0,40	4	17,4	-	20,4	11,9
06.08.18 18:00	-5,22	0,05	2	-29,9	0,40	2	2,68	-	23,9	11,9
19.08.18 08:00	-4,61	0,06	2	-29,1	0,44	2	0,67	-	19,8	7,78
26.08.18 11:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	17,8	-
07.09.18 08:00	-6,33	0,07	4	-39,7	0,40	4	16,7	-	15,1	10,9
18.09.18 09:00	-5,78	0,07	2	-36,4	0,50	2	0,17	-	15,0	9,84

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$	SD	n	δD	SD	n	Niederschlag [mm]	Infiltration [mm]	Temperatur [°C]	d-Überschuss [-]
27.09.18 16:00	-4,68	0,06	2	-28,4	0,45	2	0,17	-	12,2	9,04
02.10.18 11:00	-	-	-	-	-	-	0,00	-	7,10	-
17.10.18 09:00	-5,69	0,07	2	-38,4	0,25	2	0,17	-	9,70	7,12
01.11.18 14:00	-10,2	0,08	2	-70,3	0,44	2	19,9	-	6,86	11,3
12.11.18 09:00	-13,9	0,08	3	-103	0,44	3	1,34	-	7,07	8,20
18.11.18 12:00	-14,3	0,07	2	-104	0,42	2	0,67	-	4,12	10,4
28.11.18 09:00	-13,7	0,04	2	-99,0	0,30	2	1,67	0,85	0,98	10,6
02.12.18 13:00	-11,8	0,06	6	-84,6	0,37	6	10,4	10,1	2,28	9,80
10.12.18 13:00	-7,52	0,06	4	-49,4	0,39	4	61,3	60,9	5,12	10,8
16.12.18 10:00	-7,07	0,05	4	-43,9	0,37	4	13,4	13,1	-0,58	12,7
23.12.18 11:00	-11,6	0,07	4	-79,8	0,36	4	21,1	20,9	2,67	13,0
30.12.18 10:00	-14,2	0,09	2	-107	0,25	2	26,8	26,5	0,65	6,60
06.01.19 09:00	-9,27	0,06	2	-62,7	0,35	2	11,7	11,3	1,94	11,5
13.01.19 10:00	-9,16	0,04	2	-61,5	0,55	2	27,5	27,1	1,01	11,8
20.01.19 11:00	-8,42	0,08	2	-50,7	0,55	2	30,5	29,8	0,28	16,7
26.01.19 11:00	-7,47	0,09	2	-44,2	0,35	2	0,67	0,29	-5,02	15,6
03.02.19 09:00	-8,70	0,05	2	-57,4	0,35	2	20,8	20,3	-0,05	12,2
09.02.19 11:00	-15,8	0,07	2	-121	0,50	2	8,20	7,92	-1,28	5,40
17.02.19 11:00	-13,2	0,06	2	-98,0	0,40	2	11,7	10,9	1,04	7,60
23.02.19 11:00	-13,9	0,06	2	-104	0,35	2	0,67	0,05	1,88	7,20
05.03.19 09:00	-16,0	0,04	2	-120	0,25	2	4,02	1,84	4,06	8,00
10.03.19 11:00	-8,78	0,08	2	-59,2	0,40	2	21,4	20,0	5,96	11,0
20.03.19 09:00	-6,97	0,05	2	-46,3	0,40	2	48,2	45,1	4,19	9,46
08.04.19 16:00	-5,74	0,06	2	-35,8	0,40	2	1,67	-	6,90	10,1
19.04.19 16:00	-6,66	0,08	2	-44,1	0,45	2	0,67	-	8,15	9,18
02.05.19 16:00	-8,60	0,05	2	-56,2	0,25	2	29,1	-	11,1	12,6

Anhang 1.16: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Niederschlagswerte, d-Überschüsse, Niederschlagsmenge und Lufttemperatur an der GNIP-Station GeoZentrum Nordbayern (Erlangen).

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	δD [‰ VSMOW]	Niederschlag [mm]	Temperatur [°C]	d-Überschuss
01.03.16	-12,2	-91,2	39,2	5,30	6,04
01.04.16	-9,84	-69,8	33,7	8,80	8,91
01.05.16	-8,87	-63,3	62,4	14,6	7,70
01.06.16	-10,1	-73,7	109	17,8	6,86
01.07.16	-4,60	-29,9	70,2	19,9	6,86
01.08.16	-6,45	-42,6	38,9	18,9	9,03
01.09.16	-8,16	-54,0	29,5	16,8	11,3
01.10.16	-12,4	-88,6	52,7	8,80	10,3
01.11.16	-13,4	-95,2	64,8	3,80	11,7
01.12.16	-9,39	-66,6	7,78	0,80	8,54
01.01.17	-9,73	-67,4	22,4	-3,30	10,4
01.02.17	-8,84	-61,9	30,4	4,30	8,82
01.03.17	-9,25	-66,9	43,2	8,50	7,10
01.04.17	-11,3	-77,2	60,6	8,00	13,0
01.05.17	-10,5	-78,1	31,9	15,4	6,22
01.06.17	-7,67	-52,9	102	19,4	8,46
01.07.17	-9,98	-72,3	87,5	19,8	7,54
01.08.17	-4,73	-29,6	57,7	19,2	8,24
01.09.17	-7,40	-51,3	45,9	12,6	7,90
01.10.17	-6,60	-42,4	49,9	10,8	10,4
01.11.17	-14,0	-102	86,5	4,20	10,1
01.12.17	-14,1	-104	53,8	3,10	8,56
01.01.18	-11,3	-83,3	77,0	4,30	6,78
01.02.18	-10,4	-71,2	9,60	-1,70	12,2
01.03.18	-11,7	-87,2	44,3	3,50	6,08
01.04.18	-6,62	-49,0	10,3	14,0	3,96
01.05.18	-7,14	-49,2	84,3	17,3	7,92
01.06.18	-6,01	-45,2	43,9	19,5	2,88
01.07.18	-4,82	-30,8	55,2	21,8	7,76
01.08.18	-5,17	-32,9	15,9	20,6	8,46
01.09.18	-4,99	-31,7	20,2	14,9	8,22
01.10.18	-13,8	-103	20,0	10,5	7,16
01.11.18	-12,4	-91,7	37,7	5,90	7,66
01.12.18	-9,67	-69,4	86,9	3,80	7,96

Anhang

Anhang 1.17: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte (mit SD) sowie der berechnete d-Überschuss der Tropfwasserproben an TS 1 (ZooH). Ausreißer sind fett markiert.

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
12.03.16 13:00	-9,27	0,09	2	-62,8	0,36	2	11,4
19.03.16 14:00	-9,25	0,06	2	-63,4	0,21	2	10,6
28.03.16 11:00	-9,13	0,05	2	-62,7	0,30	2	10,4
03.04.16 08:00	-9,23	0,05	2	-63,2	0,27	2	10,7
09.04.16 15:00	-9,28	0,08	2	-63,0	0,40	2	11,3
17.04.16 11:00	-9,17	0,07	2	-63,0	0,51	2	10,4
25.04.16 09:00	-9,42	0,07	2	-63,1	0,33	2	12,3
30.04.16 12:00	-9,27	0,04	4	-62,7	0,22	4	11,5
08.05.16 11:00	-9,20	0,05	2	-63,1	0,35	2	10,5
14.05.16 12:00	-9,20	0,04	2	-63,6	0,36	2	10,0
21.05.16 11:00	-9,09	0,06	2	-62,7	0,43	2	10,0
29.05.16 18:00	-9,23	0,05	2	-63,0	0,30	2	10,8
05.06.16 15:00	-9,02	0,04	2	-62,3	0,21	2	9,89
13.06.16 12:00	-9,39	0,04	2	-63,5	0,29	2	11,6
19.06.16 12:00	-9,07	0,04	4	-62,5	0,29	4	10,1
26.06.16 11:00	-9,21	0,07	2	-63,1	0,54	2	10,6
04.07.16 11:00	-9,24	0,04	2	-63,3	0,37	2	10,6
17.07.16 10:00	-9,03	0,02	2	-62,1	0,32	2	10,2
24.07.16 08:00	-9,08	0,04	2	-62,0	0,10	2	10,6
31.07.16 08:00	-9,16	0,04	2	-63,0	0,29	2	10,3
07.08.16 10:00	-8,77	0,04	2	-62,3	0,18	2	7,87
14.08.16 18:00	-9,02	0,04	2	-62,2	0,20	2	9,96
31.08.16 14:00	-	-	-	-	-	-	-
04.09.16 12:00	-9,29	0,03	2	-63,2	0,27	2	11,2
11.09.16 12:00	-9,16	0,05	4	-62,8	0,37	4	10,5
18.09.16 12:00	-9,12	0,06	2	-63,1	0,32	2	9,89
27.09.16 12:00	-9,22	0,05	2	-63,1	0,28	2	10,7
02.10.16 16:00	-9,09	0,07	2	-62,0	0,32	2	10,7
09.10.16 16:00	-9,19	0,05	4	-62,6	0,27	4	11,0
15.10.16 16:00	-9,07	0,05	2	-61,7	0,37	2	10,9
01.11.16 18:00	-9,08	0,05	2	-61,8	0,26	2	10,9
05.11.16 12:00	-9,09	0,04	2	-61,6	0,27	2	11,1
17.11.16 16:00	-9,12	0,06	2	-62,9	0,30	2	10,0
27.11.16 16:00	-9,24	0,05	2	-63,0	0,22	2	11,0
04.12.16 18:00	-9,15	0,06	2	-62,8	0,33	2	10,4
11.12.16 19:00	-9,14	0,05	2	-61,7	0,30	2	11,5
18.12.16 13:00	-9,17	0,06	2	-62,5	0,37	2	10,8
28.12.16 09:00	-9,20	0,08	2	-61,3	0,40	2	12,3
01.01.17 13:00	-9,09	0,05	4	-62,3	0,44	4	10,4
08.01.17 18:00	-9,10	0,08	2	-62,5	0,42	2	10,3
17.01.17 20:00	-9,22	0,05	4	-62,6	0,26	4	11,1
27.01.17 13:00	-9,17	0,05	2	-62,8	0,38	2	10,6
05.02.17 18:00	-9,04	0,07	4	-61,9	0,38	4	10,4
12.02.17 15:00	-9,14	0,05	2	-62,0	0,24	2	11,2
20.02.17 08:00	-9,22	0,07	2	-62,6	0,45	2	11,1
24.02.17 09:00	-9,14	0,05	2	-62,3	0,47	2	10,9
28.02.17 18:00	-9,13	0,05	2	-62,7	0,48	2	10,4
05.03.17 10:00	-9,11	0,05	2	-62,0	0,27	2	10,9
12.03.17 11:00	-	-	-	-	-	-	-
19.03.17 11:00	-9,33	0,04	2	-62,7	0,17	2	12,0
26.03.17 11:00	-	-	-	-	-	-	-
02.04.17 11:00	-9,43	0,00	2	-63,9	0,20	2	11,5
14.04.17 08:00	-9,46	0,06	4	-64,5	0,34	4	11,2
20.04.17 16:00	-9,30	0,06	2	-63,2	0,25	2	11,2
03.05.17 09:00	-9,41	0,00	3	-64,2	0,30	3	11,1
07.05.17 09:00	-9,45	0,10	3	-64,8	0,40	3	10,8
12.05.17 15:00	-	-	-	-	-	-	-
21.05.17 09:00	-9,51	0,07	4	-64,8	0,46	4	11,2
31.05.17 09:00	-9,33	0,04	2	-64,2	0,13	2	10,4
04.06.17 09:00	-9,37	0,06	2	-63,8	0,36	2	11,2
10.06.17 10:00	-	-	-	-	-	-	-
18.06.17 09:00	-9,28	0,04	2	-64,4	0,26	2	9,84
29.06.17 09:00	-9,36	0,06	2	-63,7	0,32	2	11,2
04.07.17 15:00	-9,36	0,06	2	-64,5	0,35	2	10,4

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
09.07.17 13:00	-9,01	0,05	2	-63,0	0,23	2	9,11
16.07.17 11:00	-9,34	0,04	2	-63,6	0,16	2	11,1
27.07.17 18:00	-9,38	0,04	2	-64,1	0,39	2	10,9
02.08.17 10:00	-9,27	0,03	2	-63,7	0,21	2	10,5
05.08.17 10:00	-9,28	0,00	3	-63,2	0,30	3	11,0
11.08.17 10:00	-9,35	0,06	2	-63,9	0,34	2	10,9
03.09.17 12:00	-	-	-	-	-	-	-
07.09.17 12:00	-9,38	0,07	2	-64,1	0,52	2	11,0
16.09.17 10:00	-9,39	0,04	4	-64,2	0,23	4	11,0
24.09.17 10:00	-9,20	0,10	3	-63,2	0,40	3	10,4
01.10.17 10:00	-	-	-	-	-	-	-
08.10.17 10:00	-9,36	0,07	2	-62,8	0,33	2	12,0
18.10.17 18:00	-9,36	0,06	2	-64,1	0,26	2	10,8
23.10.17 18:00	-9,31	0,03	2	-64,3	0,30	2	10,2
01.11.17 11:00	-9,28	0,06	2	-64,3	0,27	2	9,91
05.11.17 11:00	-9,39	0,05	2	-64,1	0,24	2	11,1
21.11.17 16:00	-9,23	0,07	2	-63,4	0,43	2	10,4
27.11.17 17:00	-9,40	0,03	2	-64,9	0,38	2	10,3
03.12.17 17:00	-9,31	0,04	2	-63,7	0,40	2	10,8
13.12.17 17:00	-9,22	0,06	2	-62,3	0,26	2	11,5
19.12.17 12:00	-8,91	0,06	2	-61,6	0,23	2	9,64
26.12.17 12:00	-8,98	0,05	4	-61,6	0,28	4	10,2
01.01.18 12:00	-9,01	0,05	2	-61,7	0,27	2	10,3
15.01.18 12:00	-8,61	0,05	4	-59,5	0,18	4	9,36
23.01.18 16:00	-8,49	0,05	4	-58,0	0,31	4	9,97
28.01.18 16:00	-8,72	0,10	3	-59,7	0,40	3	10,1
04.02.18 16:00	-8,73	0,06	4	-59,2	0,39	4	10,6
11.02.18 16:00	-8,97	0,04	2	-60,6	0,22	2	11,2
18.02.18 16:00	-9,03	0,03	2	-61,6	0,18	2	10,6
25.02.18 16:00	-6,97	0,06	4	-56,1	0,36	4	-0,33
04.03.18 13:00	-9,00	0,03	2	-61,6	0,36	2	10,4
12.03.18 16:00	-8,89	0,06	2	-61,1	0,23	2	10,1
19.03.18 12:00	-9,01	0,05	2	-61,7	0,33	2	10,4
12.04.18 12:00	-8,99	0,06	2	-60,6	0,29	2	11,3
21.04.18 10:00	-8,98	0,04	2	-61,2	0,21	2	10,6
29.04.18 11:00	-8,77	0,06	4	-61,3	0,25	4	8,86
08.05.18 11:00	-9,08	0,08	2	-61,6	0,40	2	11,1
14.05.18 12:00	-9,07	0,05	2	-62,0	0,25	2	10,6
20.05.18 10:00	-9,05	0,06	2	-62,0	0,55	2	10,5
26.05.18 10:00	-8,96	0,08	2	-62,1	0,35	2	9,58
01.06.18 11:00	-9,10	0,07	2	-62,1	0,50	2	10,8
16.06.18 08:00	-9,12	0,09	2	-62,0	0,50	2	11,0
21.06.18 16:00	-9,11	0,07	2	-62,4	0,55	2	10,5
29.06.18 09:00	-9,02	0,08	2	-61,5	0,50	2	10,7
06.07.18 16:00	-9,01	0,06	2	-62,9	0,45	2	9,18
12.07.18 12:00	-8,97	0,05	4	-61,7	0,20	4	10,1
19.07.18 16:00	-8,92	0,09	2	-61,4	0,45	2	10,0
28.07.18 11:00	-9,09	0,05	2	-62,0	0,15	2	10,7
06.08.18 18:00	-8,96	0,08	2	-62,0	0,40	2	9,73
19.08.18 08:00	-9,17	0,07	2	-62,5	0,20	2	10,9
26.08.18 11:00	-8,92	0,05	4	-61,8	0,35	4	9,56
07.09.18 08:00	-9,20	0,08	2	-62,5	0,35	2	11,1
18.09.18 09:00	-9,06	0,05	2	-61,5	0,15	2	11,0
27.09.18 16:00	-8,92	0,06	2	-61,0	0,10	2	10,4
02.10.18 11:00	-9,05	0,07	2	-61,8	0,30	2	10,7
17.10.18 09:00	-8,95	0,06	2	-61,1	0,40	2	10,5
01.11.18 14:00	-8,95	0,08	2	-61,8	0,30	2	9,85
12.11.18 09:00	-8,93	0,06	2	-60,9	0,40	2	10,5
18.11.18 12:00	-9,15	0,06	2	-61,5	0,35	2	11,7
28.11.18 09:00	-9,07	0,08	2	-62,3	0,40	2	10,3
02.12.18 13:00	-8,96	0,07	2	-62,6	0,45	2	9,13
10.12.18 13:00	-9,08	0,09	2	-61,5	0,50	2	11,2
16.12.18 10:00	-8,94	0,07	2	-61,3	0,30	2	10,2
23.12.18 11:00	-8,84	0,07	2	-61,8	0,55	2	8,92
30.12.18 10:00	-9,02	0,06	2	-62,1	0,35	2	10,1
06.01.19 09:00	-9,13	0,09	2	-61,1	0,45	2	12,0
13.01.19 10:00	-8,94	0,10	3	-62,0	0,40	3	9,55

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
20.01.19 11:00	-9,19	0,08	2	-62,1	0,35	2	11,4
26.01.19 11:00	-9,11	0,08	2	-62,2	0,50	2	10,7
03.02.19 09:00	-9,08	0,08	4	-61,6	0,38	4	11,0
09.02.19 11:00	-8,80	0,09	2	-62,4	0,45	2	8,05
17.02.19 11:00	-9,16	0,09	2	-62,9	0,50	2	10,4
23.02.19 11:00	-9,13	0,07	2	-62,9	0,45	2	10,1
05.03.19 09:00	-9,12	0,05	2	-62,5	0,45	2	10,5
10.03.19 11:00	-9,22	0,06	2	-62,2	0,55	2	11,6
20.03.19 09:00	-9,29	0,07	2	-63,7	0,35	2	10,7
08.04.19 16:00	-9,20	0,08	2	-62,9	0,40	2	10,7
19.04.19 16:00	-9,23	0,07	2	-62,5	0,40	2	11,4
02.05.19 16:00	-9,27	0,07	4	-62,4	0,48	4	11,8

Anhang 1.18: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte (mit SD) sowie der berechnete d-Überschuss der Tropfwasserproben an TS 2 (ZooH). Ausreißer sind fett markiert.

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
27.01.17 13:00	-8,80	0,07	2	-60,1	0,30	2	10,3
05.02.17 18:00	-8,98	0,05	4	-61,0	0,43	4	10,8
12.02.17 15:00	-9,08	0,05	2	-62,8	0,39	2	9,80
20.02.17 08:00	-8,86	0,04	2	-60,7	0,33	2	10,2
24.02.17 09:00	-8,93	0,05	2	-60,6	0,44	2	10,9
28.02.17 18:00	-8,57	0,05	4	-60,5	0,16	4	8,09
05.03.17 10:00	-9,22	0,05	2	-61,8	0,34	2	11,9
12.03.17 11:00	-	-	-	-	-	-	-
19.03.17 11:00	-9,34	0,07	2	-62,7	0,41	2	12,0
26.03.17 11:00	-9,11	0,05	4	-63,2	0,22	4	9,73
02.04.17 11:00	-9,21	0,10	3	-61,4	0,30	3	12,3
14.04.17 08:00	-9,28	0,04	2	-62,6	0,30	2	11,6
20.04.17 16:00	-9,09	0,06	2	-62,3	0,20	2	10,4
03.05.17 09:00	-9,27	0,03	2	-63,9	0,15	2	10,3
07.05.17 09:00	-9,17	0,04	2	-62,8	0,41	2	10,6
12.05.17 15:00	-9,27	0,07	2	-62,7	0,28	2	11,5
21.05.17 09:00	-9,32	0,04	2	-63,1	0,25	2	11,5
31.05.17 09:00	-9,30	0,05	2	-63,4	0,44	2	11,0
04.06.17 09:00	-9,31	0,10	3	-63,7	0,30	3	10,8
10.06.17 10:00	-9,25	0,03	2	-63,3	0,38	2	10,8
18.06.17 09:00	-9,20	0,05	2	-62,7	0,26	2	10,9
29.06.17 09:00	-9,25	0,04	2	-62,1	0,22	2	11,9
04.07.17 15:00	-9,31	0,04	2	-63,1	0,15	2	11,4
09.07.17 13:00	-9,27	0,03	2	-62,7	0,43	2	11,5
16.07.17 11:00	-9,32	0,06	2	-63,0	0,35	2	11,6
27.07.17 18:00	-9,25	0,05	2	-63,1	0,24	2	10,9
02.08.17 10:00	-9,30	0,04	2	-62,9	0,21	2	11,5
05.08.17 10:00	-	-	-	-	-	-	-
11.08.17 10:00	-9,44	0,06	2	-62,0	0,49	2	13,5
03.09.17 12:00	-9,22	0,05	2	-62,2	0,45	2	11,5
07.09.17 12:00	-9,28	0,06	2	-62,3	0,24	2	11,9
16.09.17 10:00	-9,17	0,07	2	-63,0	0,36	2	10,4
24.09.17 10:00	-9,18	0,05	4	-62,5	0,32	4	11,0
01.10.17 10:00	-9,44	0,05	2	-63,2	0,51	2	12,3
08.10.17 10:00	-9,39	0,06	2	-62,0	0,46	2	13,1
18.10.17 18:00	-9,17	0,07	2	-60,9	0,28	2	12,5
23.10.17 18:00	-9,15	0,05	2	-62,3	0,18	2	10,9
01.11.17 11:00	-9,25	0,07	2	-62,5	0,27	2	11,5
05.11.17 11:00	-9,18	0,05	4	-62,8	0,29	4	10,7
21.11.17 16:00	-9,10	0,04	4	-62,6	0,36	4	10,2
27.11.17 17:00	-9,18	0,07	2	-62,0	0,31	2	11,4
03.12.17 17:00	-9,20	0,04	2	-63,0	0,22	2	10,6
13.12.17 17:00	-9,20	0,06	2	-61,8	0,51	2	11,8
19.12.17 12:00	-9,30	0,07	2	-63,3	0,40	2	11,1
26.12.17 12:00	-9,20	0,06	2	-62,2	0,38	2	11,4
01.01.18 12:00	-9,01	0,07	2	-61,5	0,49	2	10,6
15.01.18 12:00	-9,00	0,05	4	-62,0	0,26	4	10,1
23.01.18 16:00	-8,77	0,06	2	-60,7	0,30	2	9,51
28.01.18 16:00	-6,78	0,07	4	-54,1	0,39	4	0,18

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
04.02.18 16:00	-8,91	0,06	2	-61,4	0,44	2	9,91
11.02.18 16:00	-9,05	0,05	2	-61,4	0,32	2	11,0
18.02.18 16:00	-9,09	0,06	2	-61,5	0,20	2	11,3
25.02.18 16:00	-9,07	0,06	2	-61,4	0,33	2	11,2
04.03.18 13:00	-9,13	0,04	2	-62,0	0,24	2	11,1
12.03.18 16:00	-8,86	0,04	2	-61,9	0,21	2	8,94
19.03.18 12:00	-9,13	0,06	2	-62,4	0,30	2	10,6
12.04.18 12:00	-9,19	0,06	2	-62,0	0,37	2	11,5
21.04.18 10:00	-9,05	0,04	2	-62,1	0,23	2	10,3
29.04.18 11:00	-9,05	0,06	2	-62,1	0,35	2	10,4
08.05.18 11:00	-	-	-	-	-	-	-
14.05.18 12:00	-8,95	0,07	2	-61,1	0,20	2	10,6
20.05.18 10:00	-9,17	0,08	2	-62,2	0,30	2	11,2
26.05.18 10:00	-9,04	0,04	2	-62,4	0,15	2	9,92
01.06.18 11:00	-9,20	0,05	2	-62,6	0,30	2	11,0
16.06.18 08:00	-9,27	0,08	2	-62,7	0,45	2	11,5
21.06.18 16:00	-9,23	0,06	2	-62,1	0,20	2	11,7
29.06.18 09:00	-9,14	0,08	2	-61,6	0,50	2	11,6
06.07.18 16:00	-9,18	0,03	2	-62,2	0,20	2	11,3
12.07.18 12:00	-9,23	0,06	2	-62,5	0,50	2	11,4
19.07.18 16:00	-9,23	0,08	2	-62,5	0,40	2	11,3
28.07.18 11:00	-9,28	0,08	2	-62,2	0,45	2	12,0
06.08.18 18:00	-9,16	0,04	2	-61,0	0,20	2	12,3
19.08.18 08:00	-9,28	0,06	2	-63,0	0,20	2	11,2
26.08.18 11:00	-9,14	0,06	2	-63,0	0,55	2	10,2
07.09.18 08:00	-9,23	0,04	2	-61,8	0,15	2	12,0
18.09.18 09:00	-9,18	0,03	2	-62,2	0,15	2	11,2
27.09.18 16:00	-9,15	0,05	2	-62,1	0,15	2	11,1
02.10.18 11:00	-8,89	0,07	2	-61,7	0,40	2	9,47
17.10.18 09:00	-9,07	0,07	2	-62,0	0,45	2	10,6
01.11.18 14:00	-9,13	0,06	2	-61,4	0,42	2	11,7
12.11.18 09:00	-8,91	0,08	2	-61,6	0,44	2	9,68
18.11.18 12:00	-9,20	0,05	2	-61,2	0,44	2	12,4
28.11.18 09:00	-9,15	0,07	2	-61,8	0,45	2	11,5
02.12.18 13:00	-9,09	0,08	2	-61,4	0,47	2	11,3
10.12.18 13:00	-9,18	0,05	2	-62,3	0,46	2	11,2
16.12.18 10:00	-9,12	0,09	2	-60,6	0,43	2	12,4
23.12.18 11:00	-9,21	0,07	2	-62,0	0,42	2	11,7
30.12.18 10:00	-9,05	0,06	2	-61,5	0,32	2	10,9
06.01.19 09:00	-9,10	0,07	2	-62,3	0,44	2	10,5
13.01.19 10:00	-9,02	0,07	2	-62,0	0,51	2	10,2
20.01.19 11:00	-9,33	0,08	2	-61,9	0,39	2	12,8
26.01.19 11:00	-8,94	0,05	2	-62,0	0,41	2	9,54
03.02.19 09:00	-9,15	0,05	2	-61,0	0,36	2	12,2
09.02.19 11:00	-9,10	0,06	2	-61,6	0,40	2	11,2
17.02.19 11:00	-9,01	0,05	2	-62,2	0,44	2	9,86
23.02.19 11:00	-9,06	0,07	2	-61,4	0,52	2	11,1
05.03.19 09:00	-9,08	0,06	2	-62,4	0,44	2	10,2
10.03.19 11:00	-9,01	0,10	2	-62,8	0,50	2	9,31
20.03.19 09:00	-9,28	0,07	2	-62,6	0,41	2	11,6
08.04.19 16:00	-9,21	0,06	2	-62,9	0,44	2	10,8
19.04.19 16:00	-9,19	0,04	2	-62,8	0,24	2	10,7
02.05.19 16:00	-9,25	0,08	2	-62,1	0,37	2	11,9

Anhang 1.19: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte (mit SD) sowie der berechnete d-Überschuss der Tropfwasserproben an TS 3 (KTH).

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
20.05.18 19:00	-9,41	0,06	2	-65,9	0,20	2	9,43
01.06.18 13:00	-9,41	0,05	2	-66,1	0,40	2	9,18
22.06.18 11:00	-9,53	0,06	2	-65,8	0,55	2	10,5
29.06.18 15:00	-9,37	0,04	2	-65,7	0,25	2	9,26
13.07.18 12:00	-9,36	0,09	2	-66,0	0,35	2	8,88
28.07.18 17:00	-9,39	0,06	2	-66,5	0,75	2	8,62
11.08.18 12:00	-9,52	0,06	2	-65,4	0,25	2	10,8
26.08.18 15:00	-9,44	0,05	2	-66,2	0,45	2	9,37
07.09.18 13:00	-9,46	0,05	2	-66,0	0,45	2	9,68

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
24.09.18 13:00	-9,25	0,06	2	-67,1	0,40	2	6,90
07.10.18 14:00	-9,47	0,05	2	-66,5	0,40	2	9,31
20.10.18 11:00	-9,09	0,06	2	-64,5	0,45	2	8,22
03.11.18 15:00	-8,91	0,09	2	-64,8	0,35	2	6,53
17.11.18 11:00	-9,42	0,08	2	-65,5	0,30	2	9,86
01.12.18 11:00	-9,44	0,08	2	-65,7	0,50	2	9,82
14.12.18 14:00	-9,39	0,08	2	-65,5	0,50	2	9,67
30.12.18 13:00	-9,22	0,05	2	-63,0	0,50	2	10,8
13.01.19 15:00	-9,30	0,06	4	-64,7	0,45	4	9,72
27.01.19 13:00	-9,24	0,06	2	-65,3	0,45	2	8,62
09.02.19 13:00	-9,25	0,06	2	-64,4	0,30	2	9,65
23.02.19 11:00	-9,22	0,06	3	-62,6	0,47	3	11,2
15.03.19 11:00	-9,30	0,04	2	-63,8	0,40	2	10,7
28.03.19 17:00	-9,09	0,08	2	-63,7	0,25	2	9,07
13.04.19 18:00	-9,41	0,07	2	-65,3	0,35	2	10,0
27.04.19 17:00	-9,62	0,09	3	-65,0	0,50	3	11,9
17.05.19 11:00	-9,50	0,07	4	-65,4	0,60	4	10,6

Anhang 1.20: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte (mit SD) sowie der berechnete d-Überschuss der Tropfwasserproben an TS 4 (KTH). Ausreißer sind fett markiert.

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
11.03.16 14:00	-9,68	0,06	2	-67,7	0,36	2	9,73
26.03.16 18:00	-9,65	0,05	4	-67,3	0,27	4	9,88
10.04.16 16:00	-9,61	0,05	4	-67,0	0,31	4	9,87
28.04.16 16:00	-9,65	0,05	2	-67,1	0,40	2	10,1
14.05.16 16:00	-9,67	0,05	4	-67,1	0,44	4	10,2
05.06.16 12:00	-9,67	0,05	2	-67,4	0,27	2	9,98
17.06.16 11:00	-9,68	0,04	2	-66,9	0,38	2	10,5
10.07.16 11:00	-9,51	0,04	2	-67,2	0,28	2	8,91
24.07.16 17:00	-9,51	0,04	2	-67,0	0,28	2	9,11
05.08.16 11:00	-9,65	0,05	2	-67,3	0,29	2	9,90
22.08.16 13:00	-9,46	0,04	2	-66,4	0,28	2	9,29
10.09.16 18:00	-9,43	0,05	2	-66,9	0,20	2	8,52
25.09.16 12:00	-9,62	0,05	2	-67,8	0,21	2	9,18
30.09.16 12:00	-9,54	0,04	2	-67,0	0,23	2	9,35
21.10.16 16:00	-8,53	0,05	5	-60,0	0,27	5	8,25
11.11.16 13:00	-9,59	0,06	4	-66,4	0,27	4	10,3
10.12.16 16:00	-9,54	0,05	4	-65,8	0,36	4	10,6
30.12.16 14:00	-9,57	0,05	4	-65,0	0,34	4	11,6
21.01.17 11:00	-9,45	0,06	4	-64,9	0,45	4	10,7
17.02.17 15:00	-9,43	0,05	4	-65,0	0,43	4	10,4
24.02.17 15:00	-9,42	0,04	4	-64,6	0,23	4	10,8
11.03.17 12:00	-9,42	0,05	4	-65,7	0,22	4	9,67
25.03.17 14:00	-9,52	0,05	2	-66,0	0,21	2	10,1
19.04.17 13:00	-9,59	0,04	2	-66,9	0,24	2	9,83
30.04.17 10:00	-9,54	0,05	2	-66,7	0,17	2	9,60
21.05.17 15:00	-9,67	0,08	2	-66,6	0,40	2	10,8
09.06.17 12:00	-9,35	0,07	2	-66,6	0,37	2	8,24
07.07.17 10:00	-9,61	0,05	2	-67,1	0,29	2	9,79
05.08.17 17:00	-9,68	0,06	4	-67,8	0,29	4	9,63
16.09.17 15:00	-9,67	0,05	4	-67,5	0,30	4	9,88
13.10.17 11:00	-9,19	0,05	4	-65,9	0,28	4	7,66
04.11.17 12:00	-9,57	0,07	2	-66,0	0,39	2	10,6
01.12.17 10:00	-9,53	0,05	4	-66,4	0,32	4	9,82
01.01.18 16:00	-9,77	0,05	2	-67,6	0,20	2	10,6
14.01.18 16:00	-9,42	0,03	2	-67,2	0,20	2	8,14
28.01.18 12:00	-9,50	0,06	4	-67,3	0,27	4	8,68
08.02.18 16:00	-9,51	0,07	2	-65,8	0,24	2	10,3
24.02.18 16:00	-9,62	0,07	2	-66,8	0,37	2	10,1
11.03.18 12:00	-9,55	0,05	2	-67,3	0,30	2	9,10
25.03.18 15:00	-9,59	0,06	2	-66,6	0,19	2	10,1
08.04.18 17:00	-9,57	0,06	3	-66,7	0,38	3	9,87
21.04.18 17:00	-9,51	0,05	2	-66,4	0,23	2	9,69
03.05.18 15:00	-9,63	0,05	2	-66,8	0,26	2	10,2
20.05.18 19:00	-9,65	0,05	2	-67,1	0,40	2	10,1

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
01.06.18 13:00	-9,64	0,07	2	-66,8	0,55	2	10,4
22.06.18 11:00	-9,57	0,05	2	-66,4	0,50	2	10,2
29.06.18 15:00	-9,39	0,09	2	-66,6	0,38	2	8,54
13.07.18 12:00	-9,53	0,05	2	-66,6	0,40	2	9,64
28.07.18 17:00	-9,59	0,12	2	-66,6	0,50	2	10,1
11.08.18 12:00	-9,58	0,05	2	-67,0	0,35	2	9,69
26.08.18 15:00	-9,58	0,06	2	-67,1	0,45	2	9,54
07.09.18 13:00	-9,59	0,04	2	-67,2	0,25	2	9,57
24.09.18 13:00	-9,51	0,06	2	-66,2	0,55	2	9,88
07.10.18 14:00	-9,52	0,05	2	-66,3	0,35	2	9,91
20.10.18 11:00	-9,62	0,09	1	-67,4	0,40	1	9,56
03.11.18 15:00	-9,56	0,06	2	-67,4	0,25	2	9,13
17.11.18 11:00	-9,50	0,06	2	-66,5	0,50	2	9,50
01.12.18 11:00	-9,55	0,08	2	-67,0	0,45	2	9,40
14.12.18 14:00	-9,47	0,07	2	-66,2	0,25	2	9,56
30.12.18 13:00	-8,97	0,06	2	-60,9	0,24	2	10,9
13.01.19 15:00	-9,55	0,08	2	-66,3	0,35	2	10,2
27.01.19 13:00	-9,54	0,08	2	-65,0	0,35	2	11,3
09.02.19 13:00	-9,42	0,07	2	-65,9	0,30	2	9,51
23.02.19 11:00	-9,43	0,03	2	-65,6	0,35	2	9,89
15.03.19 11:00	-9,46	0,09	2	-66,5	0,55	2	9,18
28.03.19 17:00	-9,46	0,05	2	-66,7	0,40	2	9,03
13.04.19 18:00	-9,79	0,06	4	-66,8	0,45	4	11,5
27.04.19 17:00	-9,60	0,08	4	-66,9	0,43	4	9,90
17.05.19 11:00	-9,64	0,06	4	-67,2	0,45	4	9,97

Anhang 1.21: $\delta^{18}\text{O}$ - und δD -Werte (mit SD) sowie der berechnete d-Überschuss der Tropfwasserproben an TS 5 (KTH).

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
11.03.16 14:00	-9,10	0,06	2	-63,7	0,20	2	9,13
26.03.16 18:00	-9,11	0,08	2	-63,6	0,29	2	9,32
10.04.16 16:00	-9,12	0,06	2	-63,5	0,43	2	9,43
28.04.16 16:00	-9,09	0,04	4	-63,6	0,32	4	9,11
14.05.16 16:00	-9,16	0,04	2	-63,3	0,24	2	9,97
05.06.16 12:00	-9,18	0,05	2	-64,4	0,34	2	9,09
17.06.16 11:00	-9,30	0,04	2	-65,2	0,32	2	9,20
10.07.16 11:00	-9,26	0,05	2	-64,6	0,38	2	9,46
24.07.16 17:00	-9,19	0,05	2	-65,4	0,19	2	8,16
05.08.16 11:00	-9,21	0,05	2	-65,0	0,22	2	8,66
22.08.16 13:00	-9,18	0,04	2	-64,5	0,25	2	8,93
10.09.16 18:00	-9,26	0,04	2	-64,5	0,28	2	9,54
25.09.16 12:00	-9,11	0,04	2	-64,6	0,19	2	8,31
30.09.16 12:00	-	-	-	-	-	-	-
21.10.16 16:00	-	-	-	-	-	-	-
11.11.16 13:00	-	-	-	-	-	-	-
10.12.16 16:00	-9,19	0,05	4	-64,1	0,21	4	9,39
30.12.16 14:00	-9,24	0,06	6	-64,4	0,37	6	9,52
21.01.17 11:00	-9,35	0,07	4	-64,1	0,36	4	10,7
17.02.17 15:00	-9,22	0,05	4	-63,9	0,37	4	9,86
24.02.17 15:00	-9,47	0,05	2	-64,2	0,37	2	11,5
11.03.17 12:00	-9,48	0,04	2	-66,0	0,18	2	9,85
25.03.17 14:00	-9,50	0,04	2	-66,1	0,16	2	9,93
19.04.17 13:00	-9,55	0,07	2	-66,6	0,38	2	9,85
30.04.17 10:00	-9,35	0,05	4	-65,9	0,15	4	8,88
21.05.17 15:00	-9,49	0,05	3	-66,3	0,29	3	9,62
09.06.17 12:00	-9,34	0,04	4	-65,6	0,27	4	9,17
07.07.17 10:00	-9,36	0,05	3	-65,1	0,41	3	9,77
05.08.17 17:00	-9,36	0,05	4	-66,0	0,30	4	8,84
16.09.17 15:00	-9,45	0,04	2	-65,6	0,17	2	9,98
13.10.17 11:00	-9,50	0,05	2	-66,0	0,22	2	10,0
04.11.17 12:00	-9,33	0,05	4	-66,6	0,29	4	8,01
01.12.17 10:00	-9,29	0,04	2	-65,3	0,21	2	8,99
01.01.18 16:00	-9,30	0,06	2	-64,7	0,48	2	9,67
14.01.18 16:00	-9,14	0,05	2	-63,6	0,16	2	9,51
28.01.18 12:00	-8,96	0,04	2	-63,1	0,28	2	8,54
08.02.18 16:00	-8,97	0,06	4	-63,3	0,17	4	8,41

Anhang

Datum	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VSMOW]	SD	n	δD [‰ VSMOW]	SD	n	d-Überschuss [-]
24.02.18 16:00	-9,02	0,04	4	-62,6	0,19	4	9,51
11.03.18 12:00	-8,31	0,04	2	-60,1	0,20	2	6,38
25.03.18 15:00	-8,89	0,06	4	-62,4	0,30	4	8,73
08.04.18 17:00	-9,05	0,05	2	-62,7	0,30	2	9,67
21.04.18 17:00	-9,03	0,05	2	-62,5	0,28	2	9,75
03.05.18 15:00	-9,02	0,06	2	-63,1	0,25	2	9,05
20.05.18 19:00	-8,98	0,05	4	-63,1	0,43	4	8,79
01.06.18 13:00	-9,24	0,06	2	-62,9	0,30	2	11,0
22.06.18 11:00	-9,15	0,07	2	-63,0	0,40	2	10,2
29.06.18 15:00	-8,98	0,07	4	-62,4	0,48	4	9,44
13.07.18 12:00	-	-	-	-	-	-	-
28.07.18 17:00	-	-	-	-	-	-	-
11.08.18 12:00	-	-	-	-	-	-	-
26.08.18 15:00	-	-	-	-	-	-	-
07.09.18 13:00	-	-	-	-	-	-	-
24.09.18 13:00	-	-	-	-	-	-	-
07.10.18 14:00	-	-	-	-	-	-	-
20.10.18 11:00	-	-	-	-	-	-	-
03.11.18 15:00	-	-	-	-	-	-	-
17.11.18 11:00	-	-	-	-	-	-	-
01.12.18 11:00	-	-	-	-	-	-	-
14.12.18 14:00	-	-	-	-	-	-	-
30.12.18 13:00	-	-	-	-	-	-	-
13.01.19 15:00	-	-	-	-	-	-	-
27.01.19 13:00	-9,02	0,05	3	-62,6	0,40	3	9,53
09.02.19 13:00	-9,09	0,08	2	-63,1	0,45	2	9,67
23.02.19 11:00	-9,18	0,08	4	-64,1	0,48	4	9,31
15.03.19 11:00	-9,41	0,07	2	-65,4	0,25	2	9,93
28.03.19 17:00	-9,49	0,07	2	-65,9	0,35	2	10,1
13.04.19 18:00	-9,49	0,07	3	-66,4	0,47	3	9,55
27.04.19 17:00	-9,42	0,09	4	-66,5	0,53	4	8,91
17.05.19 11:00	-9,46	0,03	2	-66,3	0,35	2	9,43

Anhang 1.22: Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der frischen Calcit-Präzipitate an TS 1 (ZooH) und die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰ VPDB] frischer Calcit-Präzipitate im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser nach KIM & O'NEIL (1997) (1), COPLEN ET AL. (2007) (2), TREMAINE ET AL. (2011) (3) und DAËRON ET AL. (2019) (4).

Sammelbeginn	Sammelende	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n	T [°C]	1	2	3	4
24.02.17 11:00	29.04.17 15:00	-7,05	0,02	-12,1	0,01	2	7,75	-6,97	-5,65	-6,28	-5,57
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07.07.17 16:00	12.10.17 15:00	-7,26	0,05	-12,1	0,01	2	8,19	-7,09	-5,75	-6,38	-5,68
12.10.17 15:00	30.11.17 15:00	-7,01	0,10	-11,6	0,02	2	8,72	-7,23	-5,90	-6,51	-5,83
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
09.02.18 11:00	03.05.18 11:00	-6,34	0,02	-10,7	0,03	2	7,81	-6,66	-5,33	-5,96	-5,26
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
22.06.18 16:00	07.09.18 10:00	-7,13	0,07	-11,1	0,02	2	8,01	-6,79	-5,46	-6,09	-5,39
07.09.18 10:00	26.10.18 11:00	-6,96	0,04	-12,4	0,03	2	8,59	-6,90	-5,57	-6,18	-5,50
26.10.18 11:00	14.12.18 11:00	-7,56	0,04	-13,1	0,03	2	8,95	-6,98	-5,64	-6,25	-5,57
14.12.18 11:00	15.03.19 15:00	-7,54	0,04	-13,0	0,03	2	8,65	-6,97	-5,63	-6,25	-5,56
15.03.19 15:00	17.05.19 15:00	-6,82	0,08	-11,7	0,04	-	-	-7,03	-5,70	-6,32	-5,62

Anhang 1.23: Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der frischen Calcit-Präzipitate an TS 2 (ZooH) und die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰ VPDB] frischer Calcit-Präzipitate im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser (siehe Anhang 1.22).

Sammelbeginn	Sammelende	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n	T [°C]	1	2	3	4
24.02.17 11:00	29.04.17 15:00	-7,06	0,03	-11,7	0,01	2	7,75	-6,80	-5,47	-6,10	-5,40
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
07.07.17 16:00	12.10.17 15:00	-6,74	0,07	-11,1	0,04	2	8,19	-7,09	-5,75	-6,38	-5,68
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
09.02.18 11:00	03.05.18 11:00	-7,15	0,04	-12,6	0,02	2	7,81	-6,78	-5,45	-6,07	-5,37
03.05.18 11:00	22.06.18 16:00	-6,67	0,06	-11,4	0,03	2	7,67	-6,80	-5,47	-6,10	-5,40
22.06.18 16:00	07.09.18 10:00	-6,83	0,04	-11,2	0,06	2	8,01	-6,96	-5,63	-6,25	-5,55
07.09.18 10:00	26.10.18 11:00	-7,14	0,09	-11,9	0,04	2	8,59	-6,99	-5,66	-6,27	-5,58
26.10.18 11:00	14.12.18 11:00	-7,19	0,09	-11,8	0,04	2	8,95	-7,07	-5,74	-6,34	-5,66

Anhang

Sammelbeginn	Sammelende	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n	T [°C]	1	2	3	4
14.12.18 11:00	15.03.19 15:00	-7,15	0,06	-12,3	0,03	2	8,65	-7,00	-5,66	-6,27	-5,59
15.03.19 15:00	17.05.19 15:00	-7,12	0,08	-12,3	0,04	2	8,15	-7,00	-5,67	-6,29	-5,59

Anhang 1.24: Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der frischen Calcit-Präzipitate an TS 4 (KTH) und die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰ VPDB] frischer Calcit-Präzipitate im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser (siehe Anhang 1.22).

Sammelbeginn	Sammelende	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n	T [°C]	1	2	3	4
30.04.17 11:00	07.07.17 11:00	-7,55	0,10	-10,6	0,00	2	8,68	-7,44	-6,10	-6,72	-6,03
--	--										
08.02.18 16:00	03.05.18 15:00	-7,01	0,06	-10,5	0,04	2	8,65	-7,45	-6,12	-6,73	-6,04
--	--										
14.12.18 14:00	15.03.19 11:00	-6,95	0,03	-9,54	0,03	2	8,86	-7,41	-6,08	-6,69	-6,00

Anhang 1.25: Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der frischen Calcit-Präzipitate an TS 5 (KTH) und die berechneten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte [‰ VPDB] frischer Calcit-Präzipitate im isotopischen Gleichgewicht mit dem Tropfwasser (siehe Anhang 1.22).

Sammelbeginn	Sammelende	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n	T [°C]	1	2	3	4
01.12.17 11:00	08.02.18 16:00	-7,28	0,08	-12,7	0,00	2	8,70	-7,04	-5,70	-6,31	-5,63
08.02.18 16:00	03.05.18 15:00	-7,11	0,03	-12,1	0,05	2	8,65	-6,80	-5,47	-6,08	-5,39
03.05.18 15:00	22.06.18 11:00	-7,11	0,05	-11,9	0,03	2	8,75	-7,02	-5,68	-6,29	-5,61
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14.12.18 14:00	15.03.19 11:00	-7,54	0,05	-11,7	0,02	2	8,86	-7,11	-5,78	-6,38	-5,70
15.03.19 11:00	17.05.19 11:00	-7,03	0,03	-11,6	0,06	2	8,97	-7,41	-6,07	-6,68	-6,00

Anhang 1.26: EDRFA- und WDRFA-Messergebnisse der Bodenproben oberhalb der ZooH. Die Konzentrationen von Ca, Mg, Na, K, Al, P und Fe sind in Gew.-%, die Gehalte von Zn, Sr und Ba in ppm und die Bodentiefe in cm angegeben.

Probe	Bodentiefe	Ca	Mg	Na	K	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
TP 1.1 b	10,0	0,81	0,31	0,61	1,35	1,93	0,08	0,81	48,0	52,1	153
TP 1.2 b	26,0	0,24	0,39	0,68	1,51	2,51	0,02	0,96	64,4	78,3	296
TP 2.1 b	3,50								94,4	15,0	42,2
TP 2.2 b	12,5	0,67	0,30	0,64	1,35	2,02	0,09	0,83	59,2	54,0	138
TP 2.3 b	26,5	0,26	0,37	0,64	1,41	2,38	0,02	1,01	68,7	73,6	266
TP 3.1 b	4,50	2,29	0,94	0,51	1,44	3,23	0,18	1,85	105	35,0	82,9
TP 3.2 b	12,0	0,92	0,57	0,55	1,37	2,89	0,08	1,61	109	52,9	143

Anhang 1.27: EDRFA- und WDRFA-Messergebnisse der Bodenproben oberhalb der KTH. Die Konzentrationen von Ca, Mg, Na, K, Al, P und Fe sind in Gew.-%, die Gehalte von Zn, Sr und Ba in ppm und die Bodentiefe in cm angegeben.

Probe	Bodentiefe	Ca	Mg	Na	K	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
T 1.1 b	5,00	-	-	-	-	-	-	-	132	26,5	69,2
T 1.2 b	15,0	4,06	2,51	0,44	1,75	3,18	0,06	1,47	86,3	59,0	229
T 1.3 b	32,5	12,7	6,67	0,34	1,44	2,66	0,04	1,30	65,2	67,7	202
T 1.4 b	47,5	37,8	18,8	0,07	0,28	0,47	0,04	0,25	19,0	67,4	25,4
T 2.1 b	7,50	0,98	0,85	0,54	1,77	2,97	0,04	1,30	78,8	66,5	277
T 2.2 b	27,5	6,19	3,38	0,46	1,60	2,76	0,04	1,23	68,5	67,5	243
T 2.3 b	47,5	21,4	10,8	0,24	1,10	2,04	0,05	1,02	46,3	65,4	119
T 3.1 b	5,00	0,35	0,59	0,58	1,74	2,90	0,04	1,24	88,0	67,9	245
T 3.2 b	20,0	0,43	0,65	0,56	1,75	2,99	0,04	1,33	84,2	66,5	263
T 3.3 b	40,0	2,69	1,76	0,51	1,74	3,26	0,05	1,52	89,0	67,0	279
T 3.4 b	56,0	8,44	4,48	0,41	1,58	3,01	0,05	1,43	76,8	68,0	221

Anhang 1.28: EDRFA- und WDRFA-Messergebnisse der Gesteinsproben in/oberhalb der ZooH und KTH. Die Konzentrationen von Ca, Mg, Na, K, Al, P und Fe sind in Gew.-% und die Gehalte von Zn, Sr und Ba in ppm angegeben.

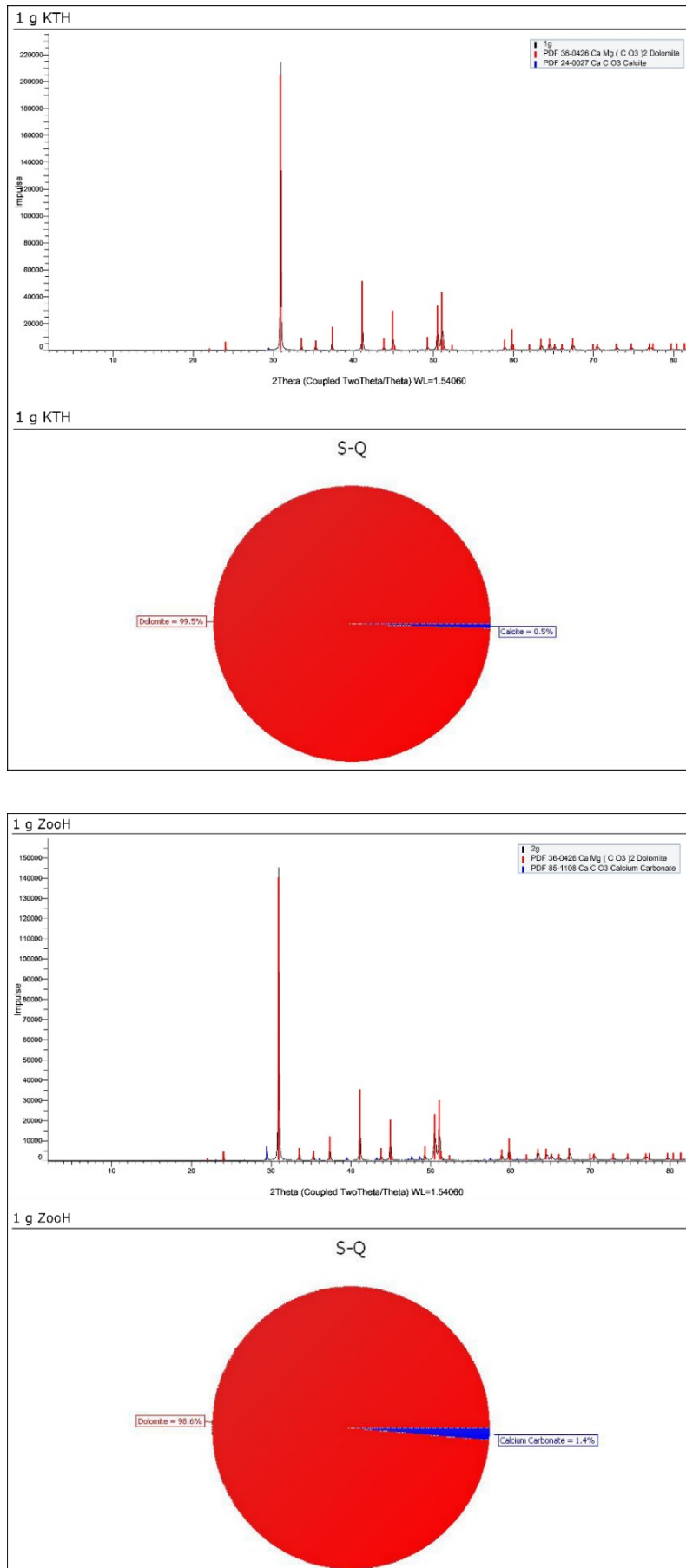
Probe	Höhle	Ca	Mg	Na	K	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
1 g ZooH	ZooH	40,3	20,9	0,03	0,03	0,14	0,02	0,10	14,2	47,6	11,8
2 g ZooH	ZooH	38,7	22,1	0,04	0,03	0,14	0,02	0,12	12,6	48,0	11,6
3 g ZooH	ZooH	38,7	22,2	0,03	0,03	0,14	0,02	0,10	10,8	50,5	11,7
1 g KTH	KTH	38,2	22,0	0,03	0,03	0,17	0,03	0,10	8,00	42,3	11,4
2 g KTH	KTH	28,8	10,7	0,04	0,50	0,55	0,08	0,36	24,8	214	133

Anhang

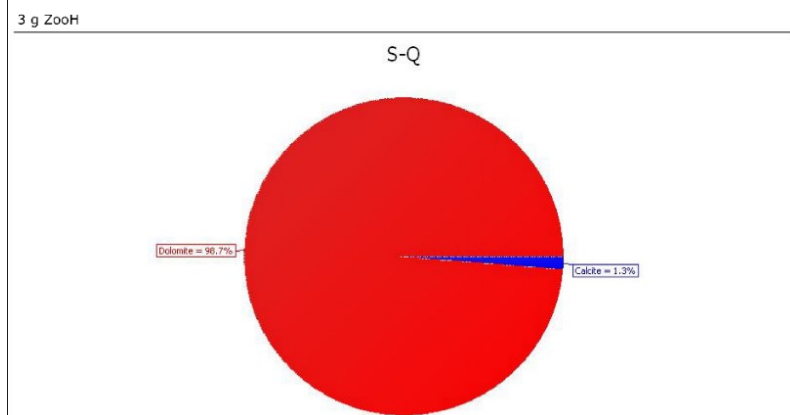
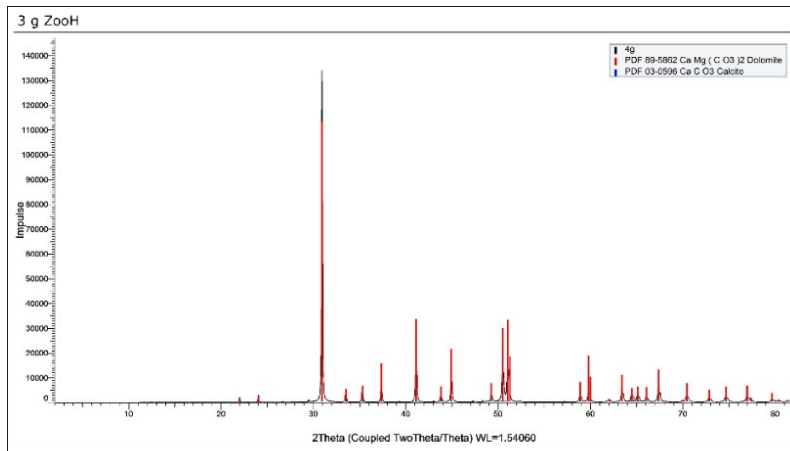
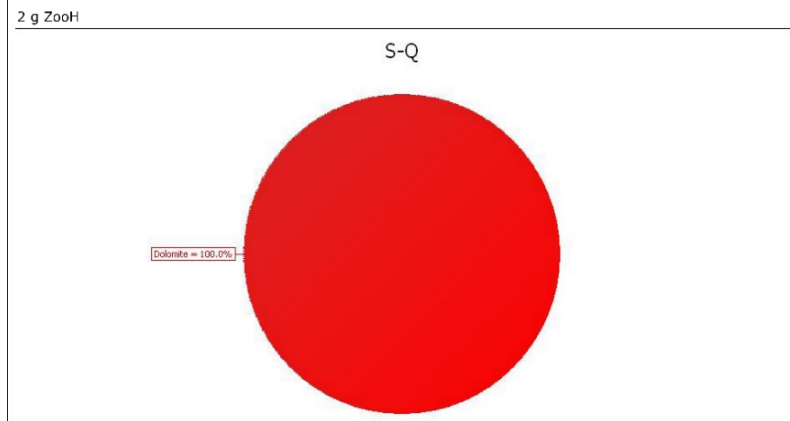
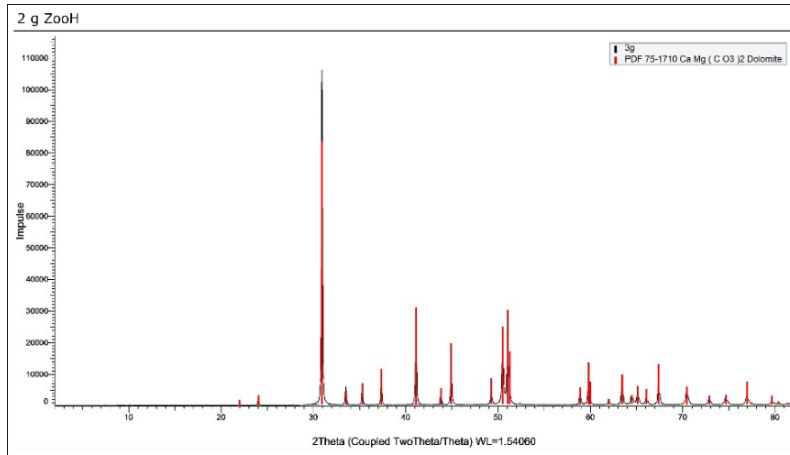
Probe	Höhle	Ca	Mg	Na	K	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
3 g KTH	KTH	38,2	21,2	0,03	0,02	0,11	0,02	0,15	11,3	39,7	12,3
4 g KTH	KTH	37,4	20,5	0,03	0,05	0,21	0,03	0,25	11,2	38,9	13,4

Anhang

Anhang 1.29: XRD-Ergebnisse: Beugungsdiagramme der Gesteinsproben 1 g KTH sowie 1-3 g ZooH.



Anhang



Anhang

Anhang 1.30: $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der Gesteinsproben 1 g KTH und 1-3 g ZooH.

Probe	Höhle	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n
1 g ZooH	ZooH	-2,30	0,05	3,06	0,01	2
2 g ZooH	ZooH	-2,25	0,02	3,05	0,04	2
3 g ZooH	ZooH	-1,80	0,04	3,18	0,03	2
1 g KTH	KTH	-1,93	0,02	3,12	0,03	2

Anhang 1.31: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der Pflanzenproben 1-4 p ZooH.

Probe	Beschreibung	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n
1 p ZooH	Laub-Mischprobe	-28,5	0,05	3
2 p ZooH	Laub-Mischprobe	-28,7	0,11	3
3 p ZooH	Äste + Blätter (Buche)	-33,0	0,09	3
4 p ZooH	Äste + Blätter (Mischprobe)	-31,0	0,03	3

Anhang 1.32: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte [‰ VPDB] (mit SD) der Bodenproben oberhalb der ZooH.

Probe	$\delta^{13}\text{C}$	SD	n
TP 1.1 b	-26,6	0,08	3
TP 1.2 b	-26,8	0,07	3
TP 2.1 b	-28,2	0,08	3
TP 2.2 b	-26,6	0,03	3
TP 2.3 b	-26,5	0,11	2
TP 3.1 b	-27,0	0,06	3
TP 3.2 b	-26,3	0,01	3
TP 3.3 b	-26,5	0,14	3

Anhang

Anhang 2.1: ²³⁰Th/U-Datierungsergebnisse der in der ZooH und KTH durchgeführten Vorabdatierungen.

Probe	Höhle	²³⁸ U [ng/g]	Fehler (abso.)	²³² Th [ng/g]	Fehler (abso.)	²³⁰ Th/ ²³⁸ U (Akt.Ver.)	Fehler (abso.)	²³⁰ Th/ ²³² Th (Akt.Ver.)	Fehler (abso.)	δ ²³⁴ U korr. [‰]	Fehler 2σ (abso.)	Alter (unkorr.) [ka]	Fehler [ka]	Alter (korr.) [ka]	Fehler [ka]	δ ²³⁴ U (initial) [‰]	Fehler 2σ (abso.)
ZooH B1	ZooH	22,208	0,013	0,8193	0,0015	0,0457	0,0049	3,806	0,092	277,9	22,8	3,98	0,12	3,15	0,44	280,4	23,1
ZooH B2	ZooH	26,831	0,006	8,4850	0,0152	0,0805	0,0456	0,781	0,015	316,3	21,5	7,02	0,16	-	-	-	-
ZooH B3	ZooH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KTH B1	KTH	103,97	0,037	19,839	0,0702	0,0943	0,0252	1,513	0,019	660,5	17,8	6,498	0,081	3,09	1,68	666,3	18,3
KTH B2	KTH	80,743	0,021	1,6131	0,0031	0,1099	0,0025	16,872	0,139	629,0	4,4	7,614	0,065	7,26	0,18	642,1	4,5
KTH B3	KTH	101,40	0,045	4,9308	0,0129	0,1672	0,0056	10,540	0,068	650,3	5,5	11,647	0,076	10,80	0,40	670,5	5,7

Anhang 2.2: ²³⁰Th/U-Datierungsergebnisse von Stal-KTH-2. Die für die Berechnung des DCP im Rahmen der ¹⁴C-Datierung verwendeten Proben sind fett markiert.

Probe	DFT [mm]	²³⁸ U [ng/g]	Fehler (abso.)	²³² Th [ng/g]	Fehler (abso.)	²³⁰ Th/ ²³⁸ U (Akt.Ver.)	Fehler (abso.)	²³⁰ Th/ ²³² Th (Akt.Ver.)	Fehler (abso.)	δ ²³⁴ U korr. [‰]	Fehler 2σ (abso.)	Alter (unkorr.) [ka]	Fehler [ka]	Alter (korr.) [ka]	Fehler [ka]	δ ²³⁴ U (initial) [‰]	Fehler 2σ (abso.)
U1	3,23	88,088	0,020	1,8479	0,0050	0,03625	0,0009	5,26	0,13	486,4	8,1	2,693	0,068	2,32	0,20	489,6	8,1
U2	5,16	73,155	0,015	2,1743	0,0059	0,02446	0,0005	2,511	0,053	475,9	5,7	1,824	0,038	1,28	0,28	477,6	5,7
U3	10,56	71,833	0,014	1,7032	0,0066	0,02530	0,0006	3,246	0,081	472,0	8,2	1,892	0,049	1,46	0,22	474,0	8,2
U4	20,41	99,789	0,025	1,8233	0,0046	39,2600	0,2300	6554,9	41,6	9722,2	51,3	-	-	-	0,00	-	-
U5	29,62	95,642	0,009	2,6057	0,0090	0,02453	0,0003	2,728	0,036	533,0	4,5	1,760	0,023	1,28	0,24	534,9	4,5
U6	33,95	113,57	0,015	0,2843	0,0008	0,02253	0,0005	27,44	0,56	520,6	7,0	1,629	0,033	1,585	0,041	523,0	7,1
U7	53,68	97,519	0,015	0,0839	0,0003	0,03883	0,0007	137,4	2,6	464,2	6,2	2,931	0,056	2,915	0,059	468,0	6,3
U8	62,38	126,67	0,017	0,1526	0,0005	0,05791	0,0006	146,4	1,6	534,7	4,9	4,191	0,046	4,170	0,046	541,0	5,0

Anhang 2.3: ¹⁴C-Datierungsergebnisse von Stal-KTH-2. Die Alter der Proben C1-C5 wurden über die Identifikation des ¹⁴C-Bombenpeaks und die Proben C6-C21 klassisch über die noch im Calcit verbleibende ¹⁴C-Konzentration ermittelt.

Probe	DFT [mm]	¹⁴ C Alter uncorr. [a]	Fehler σ [a]	¹⁴ C-Akt. [pMC] (berechn.)	Fehler [pMC]	δ ¹³ C [‰]	Fehler (abso.)	av_fm	Fehler σ	¹⁴ C Alter DFT-korr. [a]	Fehler [a]
C1	0,10	-216,44	16,165	103,850	0,249	-11,45	0,3	1,02731	0,00207	15	10
C2	0,30	-370,76	16,702	106,685	0,303	-10,34	0,3	1,04724	0,00218	26	10
C3	0,50	-553,83	16,873	110,148	0,225	-2,87	0,3	1,07138	0,00225	36	10
C4	0,70	-614,98	17,054	111,330	0,229	-5,02	0,3	1,07956	0,00229	46	10
C5	0,90	-575,27	16,444	110,561	0,220	-7,88	0,3	1,07424	0,00220	51	10
C6	2,13	531,02	17,030	91,149	0,198	-17,46	0,3	0,93603	0,00198	216	53

Anhang

Probe	DFT [mm]	¹⁴ C Alter uncorr. [a]	Fehler σ [a]	¹⁴ C-Akt. [pMC] (berechn.)	Fehler [pMC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	Fehler (abso.)	av_fm	Fehler σ	¹⁴ C Alter DFT-korr. [a]	Fehler [a]
C7	5,87	1.156,23	23,845	81,727	0,257	-16,01	0,3	0,86594	0,00257	826	55
C8	7,29	1.221,22	23,921	80,805	0,256	-12,97	0,3	0,85897	0,00256	891	55
C9	7,73	1.379,41	17,399	78,605	0,182	-17,20	0,3	0,84221	0,00182	1.049	53
C10	15,2	1.518,79	17,355	76,716	0,179	-17,35	0,3	0,82773	0,00179	1.188	53
C11	24,4	1.565,13	17,140	76,098	0,176	-14,53	0,3	0,82297	0,00176	1.234	53
C12	28,2	1.725,60	23,884	74,000	0,240	-18,93	0,3	0,80669	0,00240	1.395	55
C13	31,2	2.047,07	17,835	69,959	0,172	-14,90	0,3	0,77504	0,00172	1.716	53
C14	32,7	1.954,18	17,042	71,103	0,166	-15,77	0,3	0,78406	0,00166	1.623	53
C15	36,7	1.868,05	17,369	72,180	0,171	-13,52	0,3	0,79251	0,00171	1.537	53
C16	38,0	2.177,64	19,514	68,383	0,185	-12,54	0,3	0,76255	0,00185	1.847	54
C17	43,9	2.117,48	19,529	69,105	0,187	-12,71	0,3	0,76828	0,00187	1.787	54
C18	51,2	2.294,53	19,730	67,002	0,185	-12,01	0,3	0,75153	0,00185	1.964	54
C19	52,2	3.222,05	23,765	56,989	0,198	-7,78	0,3	0,66958	0,00198	2.891	55
C20	58,7	3.068,34	20,678	58,538	0,176	-7,85	0,3	0,68252	0,00176	2.737	54
C21	61,3	3.932,26	21,213	50,346	0,162	-11,66	0,3	0,61292	0,00162	3.601	54

Anhang

Anhang 2.4: $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der IR-MS-Isotopenmessung mit vorheriger Probenahme mittels Micromill bei einer räumlichen Auflösung von 90 μm .

Probe	DFT (gemittelt) [mm]	Alter (gemittelt) [Jahre n. Chr.]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VPDB]	SD	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	SD	n
1 IRMS	0,045	2002	-6,94	0,07	-9,82	0,04	1
2 IRMS	0,135	1998	-6,57	0,08	-9,24	0,06	1
3 IRMS	0,225	1994	-6,59	0,07	-8,78	0,05	1
4 IRMS	0,315	1990	-6,39	0,01	-8,26	0,04	2
5 IRMS	0,405	1986	-6,42	0,05	-8,17	0,04	1
6 IRMS	0,495	1981	-6,65	0,06	-8,10	0,04	2
7 IRMS	0,585	1977	-6,79	0,09	-7,89	0,03	1
8 IRMS	0,675	1973	-6,73	0,07	-7,62	0,05	1
9 IRMS	0,765	1969	-6,79	0,10	-8,56	0,05	1
10 IRMS	0,855	1965	-6,86	0,09	-10,58	0,05	1
11 IRMS	0,945	1957	-6,73	0,07	-11,28	0,06	1
12 IRMS	1,035	1944	-6,64	0,07	-11,36	0,05	1
13 IRMS	1,125	1931	-6,52	0,09	-11,42	0,03	1
14 IRMS	1,215	1918	-6,47	0,10	-11,48	0,00	2
15 IRMS	1,305	1905	-6,48	0,08	-11,53	0,02	1
16 IRMS	1,395	1892	-6,67	0,08	-11,50	0,00	2
17 IRMS	1,485	1880	-6,66	0,09	-11,42	0,06	1
18 IRMS	1,575	1867	-6,84	0,09	-11,36	0,05	1
19 IRMS	1,665	1854	-6,94	0,07	-11,38	0,05	1
20 IRMS	1,755	1841	-6,98	0,09	-11,32	0,05	1
21 IRMS	1,845	1828	-7,19	0,05	-11,29	0,04	1
22 IRMS	1,935	1815	-7,36	0,09	-11,31	0,05	1
23 IRMS	2,025	1803	-7,34	0,08	-11,35	0,04	2
24 IRMS	2,115	1790	-7,45	0,08	-11,33	0,01	2
25 IRMS	2,205	1777	-7,29	0,03	-11,30	0,04	2
26 IRMS	2,295	1764	-7,27	0,07	-11,27	0,04	1
27 IRMS	2,385	1751	-7,27	0,10	-11,30	0,04	1
28 IRMS	2,475	1739	-6,93	0,06	-11,26	0,04	2
29 IRMS	2,565	1726	-6,80	0,02	-11,28	0,01	2
30 IRMS	2,655	1713	-6,91	0,05	-11,20	0,05	1
31 IRMS	2,745	1700	-7,32	0,07	-11,18	0,07	1
32 IRMS	2,835	1687	-7,10	0,04	-11,16	0,05	1
33 IRMS	2,925	1674	-6,85	0,06	-11,10	0,03	1
34 IRMS	3,015	1662	-7,01	0,06	-11,12	0,05	1
35 IRMS	3,105	1649	-6,92	0,07	-11,07	0,05	1
36 IRMS	3,195	1636	-6,96	0,07	-11,07	0,04	1
37 IRMS	3,285	1623	-6,83	0,06	-11,00	0,07	1
38 IRMS	3,375	1610	-6,95	0,06	-11,05	0,05	1
39 IRMS	3,465	1597	-7,07	0,06	-11,10	0,07	1
40 IRMS	3,555	1585	-7,08	0,07	-11,03	0,04	1
41 IRMS	3,645	1572	-7,04	0,08	-11,04	0,05	1
42 IRMS	3,735	1559	-6,93	0,06	-10,98	0,04	1
43 IRMS	3,825	1546	-7,34	0,09	-11,21	0,06	1
44 IRMS	3,915	1533	-7,24	0,08	-11,26	0,07	1
45 IRMS	4,005	1520	-7,33	0,08	-11,25	0,06	1
46 IRMS	4,095	1508	-7,34	0,05	-11,37	0,05	1
47 IRMS	4,185	1495	-7,35	0,04	-11,30	0,04	1
48 IRMS	4,275	1482	-7,35	0,07	-11,26	0,04	1
49 IRMS	4,365	1469	-7,33	0,03	-11,33	0,03	1
50 IRMS	4,455	1456	-7,25	0,05	-11,34	0,06	1
51 IRMS	4,545	1443	-7,36	0,03	-11,37	0,01	1
52 IRMS	4,635	1431	-7,33	0,06	-11,34	0,04	1
53 IRMS	4,725	1418	-7,43	0,04	-11,34	0,03	1
54 IRMS	4,815	1405	-7,34	0,06	-11,32	0,06	1
55 IRMS	4,905	1392	-7,39	0,04	-11,37	0,03	1
56 IRMS	4,995	1379	-7,35	0,06	-11,33	0,06	1
57 IRMS	5,085	1367	-7,43	0,07	-11,30	0,04	1
58 IRMS	5,175	1354	-7,55	0,07	-11,32	0,05	1
59 IRMS	5,265	1341	-7,25	0,04	-11,36	0,02	1
60 IRMS	5,355	1328	-7,35	0,06	-11,32	0,05	1
61 IRMS	5,445	1315	-7,29	0,05	-11,31	0,04	1
62 IRMS	5,535	1302	-7,31	0,07	-11,35	0,03	1
63 IRMS	5,625	1290	-7,71	0,04	-11,37	0,04	1
64 IRMS	5,715	1277	-7,24	0,05	-11,36	0,03	1

Anhang

Probe	DFT (gemittelt) [mm]	Alter (gemittelt) [Jahre n. Chr.]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ VPDB]	SD	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	SD	n
65 IRMS	5,805	1264	-7,25	0,04	-11,40	0,05	1
66 IRMS	5,895	1251	-7,18	0,05	-11,40	0,03	1
67 IRMS	5,985	1238	-7,12	0,03	-11,43	0,03	1
68 IRMS	6,075	1225	-7,31	0,03	-11,44	0,02	1
69 IRMS	6,165	1213	-7,07	0,05	-11,42	0,05	1
70 IRMS	6,255	1200	-7,15	0,05	-11,49	0,03	1
71 IRMS	6,345	1187	-7,18	0,03	-11,46	0,03	1
72 IRMS	6,435	1174	-7,23	0,06	-11,47	0,06	1
73 IRMS	6,525	1161	-7,14	0,04	-11,52	0,04	1
74 IRMS	6,615	1148	-7,21	0,03	-11,53	0,03	1
75 IRMS	6,705	1136	-7,27	0,06	-11,48	0,07	1
76 IRMS	6,795	1123	-7,19	0,04	-11,54	0,07	1
77 IRMS	6,885	1110	-7,11	0,07	-11,55	0,06	1
78 IRMS	6,975	1097	-7,32	0,03	-11,58	0,02	1
79 IRMS	7,065	1084	-7,32	0,03	-11,51	0,03	1
80 IRMS	7,155	1071	-7,29	0,05	-11,55	0,04	1
81 IRMS	7,245	1059	-7,27	0,02	-11,49	0,04	1
82 IRMS	7,335	1046	-7,29	0,05	-11,46	0,04	1
83 IRMS	7,425	1033	-7,30	0,04	-11,43	0,03	1
84 IRMS	7,515	1020	-	-	-	-	-
85 IRMS	7,605	1008	-7,12	0,05	-11,41	0,04	1

Anhang

Anhang 9.5: SIMS- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten der Messlinien ML O1 und ML O2. 1) Rohdaten jeweils unbereinigt und 2) bereinigt/normalisiert, 3) gemittelte Werte mit jährlicher Auflösung sowie 4) gemittelte Werte auf die Auflösung der IR-MS-Auflösung.

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
0	2004	-8,46	0,14	1,61E+09	2004	-8,61	-7,51	0	2004	-8,44	0,25	1,465E+09	2004	-8,47	-7,22	2004	-8,54	-7,36	2002	-8,35	-7,20
15	2004	-8,76	0,13	1,60E+09	2003	-8,27	-7,18	15	2004	-8,51	0,25	1,479E+09	2003	-8,30	-7,04	2003	-8,29	-7,11	1998	-7,87	-6,70
30	2003	-8,27	0,16	1,59E+09	2002	-8,42	-7,33	30	2003	-8,30	0,18	1,478E+09	2002	-8,51	-7,26	2002	-8,47	-7,29	1994	-7,76	-6,58
45	2002	-8,42	0,15	1,59E+09	2001	-8,50	-7,40	45	2002	-8,51	0,24	1,484E+09	2001	-	-	2001	-8,50	-7,40	1990	-7,79	-6,61
60	2001	-8,68	0,13	1,60E+09	2000	-	-	60	2001	-	-	1,496E+09	2000	-7,96	-6,70	2000	-7,96	-6,70	1986	-7,67	-6,50
75	2001	-8,31	0,18	1,57E+09	1999	-8,26	-7,16	75	2001	-	-	1,481E+09	1999	-7,80	-6,54	1999	-8,03	-6,85	1981	-7,66	-6,49
90	2000	-19,42	0,14	1,14E+09	1998	-8,08	-6,98	90	2000	-7,96	0,20	1,430E+09	1998	-7,48	-6,23	1998	-7,78	-6,60	1977	-7,73	-6,55
105	1999	-19,86	0,07	1,68E+09	1997	-7,74	-6,64	105	1999	-7,92	0,26	1,470E+09	1997	-7,78	-6,53	1997	-7,76	-6,58	1973	-7,99	-6,75
120	1999	-8,26	0,11	1,58E+09	1996	-7,99	-6,90	120	1999	-7,68	0,23	1,473E+09	1996	-7,65	-6,39	1996	-7,82	-6,64	1969	-8,27	-7,09
135	1998	-8,08	0,16	1,61E+09	1995	-7,70	-6,61	135	1998	-7,48	0,18	1,484E+09	1995	-7,82	-6,56	1995	-7,76	-6,59	1965	-8,22	-7,04
150	1997	-7,79	0,16	1,59E+09	1994	-7,38	-6,28	150	1997	-8,02	0,26	1,490E+09	1994	-7,82	-6,56	1994	-7,60	-6,42	1957	-7,90	-6,69
165	1997	-7,69	0,16	1,60E+09	1993	-7,69	-6,60	165	1997	-7,54	0,19	1,486E+09	1993	-7,72	-6,46	1993	-7,71	-6,53	1944	-7,55	-6,38
180	1996	-7,99	0,16	1,60E+09	1992	-7,84	-6,74	180	1996	-7,65	0,23	1,486E+09	1992	-7,96	-6,70	1992	-7,90	-6,72	1931	-7,64	-6,46
195	1995	-7,60	0,16	1,61E+09	1991	-7,38	-6,28	195	1995	-7,66	0,25	1,494E+09	1991	-7,96	-6,70	1991	-7,67	-6,49	1918	-7,66	-6,49
210	1995	-7,81	0,15	1,58E+09	1990	-7,59	-6,50	210	1995	-7,98	0,27	1,491E+09	1990	-7,96	-6,70	1990	-7,78	-6,60	1905	-7,90	-6,73
225	1994	-7,38	0,16	1,59E+09	1989	-7,81	-6,72	225	1994	-7,82	0,26	1,492E+09	1989	-7,84	-6,59	1989	-7,83	-6,65	1892	-7,73	-6,56
240	1993	-7,69	0,12	1,59E+09	1988	-7,79	-6,70	240	1993	-7,72	0,21	1,493E+09	1988	-7,72	-6,46	1988	-7,76	-6,58	1880	-8,04	-6,86
255	1992	-7,97	0,12	1,61E+09	1987	-7,46	-6,37	255	1992	-8,04	0,21	1,503E+09	1987	-7,65	-6,40	1987	-7,56	-6,38	1867	-8,52	-7,36
270	1992	-7,70	0,16	1,60E+09	1986	-7,34	-6,24	270	1992	-7,89	0,20	1,490E+09	1986	-7,67	-6,41	1986	-7,50	-6,33	1854	-8,43	-7,26
285	1991	-7,38	0,15	1,59E+09	1985	-7,54	-6,44	285	1991	-7,96	0,22	1,490E+09	1985	-8,15	-6,89	1985	-7,84	-6,67	1841	-8,36	-7,16
300	1990	-7,57	0,14	1,60E+09	1984	-7,38	-6,29	285	-	-	-	1984	-8,04	-6,78	1984	-7,71	-6,53	1828	-8,42	-7,24	
315	1990	-7,61	0,13	1,60E+09	1983	-7,59	-6,50	300	1990	-8,05	0,22	1,499E+09	1983	-7,76	-6,51	1983	-7,68	-6,50	1815	-8,42	-7,23
330	1989	-7,81	0,15	1,60E+09	1982	-7,61	-6,51	315	1990	-7,87	0,30	1,505E+09	1982	-7,71	-6,46	1982	-7,66	-6,49	1803	-8,32	-7,15
345	1988	-7,82	0,14	1,59E+09	1981	-7,58	-6,49	330	1989	-7,84	0,28	1,506E+09	1981	-7,73	-6,47	1981	-7,65	-6,48	1790	-8,35	-7,18
360	1988	-7,77	0,14	1,61E+09	1980	-7,44	-6,35	345	1988	-7,87	0,27	1,523E+09	1980	-7,71	-6,45	1980	-7,58	-6,40	1777	-8,12	-6,95
375	1987	-7,46	0,13	1,64E+09	1979	-7,65	-6,55	360	1988	-7,57	0,22	1,506E+09	1979	-7,77	-6,51	1979	-7,71	-6,53	1764	-7,92	-6,75
390	1986	-7,47	0,15	1,60E+09	1978	-7,41	-6,31	376	1987	-7,65	0,16	1,508E+09	1978	-8,28	-7,02	1978	-7,84	-6,67	1751	-7,69	-6,51
405	1986	-7,20	0,16	1,59E+09	1977	-7,62	-6,52	391	1986	-7,78	0,25	1,508E+09	1977	-7,91	-6,65	1977	-7,76	-6,59	1739	-7,54	-6,39
420	1985	-7,54	0,11	1,61E+09	1976	-7,58	-6,49	406	1986	-7,55	0,26	1,512E+09	1976	-7,83	-6,57	1976	-7,70	-6,53	1726	-7,69	-6,52
435	1984	-7,33	0,13	1,60E+09	1975	-7,42	-6,32	421	1985	-8,15	0,22	1,508E+09	1975	-7,83	-6,57	1975	-7,63	-6,45	1713	-7,78	-6,53
450	1984	-7,44	0,11	1,61E+09	1974	-	-	436	1984	-8,04	0,20	1,512E+09	1974	-8,39	-7,14	1974	-8,39	-7,14	1700	-7,79	-6,61
465	1983	-7,59	0,16	1,60E+09	1973	-	-	451	1983	-7,75	0,27	1,510E+09	1973	-8,03	-6,77	1973	-8,03	-6,77	1687	-7,98	-6,81
480	1982	-7,61	0,14	1,61E+09	1972	-8,37	-7,27	466	1983	-7,78	0,22	1,515E+09	1972	-8,05	-6,79	1972	-8,21	-7,03	1674	-7,97	-6,79
495	1981	-7,39	0,13	1,61E+09	1971	-8,00	-6,91	481	1982	-7,71	0,25	1,524E+09	1971	-7,35	-6,09	1971	-7,68	-6,50	1662	-8,01	-6,79
510	1981	-7,78	0,14	1,61E+09	1970	-8,15	-7,05	496	1981	-7,82	0,28	1,516E+09	1970	-8,52	-7,27	1970	-8,34	-7,16	1649	-8,01	-6,83
525	1980	-7,44	0,17	1,60E+09	1969	-8,10	-7,01	511	1981	-7,63	0,22	1,513E+09	1969	-8,59	-7,34	1969	-8,35	-7,17	1636	-8,07	-6,89
540	1979	-7,82	0,13	1,72E+09	1968	-8,33	-7,24	526	1980	-7,71	0,21	1,521E+09	1968	-8,55	-7,29	1968	-8,44	-7,27	1623	-8,56	-7,38
555	1979	-7,48	0,13	1,61E+09	1967	-8,47	-7,38	541	1979	-7,57	0,22	1,520E+09	1967	-8,59	-7,33	1967	-8,53	-7,35	1610	-8,70	-7,53
570	1978	-7,41	0,12	1,71E+09	1966	-8,30	-7,21	556	1979	-7,97	0,25	1,523E+09	1966	-8,13	-6,87	1966	-8,22	-7,04	1597	-8,28	-7,11
585	1977	-7,51	0,16	1,70E+09	1965	-8,18	-7,09	571	1978	-8,28	0,28	1,534E+09	1965	-8,11	-6,85	1965	-8,15	-6,97	1585	-8,17	-7,00
600	1977	-7,72	0,16	1,71E+09	1964	-7,91	-6,81	586	1977	-7,71	0,23	1,524E+09	1964	-8,14	-6,89	1964	-8,03	-6,85	1572	-7,65	-6,48
615	1976	-7,58	0,19	1,72E+09	1963	-8,17	-7,07	601	1977	-8,11	0,24	1,505E+09	1963	-8,15	-6,89	1963	-8,16	-6,98	1559	-7,81	-6,60
630	1975	-7,42	0,16	1,71E+09	1962	-	-	616	1976	-7,83	0,21	1,524E+09	1962	-8,42	-7,16	1962	-8,42	-7,16	1546	-7,84	-6,67
645	1975	-10,55	0,12	1,76E+09	1961	-7,46	-6,37	631	1975	-7,83	0,25	1,530E+09	1961	-8,17	-6,92	1961	-7,82	-6,64	1533	-7,91	-6,73
660	1974	-9,21	0,13	1,64E+09	1960	-	-	646	1974	-8,49	0,28	1,530E+09	1960	-8,01	-6,75	1960	-8,01	-6,75	1520	-8,60	-7,43
675	1973	-9,02	0,12	1,61E+09	1959	-8,14	-7,05	661	1974	-8,29	0,25	1,534E+09	1959	-8,11	-6,85	1959	-8,13	-6,95	1508	-8,62	-7,44

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
690	1972	-8,11	0,16	1,61E+09	1958	-8,18	-7,08	676	1973	-8,03	0,24	1,534E+09	1958	-7,68	-6,42	1958	-7,93	-6,75	1495	-8,67	-7,50
705	1972	-8,63	0,11	1,64E+09	1957	-8,07	-6,97	691	1972	-8,05	0,20	1,528E+09	1957	-7,54	-6,29	1957	-7,80	-6,63	1482	-8,74	-7,58
720	1971	-8,00	0,15	1,62E+09	1956	-7,94	-6,85	706	1972	-8,05	0,33	1,528E+09	1956	-7,77	-6,52	1956	-7,86	-6,68	1469	-8,50	-7,34
735	1970	-8,49	0,12	1,61E+09	1955	-7,28	-6,19	721	1971	-7,35	0,23	1,531E+09	1955	-7,97	-6,71	1955	-7,63	-6,45	1456	-8,20	-7,03
750	1970	-7,81	0,20	1,61E+09	1954	-7,81	-6,71	736	1970	-8,34	0,24	1,538E+09	1954	-8,06	-6,80	1954	-7,93	-6,76	1443	-8,57	-7,40
765	1969	-8,10	0,13	1,62E+09	1953	-7,74	-6,65	751	1970	-8,70	0,22	1,539E+09	1953	-7,65	-6,39	1953	-7,69	-6,52	1431	-8,76	-7,58
780	1968	-8,27	0,10	1,62E+09	1952	-7,70	-6,60	766	1969	-8,59	0,20	1,539E+09	1952	-7,86	-6,60	1952	-7,78	-6,60	1418	-8,65	-7,48
795	1968	-8,39	0,15	1,63E+09	1951	-7,67	-6,57	781	1968	-8,70	0,22	1,543E+09	1951	-7,76	-6,50	1951	-7,71	-6,54	1405	-8,80	-7,62
810	1967	-8,47	0,16	1,62E+09	1950	-7,80	-6,70	796	1968	-8,40	0,20	1,532E+09	1950	-7,62	-6,37	1950	-7,71	-6,53	1392	-8,72	-7,54
825	1966	-8,13	0,13	1,61E+09	1949	-7,56	-6,47	811	1967	-8,59	0,27	1,540E+09	1949	-7,78	-6,52	1949	-7,67	-6,50	1379	-8,81	-7,63
840	1966	-8,48	0,15	1,64E+09	1948	-7,66	-6,56	826	1966	-8,29	0,24	1,543E+09	1948	-7,43	-6,17	1948	-7,54	-6,37	1367	-8,69	-7,51
855	1965	-8,18	0,13	1,62E+09	1947	-7,66	-6,56	841	1966	-7,97	0,25	1,546E+09	1947	-7,55	-6,29	1947	-7,60	-6,43	1354	-8,23	-7,05
870	1964	-7,79	0,11	1,62E+09	1946	-7,69	-6,60	856	1965	-8,11	0,25	1,537E+09	1946	-7,66	-6,40	1946	-7,68	-6,50	1341	-8,06	-6,89
885	1964	-8,03	0,12	1,61E+09	1945	-7,61	-6,51	871	1964	-8,14	0,19	1,546E+09	1945	-7,92	-6,66	1945	-7,76	-6,59	1328	-8,23	-7,05
900	1963	-8,17	0,12	1,62E+09	1944	-7,16	-6,07	886	1963	-8,12	0,20	1,553E+09	1944	-7,90	-6,64	1944	-7,53	-6,35	1315	-8,50	-7,33
915	1961	-7,46	0,13	1,64E+09	1943	-7,20	-6,10	901	1963	-8,18	0,27	1,568E+09	1943	-7,73	-6,47	1943	-7,46	-6,29	1302	-8,07	-6,89
930	1959	-8,14	0,24	1,79E+09	1942	-7,57	-6,47	908	1962	-8,42	0,17	1,582E+09	1942	-7,87	-6,61	1942	-7,72	-6,54	1290	-8,33	-7,14
937	1958	-8,18	0,16	1,79E+09	1941	-7,15	-6,05	915	1961	-8,17	0,24	1,573E+09	1941	-7,76	-6,50	1941	-7,45	-6,28	1277	-8,51	-7,33
944	1957	-8,07	0,19	1,79E+09	1940	-6,58	-5,48	922	1960	-8,01	0,21	1,571E+09	1940	-7,95	-6,70	1940	-7,27	-6,09	1264	-8,75	-7,56
951	1956	-7,94	0,17	1,78E+09	1939	-7,29	-6,20	929	1959	-8,11	0,20	1,574E+09	1939	-7,36	-6,10	1939	-7,33	-6,15	1251	-8,68	-7,50
958	1955	-7,28	0,13	1,78E+09	1938	-7,59	-6,49	936	1958	-7,68	0,32	1,570E+09	1938	-7,28	-6,02	1938	-7,43	-6,26	1238	-8,49	-7,32
965	1954	-7,81	0,16	1,78E+09	1937	-7,59	-6,50	943	1957	-7,54	0,26	1,573E+09	1937	-7,52	-6,27	1937	-7,56	-6,38	1225	-8,29	-7,13
972	1953	-7,74	0,20	1,78E+09	1936	-7,54	-6,44	950	1956	-7,77	0,23	1,582E+09	1936	-7,43	-6,17	1936	-7,48	-6,31	1213	-8,33	-7,15
979	1952	-7,70	0,15	1,78E+09	1935	-7,76	-6,67	957	1955	-7,97	0,26	1,580E+09	1935	-7,42	-6,16	1935	-7,59	-6,42	1200	-8,57	-7,39
986	1951	-7,67	0,18	1,79E+09	1934	-7,51	-6,42	964	1954	-8,06	0,25	1,580E+09	1934	-7,53	-6,27	1934	-7,52	-6,34	1187	-8,15	-6,98
993	1950	-7,80	0,15	1,78E+09	1933	-7,75	-6,65	971	1953	-7,65	0,25	1,584E+09	1933	-7,38	-6,12	1933	-7,56	-6,39	1174	-8,35	-7,18
1000	1949	-7,56	0,16	1,78E+09	1932	-8,12	-7,02	978	1952	-7,86	0,22	1,580E+09	1932	-7,21	-5,96	1932	-7,67	-6,49	1161	-8,20	-7,02
1007	1948	-7,66	0,20	1,78E+09	1931	-7,64	-6,54	985	1951	-7,76	0,28	1,586E+09	1931	-7,60	-6,34	1931	-7,62	-6,44	1148	-8,73	-7,57
1014	1947	-7,66	0,18	1,78E+09	1930	-7,76	-6,67	992	1950	-7,62	0,25	1,580E+09	1930	-7,79	-6,53	1930	-7,77	-6,60	1136	-8,53	-7,36
1021	1946	-7,69	0,15	1,79E+09	1929	-7,79	-6,69	999	1949	-7,78	0,29	1,581E+09	1929	-7,70	-6,44	1929	-7,74	-6,57	1123	-8,44	-7,26
1028	1945	-7,61	0,19	1,79E+09	1928	-7,48	-6,39	1006	1948	-7,43	0,24	1,580E+09	1928	-7,61	-6,35	1928	-7,55	-6,37	1110	-8,48	-7,31
1035	1944	-7,16	0,15	1,78E+09	1927	-7,25	-6,16	1013	1947	-7,55	0,27	1,586E+09	1927	-8,13	-6,87	1927	-7,69	-6,51	1097	-8,45	-7,28
1042	1943	-7,20	0,17	1,77E+09	1926	-7,64	-6,55	1020	1946	-7,66	0,21	1,582E+09	1926	-7,90	-6,65	1926	-7,77	-6,60	1084	-8,47	-7,29
1049	1942	-7,57	0,15	1,79E+09	1925	-7,68	-6,59	1027	1945	-7,92	0,22	1,583E+09	1925	-7,96	-6,70	1925	-7,82	-6,64	1071	-8,49	-7,32
1056	1941	-7,15	0,20	1,78E+09	1924	-7,42	-6,33	1034	1944	-7,90	0,25	1,592E+09	1924	-7,72	-6,47	1924	-7,57	-6,40	1059	-8,70	-7,53
1063	1940	-6,58	0,16	1,78E+09	1923	-7,76	-6,66	1041	1943	-7,73	0,24	1,583E+09	1923	-7,43	-6,17	1923	-7,59	-6,42	1046	-8,43	-7,25
1070	1939	-7,29	0,18	1,78E+09	1922	-7,56	-6,46	1048	1942	-7,87	0,26	1,589E+09	1922	-8,10	-6,85	1922	-7,83	-6,65	1033	-8,37	-7,20
1077	1938	-7,59	0,14	1,78E+09	1921	-7,63	-6,54	1055	1941	-7,76	0,24	1,582E+09	1921	-8,06	-6,80	1921	-7,84	-6,67	1020	-8,63	-7,45
1084	1937	-7,59	0,18	1,79E+09	1920	-7,57	-6,47	1062	1940	-7,95	0,26	1,589E+09	1920	-7,53	-6,27	1920	-7,55	-6,37	1008	-8,74	-7,57
1091	1936	-7,54	0,20	1,78E+09	1919	-7,25	-6,16	1069	1939	-7,36	0,23	1,582E+09	1919	-7,42	-6,16	1919	-7,34	-6,16			
1098	1935	-7,76	0,15	1,79E+09	1918	-7,61	-6,52	1076	1938	-7,28	0,27	1,600E+09	1918	-7,37	-6,11	1918	-7,49	-6,31			
1105	1934	-7,51	0,19	1,78E+09	1917	-7,67	-6,58	1083	1937	-7,52	0,18	1,590E+09	1917	-7,43	-6,17	1917	-7,55	-6,38			
1112	1933	-7,75	0,16	1,80E+09	1916	-7,58	-6,49	1090	1936	-7,43	0,23	1,591E+09	1916	-7,78	-6,52	1916	-7,68	-6,51			
1119	1932	-8,12	0,13	1,79E+09	1915	-7,36	-6,26	1097	1935	-7,42	0,20	1,585E+09	1915	-7,90	-6,64	1915	-7,63	-6,45			
1126	1931	-7,64	0,15	1,78E+09	1914	-7,79	-6,69	1104	1934	-7,53	0,24	1,594E+09	1914	-7,66	-6,40	1914	-7,73	-6,55			
1133	1930	-7,76	0,14	1,79E+09	1913	-7,84	-6,75	1111	1933	-7,38	0,24	1,592E+09	1913	-7,84	-6,59	1913	-7,84	-6,67			
1140	1929	-7,79	0,16	1,78E+09	1912	-7,85	-6,75	1118	1932	-7,21	0,24	1,591E+09	1912	-8,05	-6,79	1912	-7,95	-6,77			
1147	1928	-7,48	0,13	1,78E+09	1911	-7,58	-6,49	1125	1931	-7,60	0,20	1,588E+09	1911	-8,05	-6,80	1911	-7,82	-6,64			
1154	1927	-7,25	0,19	1,78E+09	1910	-7,72	-6,63	1133	1930	-7,79	0,22	1,603E+09	1910	-7,95	-6,69	1910	-7,83	-6,66			
1161	1926	-7,64	0,19	1,78E+09	1909	-7,69	-6,59	1140	1929	-7,70	0,28	1,619E+09	1909	-7,79	-6,54	1909	-7,74	-6,56			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
1168	1925	-7,68	0,16	1,78E+09	1908	-7,24	-6,14	1147	1928	-7,61	0,27	1,636E+09	1908	-8,03	-6,77	1908	-7,63	-6,46			
1175	1924	-7,42	0,17	1,78E+09	1907	-7,58	-6,48	1153	1927	-8,13	0,21	1,612E+09	1907	-7,74	-6,49	1907	-7,66	-6,48			
1182	1923	-7,76	0,15	1,78E+09	1906	-7,95	-6,86	1160	1926	-7,90	0,24	1,620E+09	1906	-8,03	-6,77	1906	-7,99	-6,81			
1189	1922	-7,56	0,15	1,78E+09	1905	-7,92	-6,83	1167	1925	-7,96	0,23	1,605E+09	1905	-7,98	-6,73	1905	-7,95	-6,78			
1196	1921	-7,63	0,15	1,79E+09	1904	-7,69	-6,59	1174	1924	-7,72	0,29	1,612E+09	1904	-8,73	-7,47	1904	-8,21	-7,03			
1203	1920	-7,57	0,17	1,78E+09	1903	-7,98	-6,89	1181	1923	-7,43	0,18	1,574E+09	1903	-8,02	-6,76	1903	-8,00	-6,83			
1210	1919	-7,25	0,22	1,77E+09	1902	-7,82	-6,72	1188	1922	-8,10	0,23	1,603E+09	1902	-8,14	-6,89	1902	-7,98	-6,80			
1217	1918	-7,61	0,15	1,79E+09	1901	-7,72	-6,62	1195	1921	-8,06	0,20	1,595E+09	1901	-8,30	-7,04	1901	-8,01	-6,83			
1224	1917	-7,67	0,15	1,78E+09	1900	-7,83	-6,74	1202	1920	-7,53	0,23	1,594E+09	1900	-8,34	-7,08	1900	-8,09	-6,91			
1231	1916	-7,58	0,18	1,78E+09	1899	-8,00	-6,90	1209	1919	-7,42	0,26	1,588E+09	1899	-7,58	-6,32	1899	-7,79	-6,61			
1238	1915	-7,36	0,16	1,77E+09	1898	-7,73	-6,64	1216	1918	-7,37	0,26	1,599E+09	1898	-7,64	-6,38	1898	-7,69	-6,51			
1245	1914	-7,79	0,15	1,78E+09	1897	-7,90	-6,81	1223	1917	-7,43	0,28	1,593E+09	1897	-7,36	-6,11	1897	-7,63	-6,46			
1252	1913	-7,84	0,12	1,78E+09	1896	-7,86	-6,76	1230	1916	-7,78	0,30	1,604E+09	1896	-8,00	-6,74	1896	-7,93	-6,75			
1259	1912	-7,85	0,14	1,77E+09	1895	-7,78	-6,69	1237	1915	-7,90	0,25	1,601E+09	1895	-8,06	-6,80	1895	-7,92	-6,74			
1266	1911	-7,58	0,17	1,78E+09	1894	-7,76	-6,66	1244	1914	-7,66	0,27	1,604E+09	1894	-7,92	-6,66	1894	-7,84	-6,66			
1273	1910	-7,72	0,17	1,77E+09	1893	-7,91	-6,81	1251	1913	-7,84	0,30	1,609E+09	1893	-7,51	-6,25	1893	-7,71	-6,53			
1280	1909	-7,69	0,21	1,78E+09	1892	-7,78	-6,68	1258	1912	-8,05	0,24	1,613E+09	1892	-7,74	-6,48	1892	-7,76	-6,58			
1287	1908	-7,24	0,14	1,77E+09	1891	-7,75	-6,65	1266	1911	-8,05	0,24	1,603E+09	1891	-7,52	-6,26	1891	-7,63	-6,46			
1294	1907	-7,58	0,15	1,78E+09	1890	-7,94	-6,85	1273	1910	-7,95	0,25	1,607E+09	1890	-7,51	-6,25	1890	-7,73	-6,55			
1301	1906	-7,95	0,16	1,78E+09	1889	-7,73	-6,64	1280	1909	-7,79	0,24	1,606E+09	1889	-7,52	-6,27	1889	-7,63	-6,45			
1308	1905	-7,92	0,18	1,78E+09	1888	-7,25	-6,15	1287	1908	-8,03	0,25	1,619E+09	1888	-7,65	-6,40	1888	-7,45	-6,27			
1315	1904	-7,69	0,15	1,77E+09	1887	-7,43	-6,34	1294	1907	-7,74	0,24	1,604E+09	1887	-8,03	-6,78	1887	-7,73	-6,56			
1322	1903	-7,98	0,15	1,77E+09	1886	-7,74	-6,65	1301	1906	-8,03	0,17	1,605E+09	1886	-7,87	-6,61	1886	-7,81	-6,63			
1329	1902	-7,82	0,15	1,77E+09	1885	-7,95	-6,86	1308	1905	-7,98	0,21	1,606E+09	1885	-7,96	-6,70	1885	-7,96	-6,78			
1336	1901	-7,72	0,14	1,77E+09	1884	-7,45	-6,36	1315	1904	-8,73	0,23	1,619E+09	1884	-7,88	-6,63	1884	-7,67	-6,49			
1343	1900	-7,83	0,17	1,77E+09	1883	-7,89	-6,80	1322	1903	-8,02	0,27	1,611E+09	1883	-7,86	-6,60	1883	-7,88	-6,70			
1350	1899	-8,00	0,12	1,76E+09	1882	-7,93	-6,83	1329	1902	-8,14	0,27	1,604E+09	1882	-7,97	-6,72	1882	-7,95	-6,78			
1357	1898	-7,73	0,15	1,76E+09	1881	-7,91	-6,82	1336	1901	-8,30	0,25	1,608E+09	1881	-7,88	-6,62	1881	-7,90	-6,72			
1364	1897	-7,90	0,12	1,77E+09	1880	-8,07	-6,98	1343	1900	-8,34	0,25	1,602E+09	1880	-8,29	-7,03	1880	-8,18	-7,00			
1371	1896	-7,86	0,16	1,78E+09	1879	-7,73	-6,63	1350	1899	-7,58	0,20	1,602E+09	1879	-8,48	-7,22	1879	-8,10	-6,93			
1378	1895	-7,78	0,20	1,78E+09	1878	-7,65	-6,56	1357	1898	-7,64	0,30	1,602E+09	1878	-8,42	-7,16	1878	-8,04	-6,86			
1385	1894	-7,76	0,17	1,78E+09	1877	-7,77	-6,68	1364	1897	-7,36	0,23	1,606E+09	1877	-8,31	-7,05	1877	-8,04	-6,86			
1392	1893	-7,91	0,18	1,77E+09	1876	-7,75	-6,66	1371	1896	-8,00	0,24	1,600E+09	1876	-8,46	-7,20	1876	-8,11	-6,93			
1399	1892	-7,78	0,19	1,76E+09	1875	-7,90	-6,81	1378	1895	-8,06	0,27	1,605E+09	1875	-8,29	-7,04	1875	-8,10	-6,92			
1406	1891	-7,75	0,19	1,76E+09	1874	-7,73	-6,63	1385	1894	-7,92	0,24	1,616E+09	1874	-8,78	-7,52	1874	-8,25	-7,08			
1413	1890	-7,94	0,15	1,77E+09	1873	-8,16	-7,06	1392	1893	-7,51	0,24	1,618E+09	1873	-9,02	-7,76	1873	-8,59	-7,41			
1420	1889	-7,73	0,15	1,77E+09	1872	-8,33	-7,23	1399	1892	-7,74	0,20	1,607E+09	1872	-8,67	-7,41	1872	-8,50	-7,32			
1427	1888	-7,25	0,20	1,77E+09	1871	-8,08	-6,99	1406	1891	-7,52	0,35	1,529E+09	1871	-9,12	-7,86	1871	-8,60	-7,42			
1434	1887	-7,43	0,19	1,76E+09	1870	-8,29	-7,20	1413	1890	-7,51	0,23	1,506E+09	1870	-8,70	-7,45	1870	-8,50	-7,32			
1441	1886	-7,74	0,17	1,77E+09	1869	-8,36	-7,27	1420	1889	-7,52	0,27	1,513E+09	1869	-	-	1869	-8,36	-7,27			
1448	1885	-7,95	0,16	1,77E+09	1868	-8,27	-7,17	1427	1888	-7,65	0,25	1,497E+09	1868	-8,79	-7,54	1868	-8,53	-7,36			
1455	1884	-7,45	0,18	1,77E+09	1867	-8,64	-7,54	1434	1887	-8,03	0,27	1,498E+09	1867	-8,71	-7,46	1867	-8,68	-7,50			
1462	1883	-7,89	0,15	1,76E+09	1866	-8,63	-7,54	1441	1886	-7,87	0,23	1,510E+09	1866	-8,79	-7,53	1866	-8,71	-7,53			
1469	1882	-7,93	0,14	1,77E+09	1865	-8,38	-7,29	1448	1885	-7,96	0,22	1,503E+09	1865	-8,49	-7,23	1865	-8,44	-7,26			
1476	1881	-7,91	0,15	1,77E+09	1864	-8,44	-7,35	1455	1884	-7,88	0,27	1,503E+09	1864	-8,75	-7,49	1864	-8,59	-7,42			
1483	1880	-8,07	0,14	1,78E+09	1863	-8,44	-7,34	1462	1883	-7,86	0,25	1,497E+09	1863	-8,52	-7,27	1863	-8,48	-7,31			
1490	1879	-7,73	0,15	1,78E+09	1862	-8,38	-7,28	1469	1882	-7,97	0,27	1,504E+09	1862	-8,53	-7,27	1862	-8,45	-7,28			
1497	1878	-7,65	0,18	1,77E+09	1861	-8,37	-7,28	1476	1881	-7,88	0,30	1,504E+09	1861	-8,64	-7,39	1861	-8,51	-7,33			
1504	1877	-7,77	0,19	1,76E+09	1860	-8,15	-7,06	1483	1880	-8,29	0,20	1,516E+09	1860	-8,58	-7,33	1860	-8,37	-7,19			
1511	1876	-7,75	0,14	1,77E+09	1859	-8,23	-7,14	1490	1879	-8,48	0,32	1,508E+09	1859	-8,72	-7,46	1859	-8,48	-7,30			

Anhang

ML O1					ML O2					Mittelwert			Mittelwert								
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
1518	1875	-7,90	0,18	1,77E+09	1858	-8,58	-7,49	1497	1878	-8,42	0,27	1,514E+09	1858	-8,62	-7,36	1858	-8,60	-7,42			
1525	1874	-7,73	0,19	1,77E+09	1857	-8,29	-7,20	1504	1877	-8,31	0,29	1,509E+09	1857	-8,85	-7,59	1857	-8,57	-7,39			
1532	1873	-8,16	0,16	1,78E+09	1856	-8,12	-7,03	1511	1876	-8,46	0,29	1,509E+09	1856	-8,83	-7,57	1856	-8,48	-7,30			
1539	1872	-8,33	0,15	1,78E+09	1855	-8,59	-7,49	1518	1875	-8,29	0,25	1,507E+09	1855	-8,34	-7,09	1855	-8,47	-7,29			
1546	1871	-8,08	0,18	1,77E+09	1854	-8,40	-7,30	1525	1874	-8,78	0,28	1,498E+09	1854	-8,80	-7,54	1854	-8,60	-7,42			
1553	1870	-8,29	0,15	1,77E+09	1853	-8,25	-7,16	1532	1873	-9,02	0,15	1,501E+09	1853	-8,53	-7,27	1853	-8,39	-7,21			
1560	1869	-8,36	0,11	1,77E+09	1852	-8,40	-7,31	1539	1872	-8,67	0,26	1,500E+09	1852	-8,51	-7,25	1852	-8,46	-7,28			
1567	1868	-8,27	0,17	1,77E+09	1851	-8,22	-7,13	1546	1871	-9,12	0,25	1,497E+09	1851	-8,50	-7,25	1851	-8,36	-7,19			
1574	1867	-8,64	0,20	1,77E+09	1850	-7,99	-6,90	1553	1870	-8,70	0,32	1,499E+09	1850	-8,29	-7,03	1850	-8,14	-6,97			
1581	1866	-8,63	0,17	1,75E+09	1849	-8,40	-7,31	1567	1868	-8,79	0,24	1,494E+09	1849	-8,17	-6,92	1849	-8,29	-7,11			
1588	1865	-8,38	0,14	1,76E+09	1848	-8,62	-7,53	1574	1867	-8,71	0,25	1,526E+09	1848	-8,29	-7,04	1848	-8,46	-7,28			
1595	1864	-8,44	0,16	1,76E+09	1847	-8,29	-7,19	1581	1866	-8,79	0,23	1,518E+09	1847	-8,22	-6,96	1847	-8,25	-7,08			
1602	1863	-8,44	0,15	1,77E+09	1846	-8,41	-7,32	1588	1865	-8,49	0,19	1,514E+09	1846	-8,27	-7,01	1846	-8,34	-7,16			
1609	1862	-8,38	0,16	1,77E+09	1845	-8,58	-7,48	1595	1864	-8,75	0,24	1,510E+09	1845	-8,24	-6,98	1845	-8,41	-7,23			
1616	1861	-8,37	0,18	1,78E+09	1844	-8,17	-7,07	1602	1863	-8,52	0,26	1,519E+09	1844	-8,50	-7,25	1844	-8,34	-7,16			
1623	1860	-8,15	0,14	1,77E+09	1843	-8,25	-7,15	1609	1862	-8,53	0,24	1,510E+09	1843	-8,24	-6,98	1843	-8,24	-7,07			
1630	1859	-8,23	0,19	1,77E+09	1842	-8,45	-7,35	1616	1861	-8,64	0,27	1,516E+09	1842	-	-	1842	-8,45	-7,35			
1637	1858	-8,58	0,18	1,78E+09	1841	-8,20	-7,11	1623	1860	-8,58	0,20	1,519E+09	1841	-	-	1841	-8,20	-7,11			
1644	1857	-8,29	0,15	1,76E+09	1840	-8,30	-7,20	1630	1859	-8,72	0,23	1,515E+09	1840	-	-	1840	-8,30	-7,20			
1651	1856	-8,12	0,11	1,77E+09	1839	-8,24	-7,14	1637	1858	-8,62	0,25	1,517E+09	1839	-	-	1839	-8,24	-7,14			
1658	1855	-8,59	0,16	1,77E+09	1838	-8,58	-7,49	1644	1857	-8,85	0,22	1,516E+09	1838	-	-	1838	-8,58	-7,49			
1665	1854	-8,40	0,14	1,76E+09	1837	-8,65	-7,55	1651	1856	-8,83	0,27	1,519E+09	1837	-	-	1837	-8,65	-7,55			
1672	1853	-8,25	0,20	1,78E+09	1836	-8,25	-7,16	1658	1855	-8,34	0,26	1,520E+09	1836	-	-	1836	-8,25	-7,16			
1679	1852	-8,40	0,18	1,78E+09	1835	-8,54	-7,44	1665	1854	-8,80	0,24	1,530E+09	1835	-8,16	-6,90	1835	-8,35	-7,17			
1686	1851	-8,22	0,16	1,77E+09	1834	-8,44	-7,34	1672	1853	-8,53	0,26	1,512E+09	1834	-8,32	-7,06	1834	-8,38	-7,20			
1693	1850	-7,99	0,22	1,77E+09	1833	-8,52	-7,42	1679	1852	-8,51	0,26	1,516E+09	1833	-8,08	-6,82	1833	-8,30	-7,12			
1700	1849	-8,40	0,17	1,77E+09	1832	-8,52	-7,43	1686	1851	-8,50	0,20	1,516E+09	1832	-8,23	-6,97	1832	-8,38	-7,20			
1707	1848	-8,62	0,19	1,77E+09	1831	-8,48	-7,39	1693	1850	-8,29	0,23	1,510E+09	1831	-8,42	-7,16	1831	-8,45	-7,27			
1714	1847	-8,29	0,20	1,75E+09	1830	-8,71	-7,61	1700	1849	-8,17	0,26	1,508E+09	1830	-8,32	-7,06	1830	-8,51	-7,34			
1721	1846	-8,41	0,23	1,76E+09	1829	-8,40	-7,30	1707	1848	-8,29	0,32	1,514E+09	1829	-8,29	-7,03	1829	-8,34	-7,17			
1728	1845	-8,58	0,13	1,77E+09	1828	-9,43	-8,33	1714	1847	-8,22	0,25	1,513E+09	1828	-8,33	-7,07	1828	-8,88	-7,70			
1735	1844	-8,17	0,18	1,76E+09	1827	-8,69	-7,59	1721	1846	-8,27	0,23	1,513E+09	1827	-7,97	-6,71	1827	-8,33	-7,15			
1742	1843	-8,25	0,25	1,76E+09	1826	-8,61	-7,51	1728	1845	-8,24	0,19	1,521E+09	1826	-8,06	-6,80	1826	-8,33	-7,16			
1749	1842	-8,45	0,19	1,76E+09	1825	-8,37	-7,28	1735	1844	-8,50	0,24	1,523E+09	1825	-8,13	-6,87	1825	-8,25	-7,08			
1756	1841	-8,20	0,18	1,75E+09	1824	-8,63	-7,54	1742	1843	-8,24	0,25	1,514E+09	1824	-8,13	-6,87	1824	-8,38	-7,21			
1763	1840	-8,30	0,13	1,76E+09	1823	-8,52	-7,42	1798	1835	-8,16	0,22	1,522E+09	1823	-8,55	-7,30	1823	-8,54	-7,36			
1770	1839	-8,24	0,18	1,77E+09	1822	-8,71	-7,62	1805	1834	-8,32	0,27	1,516E+09	1822	-8,14	-6,88	1822	-8,42	-7,25			
1777	1838	-8,58	0,16	1,77E+09	1821	-8,73	-7,64	1812	1833	-8,08	0,18	1,518E+09	1821	-	-	1821	-8,73	-7,64			
1784	1837	-8,65	0,18	1,77E+09	1820	-8,44	-7,34	1819	1832	-8,23	0,23	1,515E+09	1820	-8,44	-7,18	1820	-8,44	-7,26			
1791	1836	-8,25	0,16	1,77E+09	1819	-8,32	-7,23	1826	1831	-8,42	0,22	1,520E+09	1819	-8,48	-7,22	1819	-8,40	-7,22			
1798	1835	-8,54	0,15	1,78E+09	1818	-8,44	-7,34	1833	1830	-8,32	0,21	1,521E+09	1818	-8,45	-7,20	1818	-8,45	-7,27			
1805	1834	-8,44	0,23	1,77E+09	1817	-8,38	-7,29	1840	1829	-8,29	0,24	1,530E+09	1817	-8,48	-7,23	1817	-8,43	-7,26			
1812	1833	-8,52	0,19	1,76E+09	1816	-8,47	-7,38	1847	1828	-8,33	0,28	1,531E+09	1816	-8,35	-7,09	1816	-8,41	-7,23			
1819	1832	-8,52	0,20	1,77E+09	1815	-8,42	-7,32	1854	1827	-7,97	0,17	1,528E+09	1815	-8,50	-7,25	1815	-8,46	-7,28			
1826	1831	-8,48	0,19	1,76E+09	1814	-8,85	-7,75	1861	1826	-8,06	0,27	1,527E+09	1814	-8,43	-7,17	1814	-8,64	-7,46			
1833	1830	-8,71	0,15	1,75E+09	1813	-8,76	-7,66	1869	1825	-8,13	0,24	1,537E+09	1813	-8,29	-7,03	1813	-8,52	-7,35			
1840	1829	-8,40	0,17	1,77E+09	1812	-8,37	-7,27	1876	1824	-8,13	0,32	1,537E+09	1812	-8,30	-7,04	1812	-8,33	-7,16			
1847	1828	-9,43	0,12	1,78E+09	1811	-8,49	-7,40	1883	1823	-8,55	0,25	1,535E+09	1811	-8,46	-7,20	1811	-8,48	-7,30			
1854	1827	-8,69	0,24	1,77E+09	1810	-7,36	-6,26	1890	1822	-8,14	0,26	1,533E+09	1810	-8,66	-7,41	1810	-8,01	-6,83			
1861	1826	-8,61	0,16	1,77E+09	1809	-8,12	-7,03	1904	1820	-8,44	0,24	1,524E+09	1809	-8,16	-6,90	1809	-8,14	-6,96			

Anhang

ML O1					ML O2					Mittelwert			Mittelwert								
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
1868	1825	-8,37	0,13	1,76E+09	1808	-7,89	-6,79	1911	1819	-8,48	0,19	1,536E+09	1808	-7,80	-6,54	1808	-7,84	-6,67			
1875	1824	-8,63	0,17	1,76E+09	1807	-7,97	-6,87	1918	1818	-8,45	0,27	1,545E+09	1807	-8,48	-7,22	1807	-8,23	-7,05			
1882	1823	-8,52	0,16	1,77E+09	1806	-7,96	-6,86	1924	1817	-8,48	0,27	1,545E+09	1806	-8,46	-7,20	1806	-8,21	-7,03			
1889	1822	-8,71	0,16	1,77E+09	1805	-8,17	-7,08	1931	1816	-8,35	0,21	1,545E+09	1805	-8,49	-7,23	1805	-8,33	-7,16			
1896	1821	-8,73	0,13	1,77E+09	1804	-8,40	-7,31	1938	1815	-8,50	0,27	1,557E+09	1804	-8,49	-7,23	1804	-8,44	-7,27			
1903	1820	-8,44	0,17	1,77E+09	1803	-8,41	-7,32	1945	1814	-8,43	0,25	1,555E+09	1803	-8,62	-7,37	1803	-8,52	-7,34			
1910	1819	-8,32	0,16	1,77E+09	1802	-8,89	-7,79	1952	1813	-8,29	0,31	1,553E+09	1802	-8,43	-7,17	1802	-8,66	-7,48			
1917	1818	-8,44	0,16	1,77E+09	1801	-8,28	-7,18	1959	1812	-8,30	0,27	1,553E+09	1801	-8,47	-7,21	1801	-8,37	-7,20			
1924	1817	-8,38	0,23	1,76E+09	1800	-8,03	-6,93	1966	1811	-8,46	0,24	1,550E+09	1800	-8,34	-7,09	1800	-8,19	-7,01			
1931	1816	-8,47	0,17	1,76E+09	1799	-8,16	-7,06	1973	1810	-8,66	0,24	1,544E+09	1799	-8,72	-7,46	1799	-8,44	-7,26			
1938	1815	-8,42	0,11	1,77E+09	1798	-	-	1979	1809	-8,16	0,25	1,544E+09	1798	-8,31	-7,05	1798	-8,31	-7,05			
1945	1814	-8,85	0,15	1,77E+09	1797	-8,44	-7,35	1986	1808	-7,80	0,25	1,547E+09	1797	-8,62	-7,36	1797	-8,53	-7,36			
1952	1813	-8,76	0,16	1,77E+09	1796	-8,01	-6,92	1994	1807	-8,48	0,27	1,550E+09	1796	-8,67	-7,42	1796	-8,34	-7,17			
1959	1812	-8,37	0,14	1,77E+09	1795	-7,58	-6,49	2001	1806	-8,46	0,20	1,549E+09	1795	-8,78	-7,52	1795	-8,18	-7,01			
1966	1811	-8,49	0,20	1,77E+09	1794	-8,05	-6,95	2008	1805	-8,49	0,27	1,553E+09	1794	-9,34	-8,08	1794	-8,69	-7,52			
1973	1810	-7,36	0,13	1,75E+09	1793	-8,21	-7,12	2015	1804	-8,49	0,26	1,543E+09	1793	-9,02	-7,76	1793	-8,62	-7,44			
1980	1809	-8,12	0,10	1,76E+09	1792	-8,23	-7,14	2022	1803	-8,62	0,26	1,562E+09	1792	-8,37	-7,11	1792	-8,30	-7,13			
1987	1808	-7,89	0,12	1,76E+09	1791	-8,25	-7,15	2029	1802	-8,43	0,32	1,563E+09	1791	-8,27	-7,02	1791	-8,26	-7,08			
1994	1807	-7,97	0,17	1,76E+09	1790	-8,33	-7,23	2036	1801	-8,47	0,29	1,552E+09	1790	-8,51	-7,25	1790	-8,42	-7,24			
2001	1806	-7,96	0,18	1,75E+09	1789	-8,55	-7,46	2043	1800	-8,34	0,21	1,552E+09	1789	-8,13	-6,87	1789	-8,34	-7,17			
2008	1805	-8,17	0,18	1,76E+09	1788	-8,08	-6,98	2050	1799	-8,72	0,26	1,548E+09	1788	-8,17	-6,92	1788	-8,13	-6,95			
2015	1804	-8,40	0,16	1,76E+09	1787	-8,31	-7,21	2057	1798	-8,31	0,27	1,552E+09	1787	-8,55	-7,29	1787	-8,43	-7,25			
2022	1803	-8,41	0,19	1,75E+09	1786	-8,25	-7,15	2064	1797	-8,62	0,20	1,569E+09	1786	-8,35	-7,10	1786	-8,30	-7,13			
2029	1802	-8,98	0,16	1,78E+09	1785	-8,18	-7,09	2071	1796	-8,67	0,25	1,567E+09	1785	-8,69	-7,43	1785	-8,44	-7,26			
2036	1802	-8,79	0,21	1,75E+09	1784	-7,85	-6,75	2078	1795	-8,78	0,25	1,544E+09	1784	-8,53	-7,27	1784	-8,19	-7,01			
2043	1801	-8,28	0,16	1,74E+09	1783	-8,21	-7,11	2085	1794	-9,34	0,19	1,542E+09	1783	-8,44	-7,19	1783	-8,33	-7,15			
2050	1800	-8,03	0,20	1,72E+09	1782	-8,11	-7,01	2092	1793	-9,02	0,22	1,553E+09	1782	-8,13	-6,88	1782	-8,12	-6,95			
2057	1799	-8,16	0,23	1,73E+09	1781	-8,34	-7,25	2099	1792	-8,37	0,28	1,571E+09	1781	-8,24	-6,98	1781	-8,29	-7,11			
2064	1798	-10,80	0,19	1,76E+09	1780	-8,04	-6,94	2106	1791	-8,27	0,19	1,563E+09	1780	-8,16	-6,90	1780	-8,10	-6,92			
2071	1797	-8,44	0,25	1,77E+09	1779	-8,12	-7,03	2113	1790	-8,51	0,24	1,572E+09	1779	-7,95	-6,70	1779	-8,04	-6,86			
2078	1796	-8,01	0,22	1,77E+09	1778	-8,02	-6,92	2120	1789	-8,13	0,19	1,571E+09	1778	-8,07	-6,82	1778	-8,05	-6,87			
2085	1795	-7,58	0,19	1,79E+09	1777	-8,16	-7,07	2127	1788	-8,17	0,22	1,574E+09	1777	-8,28	-7,02	1777	-8,22	-7,04			
2092	1794	-8,05	0,24	1,78E+09	1776	-8,10	-7,01	2134	1787	-8,55	0,26	1,585E+09	1776	-7,90	-6,64	1776	-8,00	-6,83			
2099	1793	-8,21	0,19	1,80E+09	1775	-7,93	-6,84	2141	1786	-8,35	0,23	1,574E+09	1775	-8,26	-7,01	1775	-8,10	-6,92			
2106	1792	-8,23	0,29	1,80E+09	1774	-8,46	-7,36	2148	1785	-8,69	0,21	1,577E+09	1774	-8,08	-6,82	1774	-8,27	-7,09			
2113	1791	-8,25	0,21	1,77E+09	1773	-7,87	-6,77	2155	1784	-8,53	0,25	1,578E+09	1773	-8,18	-6,92	1773	-8,02	-6,85			
2120	1790	-8,33	0,21	1,79E+09	1772	-7,87	-6,78	2162	1783	-8,44	0,22	1,570E+09	1772	-8,17	-6,92	1772	-8,02	-6,85			
2127	1789	-8,55	0,23	1,81E+09	1771	-8,05	-6,96	2169	1782	-8,13	0,23	1,562E+09	1771	-8,01	-6,75	1771	-8,03	-6,85			
2134	1788	-8,08	0,24	1,77E+09	1770	-8,08	-6,98	2177	1781	-8,24	0,26	1,577E+09	1770	-8,15	-6,90	1770	-8,12	-6,94			
2141	1787	-8,31	0,24	1,79E+09	1769	-7,77	-6,68	2184	1780	-8,16	0,21	1,575E+09	1769	-8,08	-6,82	1769	-7,93	-6,75			
2148	1786	-8,25	0,21	1,77E+09	1768	-7,76	-6,66	2191	1779	-7,95	0,27	1,569E+09	1768	-8,25	-6,99	1768	-8,00	-6,83			
2155	1785	-8,18	0,21	1,79E+09	1767	-7,54	-6,45	2198	1778	-8,07	0,27	1,570E+09	1767	-7,86	-6,60	1767	-7,70	-6,52			
2162	1784	-7,85	0,25	1,79E+09	1766	-7,74	-6,65	2205	1777	-8,28	0,24	1,581E+09	1766	-8,07	-6,82	1766	-7,91	-6,73			
2169	1783	-8,21	0,23	1,80E+09	1765	-7,78	-6,69	2212	1776	-7,90	0,26	1,576E+09	1765	-8,33	-7,07	1765	-8,05	-6,88			
2176	1782	-8,11	0,20	1,81E+09	1764	-7,98	-6,88	2219	1775	-8,26	0,22	1,569E+09	1764	-8,20	-6,95	1764	-8,09	-6,92			
2183	1781	-8,34	0,23	1,82E+09	1763	-7,82	-6,73	2226	1774	-8,08	0,25	1,572E+09	1763	-8,21	-6,95	1763	-8,01	-6,84			
2190	1780	-8,04	0,22	1,80E+09	1762	-7,53	-6,44	2233	1773	-8,18	0,27	1,582E+09	1762	-8,40	-7,14	1762	-7,97	-6,79			
2197	1779	-8,12	0,15	1,81E+09	1761	-7,58	-6,48	2240	1772	-8,17	0,22	1,589E+09	1761	-8,08	-6,82	1761	-7,83	-6,65			
2204	1778	-8,02	0,22	1,81E+09	1760	-7,42	-6,32	2247	1771	-8,01	0,26	1,582E+09	1760	-8,15	-6,90	1760	-7,79	-6,61			
2211	1777	-8,16	0,22	1,82E+09	1759	-8,06	-6,96	2254	1770	-8,15	0,23	1,594E+09	1759	-7,72	-6,46	1759	-7,89	-6,71			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
2218	1776	-8,10	0,19	1,81E+09	1758	-7,43	-6,34	2261	1769	-8,08	0,22	1,590E+09	1758	-7,83	-6,57	1758	-7,63	-6,45			
2225	1775	-7,93	0,26	1,80E+09	1757	-7,72	-6,62	2268	1768	-8,25	0,22	1,598E+09	1757	-8,25	-6,99	1757	-7,98	-6,81			
2232	1774	-8,46	0,26	1,81E+09	1756	-7,30	-6,21	2275	1767	-7,86	0,30	1,585E+09	1756	-7,98	-6,72	1756	-7,64	-6,46			
2239	1773	-7,87	0,22	1,81E+09	1755	-7,33	-6,24	2282	1766	-8,07	0,21	1,581E+09	1755	-7,76	-6,50	1755	-7,55	-6,37			
2246	1772	-7,87	0,18	1,79E+09	1754	-7,55	-6,45	2289	1765	-8,33	0,27	1,594E+09	1754	-8,01	-6,75	1754	-7,78	-6,60			
2253	1771	-8,05	0,23	1,80E+09	1753	-7,59	-6,49	2296	1764	-8,20	0,21	1,588E+09	1753	-8,06	-6,81	1753	-7,83	-6,65			
2260	1770	-8,08	0,21	1,81E+09	1752	-7,11	-6,02	2303	1763	-8,21	0,17	1,582E+09	1752	-7,89	-6,63	1752	-7,50	-6,33			
2267	1769	-7,77	0,22	1,81E+09	1751	-7,15	-6,06	2310	1762	-8,40	0,24	1,584E+09	1751	-8,13	-6,87	1751	-7,64	-6,46			
2274	1768	-7,76	0,32	1,80E+09	1750	-7,55	-6,46	2317	1761	-8,08	0,22	1,581E+09	1750	-7,96	-6,70	1750	-7,76	-6,58			
2281	1767	-7,54	0,29	1,80E+09	1749	-7,76	-6,66	2324	1760	-8,15	0,19	1,590E+09	1749	-7,70	-6,45	1749	-7,73	-6,55			
2288	1766	-7,74	0,22	1,82E+09	1748	-7,61	-6,52	2331	1759	-7,72	0,24	1,581E+09	1748	-7,53	-6,27	1748	-7,57	-6,40			
2295	1765	-7,78	0,23	1,83E+09	1747	-7,68	-6,58	2338	1758	-7,83	0,28	1,594E+09	1747	-7,84	-6,58	1747	-7,76	-6,58			
2302	1764	-7,98	0,22	1,81E+09	1746	-7,39	-6,29	2345	1757	-8,25	0,30	1,592E+09	1746	-7,77	-6,51	1746	-7,58	-6,40			
2309	1763	-7,82	0,18	1,82E+09	1745	-7,80	-6,71	2352	1756	-7,98	0,24	1,594E+09	1745	-7,52	-6,26	1745	-7,66	-6,49			
2316	1762	-7,53	0,25	1,81E+09	1744	-7,68	-6,58	2359	1755	-7,76	0,25	1,583E+09	1744	-7,32	-6,06	1744	-7,50	-6,32			
2323	1761	-7,58	0,20	1,82E+09	1743	-7,47	-6,37	2366	1754	-8,01	0,26	1,582E+09	1743	-7,14	-5,88	1743	-7,30	-6,13			
2330	1760	-7,42	0,24	1,80E+09	1742	-7,56	-6,47	2373	1753	-8,06	0,25	1,586E+09	1742	-7,47	-6,21	1742	-7,52	-6,34			
2337	1759	-8,06	0,20	1,82E+09	1741	-7,75	-6,65	2380	1752	-7,89	0,22	1,593E+09	1741	-7,48	-6,23	1741	-7,62	-6,44			
2344	1758	-7,43	0,24	1,81E+09	1740	-	-	2387	1751	-8,13	0,29	1,587E+09	1740	-7,38	-6,12	1740	-7,38	-6,12			
2351	1757	-7,72	0,22	1,81E+09	1739	-	-	2394	1750	-7,96	0,22	1,590E+09	1739	-7,37	-6,11	1739	-7,37	-6,11			
2358	1756	-7,30	0,23	1,82E+09	1738	-7,83	-6,73	2401	1749	-7,70	0,21	1,590E+09	1738	-7,44	-6,18	1738	-7,63	-6,46			
2365	1755	-7,33	0,21	1,79E+09	1737	-7,65	-6,56	2408	1748	-7,53	0,26	1,595E+09	1737	-7,68	-6,42	1737	-7,66	-6,49			
2372	1754	-7,55	0,20	1,79E+09	1736	-7,80	-6,71	2415	1747	-7,84	0,21	1,594E+09	1736	-7,52	-6,26	1736	-7,66	-6,49			
2379	1753	-7,59	0,15	1,79E+09	1735	-7,62	-6,52	2422	1746	-7,77	0,27	1,590E+09	1735	-7,35	-6,10	1735	-7,48	-6,31			
2386	1752	-7,11	0,16	1,79E+09	1734	-7,50	-6,41	2429	1745	-7,52	0,22	1,591E+09	1734	-7,31	-6,05	1734	-7,41	-6,23			
2393	1751	-7,15	0,23	1,79E+09	1733	-7,63	-6,53	2436	1744	-7,32	0,22	1,598E+09	1733	-7,86	-6,60	1733	-7,74	-6,57			
2400	1750	-7,55	0,17	1,78E+09	1732	-7,69	-6,60	2443	1743	-7,14	0,25	1,594E+09	1732	-7,69	-6,43	1732	-7,69	-6,51			
2407	1749	-7,76	0,16	1,79E+09	1731	-7,42	-6,33	2450	1742	-7,47	0,25	1,596E+09	1731	-7,61	-6,35	1731	-7,52	-6,34			
2414	1748	-7,61	0,18	1,78E+09	1730	-7,32	-6,22	2457	1741	-7,48	0,20	1,593E+09	1730	-7,72	-6,46	1730	-7,52	-6,34			
2421	1747	-7,68	0,21	1,78E+09	1729	-7,56	-6,47	2464	1740	-7,38	0,16	1,589E+09	1729	-8,06	-6,80	1729	-7,81	-6,64			
2428	1746	-7,39	0,20	1,79E+09	1728	-7,69	-6,60	2471	1739	-7,37	0,21	1,596E+09	1728	-7,99	-6,73	1728	-7,84	-6,67			
2435	1745	-7,80	0,18	1,78E+09	1727	-7,52	-6,43	2478	1738	-7,44	0,22	1,588E+09	1727	-7,48	-6,22	1727	-7,50	-6,32			
2442	1744	-7,68	0,20	1,78E+09	1726	-7,72	-6,63	2485	1737	-7,68	0,23	1,592E+09	1726	-7,92	-6,67	1726	-7,82	-6,65			
2449	1743	-7,47	0,17	1,78E+09	1725	-7,59	-6,50	2492	1736	-7,52	0,21	1,594E+09	1725	-7,94	-6,69	1725	-7,77	-6,59			
2456	1742	-7,56	0,21	1,80E+09	1724	-7,65	-6,56	2499	1735	-7,35	0,26	1,598E+09	1724	-7,95	-6,69	1724	-7,80	-6,62			
2463	1741	-7,75	0,18	1,80E+09	1723	-7,47	-6,38	2506	1734	-7,31	0,30	1,597E+09	1723	-7,83	-6,57	1723	-7,65	-6,47			
2470	1740	-10,18	0,13	1,95E+09	1722	-7,62	-6,53	2513	1733	-7,86	0,23	1,600E+09	1722	-7,78	-6,53	1722	-7,70	-6,53			
2477	1739	-10,14	0,17	1,88E+09	1721	-7,86	-6,77	2520	1732	-7,69	0,26	1,588E+09	1721	-7,84	-6,58	1721	-7,85	-6,67			
2484	1738	-7,83	0,19	1,79E+09	1720	-7,44	-6,34	2527	1731	-7,61	0,23	1,590E+09	1720	-7,81	-6,55	1720	-7,62	-6,45			
2491	1737	-7,65	0,18	1,80E+09	1719	-7,44	-6,35	2534	1730	-7,72	0,23	1,597E+09	1719	-7,79	-6,53	1719	-7,62	-6,44			
2498	1736	-7,80	0,19	1,80E+09	1718	-7,46	-6,37	2541	1729	-8,06	0,22	1,594E+09	1718	-7,80	-6,55	1718	-7,63	-6,46			
2505	1735	-7,62	0,20	1,78E+09	1717	-7,09	-6,00	2548	1728	-7,99	0,22	1,588E+09	1717	-8,04	-6,79	1717	-7,57	-6,39			
2512	1734	-7,50	0,14	1,79E+09	1716	-7,26	-6,17	2555	1727	-7,48	0,23	1,586E+09	1716	-8,02	-6,76	1716	-7,64	-6,47			
2519	1733	-7,63	0,15	1,80E+09	1715	-7,25	-6,16	2562	1726	-7,92	0,29	1,597E+09	1715	-8,01	-6,75	1715	-7,63	-6,45			
2526	1732	-7,69	0,18	1,80E+09	1714	-7,48	-6,39	2569	1725	-7,94	0,25	1,600E+09	1714	-7,49	-6,24	1714	-7,49	-6,31			
2533	1731	-7,42	0,14	1,79E+09	1713	-	-	2576	1724	-7,95	0,20	1,599E+09	1713	-7,77	-6,51	1713	-7,77	-6,51			
2540	1730	-7,32	0,19	1,79E+09	1712	-	-	2583	1723	-7,83	0,23	1,592E+09	1712	-8,02	-6,77	1712	-8,02	-6,77			
2547	1729	-7,56	0,18	1,81E+09	1711	-	-	2590	1722	-7,78	0,23	1,597E+09	1711	-7,92	-6,67	1711	-7,92	-6,67			
2554	1728	-7,69	0,18	1,78E+09	1710	-	-	2597	1721	-7,84	0,27	1,593E+09	1710	-7,83	-6,57	1710	-7,83	-6,57			
2561	1727	-7,52	0,18	1,78E+09	1709	-	-	2604	1720	-7,81	0,23	1,593E+09	1709	-7,75	-6,49	1709	-7,75	-6,49			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
2568	1726	-7,72	0,15	1,80E+09	1708	-7,69	-6,60	2611	1719	-7,79	0,24	1,590E+09	1708	-8,09	-6,83	1708	-7,89	-6,72			
2575	1725	-7,59	0,18	1,79E+09	1707	-7,62	-6,53	2618	1718	-7,80	0,28	1,595E+09	1707	-8,40	-7,14	1707	-8,01	-6,83			
2582	1724	-7,65	0,19	1,79E+09	1706	-7,83	-6,74	2625	1717	-8,04	0,21	1,603E+09	1706	-8,52	-7,26	1706	-8,17	-7,00			
2589	1723	-7,47	0,23	1,78E+09	1705	-7,59	-6,50	2632	1716	-8,02	0,26	1,605E+09	1705	-8,34	-7,08	1705	-7,97	-6,79			
2596	1722	-7,62	0,16	1,80E+09	1704	-7,29	-6,19	2639	1715	-8,01	0,26	1,588E+09	1704	-8,54	-7,28	1704	-7,91	-6,74			
2603	1721	-7,86	0,16	1,80E+09	1703	-7,34	-6,24	2646	1714	-7,49	0,25	1,592E+09	1703	-8,24	-6,98	1703	-7,79	-6,61			
2610	1720	-7,44	0,19	1,80E+09	1702	-7,47	-6,37	2653	1713	-7,77	0,20	1,595E+09	1702	-8,27	-7,01	1702	-7,87	-6,69			
2617	1719	-7,44	0,18	1,80E+09	1701	-7,37	-6,28	2660	1712	-8,02	0,29	1,594E+09	1701	-8,11	-6,85	1701	-7,74	-6,57			
2624	1718	-7,46	0,22	1,78E+09	1700	-7,23	-6,14	2667	1711	-7,92	0,24	1,592E+09	1700	-7,94	-6,69	1700	-7,59	-6,41			
2631	1717	-7,09	0,23	1,78E+09	1699	-7,45	-6,35	2674	1710	-7,83	0,28	1,597E+09	1699	-7,74	-6,49	1699	-7,60	-6,42			
2638	1716	-7,26	0,16	1,80E+09	1698	-7,63	-6,54	2681	1709	-7,75	0,23	1,595E+09	1698	-7,80	-6,54	1698	-7,71	-6,54			
2645	1715	-7,25	0,23	1,78E+09	1697	-7,67	-6,57	2688	1708	-8,09	0,26	1,600E+09	1697	-7,49	-6,24	1697	-7,58	-6,40			
2652	1714	-7,48	0,21	1,79E+09	1696	-7,65	-6,56	2695	1707	-8,40	0,20	1,606E+09	1696	-7,60	-6,34	1696	-7,63	-6,45			
2659	1713	-8,06	0,15	1,81E+09	1695	-7,59	-6,49	2702	1706	-8,52	0,26	1,604E+09	1695	-7,88	-6,62	1695	-7,74	-6,56			
2666	1712	-9,06	0,16	1,73E+09	1694	-7,69	-6,59	2709	1705	-8,34	0,24	1,600E+09	1694	-8,22	-6,96	1694	-7,95	-6,78			
2673	1711	-10,12	0,16	1,66E+09	1693	-7,43	-6,33	2716	1704	-8,54	0,23	1,601E+09	1693	-8,29	-7,03	1693	-7,86	-6,68			
2680	1710	-10,04	0,18	1,59E+09	1692	-7,98	-6,88	2723	1703	-8,24	0,25	1,606E+09	1692	-7,65	-6,39	1692	-7,81	-6,64			
2687	1709	-8,73	0,19	1,66E+09	1691	-7,51	-6,41	2730	1702	-8,27	0,22	1,593E+09	1691	-8,64	-7,38	1691	-8,07	-6,90			
2694	1708	-7,69	0,23	1,80E+09	1690	-7,94	-6,84	2737	1701	-8,11	0,25	1,600E+09	1690	-8,36	-7,10	1690	-8,15	-6,97			
2701	1707	-7,62	0,16	1,79E+09	1689	-7,61	-6,52	2744	1700	-7,94	0,22	1,598E+09	1689	-8,43	-7,18	1689	-8,02	-6,85			
2708	1706	-7,83	0,17	1,79E+09	1688	-7,55	-6,45	2751	1699	-7,74	0,29	1,603E+09	1688	-8,15	-6,90	1688	-7,85	-6,67			
2715	1705	-7,59	0,21	1,79E+09	1687	-7,61	-6,51	2758	1698	-7,80	0,23	1,608E+09	1687	-8,34	-7,09	1687	-7,98	-6,80			
2722	1704	-7,29	0,14	1,84E+09	1686	-7,47	-6,37	2765	1697	-7,49	0,20	1,602E+09	1686	-8,42	-7,16	1686	-7,94	-6,77			
2729	1703	-7,34	0,19	1,82E+09	1685	-7,59	-6,49	2772	1696	-7,60	0,31	1,596E+09	1685	-8,60	-7,34	1685	-8,09	-6,92			
2736	1702	-7,47	0,17	1,83E+09	1684	-7,76	-6,67	2779	1695	-7,88	0,27	1,596E+09	1684	-8,46	-7,20	1684	-8,11	-6,94			
2743	1701	-7,37	0,14	1,82E+09	1683	-7,68	-6,59	2786	1694	-8,22	0,22	1,603E+09	1683	-8,32	-7,07	1683	-8,00	-6,83			
2750	1700	-7,23	0,13	1,82E+09	1682	-7,39	-6,30	2793	1693	-8,29	0,23	1,598E+09	1682	-8,53	-7,27	1682	-7,96	-6,78			
2757	1699	-7,45	0,16	1,84E+09	1681	-7,60	-6,50	2800	1692	-7,65	0,25	1,593E+09	1681	-8,29	-7,03	1681	-7,94	-6,77			
2764	1698	-7,63	0,10	1,84E+09	1680	-7,94	-6,84	2807	1691	-8,64	0,24	1,597E+09	1680	-8,46	-7,20	1680	-8,20	-7,02			
2771	1697	-7,67	0,15	1,84E+09	1679	-7,50	-6,40	2814	1690	-8,36	0,23	1,600E+09	1679	-8,19	-6,93	1679	-7,84	-6,67			
2778	1696	-7,65	0,17	1,82E+09	1678	-7,84	-6,74	2821	1689	-8,43	0,23	1,606E+09	1678	-8,34	-7,08	1678	-8,09	-6,91			
2785	1695	-7,59	0,18	1,82E+09	1677	-7,73	-6,63	2828	1688	-8,15	0,18	1,604E+09	1677	-8,34	-7,09	1677	-8,04	-6,86			
2792	1694	-7,69	0,19	1,83E+09	1676	-7,78	-6,69	2836	1687	-8,34	0,28	1,604E+09	1676	-8,66	-7,40	1676	-8,22	-7,04			
2799	1693	-7,43	0,17	1,82E+09	1675	-7,98	-6,88	2842	1686	-8,42	0,21	1,607E+09	1675	-8,30	-7,04	1675	-8,14	-6,96			
2806	1692	-7,98	0,14	1,83E+09	1674	-7,84	-6,75	2849	1685	-8,60	0,26	1,623E+09	1674	-8,03	-6,78	1674	-7,94	-6,76			
2813	1691	-7,51	0,16	1,82E+09	1673	-7,65	-6,55	2857	1684	-8,46	0,28	1,606E+09	1673	-8,00	-6,75	1673	-7,82	-6,65			
2820	1690	-7,94	0,20	1,82E+09	1672	-7,62	-6,52	2864	1683	-8,32	0,23	1,601E+09	1672	-7,87	-6,61	1672	-7,74	-6,57			
2827	1689	-7,61	0,19	1,81E+09	1671	-7,43	-6,33	2871	1682	-8,53	0,21	1,611E+09	1671	-7,99	-6,73	1671	-7,71	-6,53			
2834	1688	-7,55	0,16	1,82E+09	1670	-7,37	-6,28	2878	1681	-8,29	0,24	1,597E+09	1670	-8,08	-6,82	1670	-7,73	-6,55			
2841	1687	-7,61	0,19	1,83E+09	1669	-7,99	-6,90	2885	1680	-8,46	0,25	1,612E+09	1669	-7,93	-6,67	1669	-7,96	-6,78			
2848	1686	-7,47	0,12	1,82E+09	1668	-8,24	-7,14	2892	1679	-8,19	0,23	1,603E+09	1668	-8,19	-6,93	1668	-8,22	-7,04			
2855	1685	-7,59	0,14	1,81E+09	1667	-7,52	-6,43	2899	1678	-8,34	0,24	1,613E+09	1667	-8,10	-6,84	1667	-7,81	-6,64			
2862	1684	-7,76	0,14	1,82E+09	1666	-7,44	-6,34	2906	1677	-8,34	0,21	1,602E+09	1666	-8,22	-6,96	1666	-7,83	-6,65			
2869	1683	-7,68	0,13	1,84E+09	1665	-8,06	-6,96	2913	1676	-8,66	0,18	1,613E+09	1665	-8,17	-6,91	1665	-8,11	-6,94			
2876	1682	-7,39	0,16	1,82E+09	1664	-7,93	-6,84	2920	1675	-8,30	0,23	1,626E+09	1664	-8,11	-6,85	1664	-8,02	-6,85			
2883	1681	-7,60	0,15	1,82E+09	1663	-7,88	-6,79	2927	1674	-8,03	0,21	1,619E+09	1663	-7,88	-6,62	1663	-7,88	-6,71			
2890	1680	-7,94	0,09	1,83E+09	1662	-7,59	-6,49	2934	1673	-8,00	0,22	1,618E+09	1662	-8,10	-6,84	1662	-7,84	-6,67			
2897	1679	-7,50	0,13	1,82E+09	1661	-7,51	-6,41	2941	1672	-7,87	0,24	1,601E+09	1661	-8,41	-7,15	1661	-7,96	-6,78			
2904	1678	-7,84	0,13	1,83E+09	1660	-7,73	-6,63	2948	1671	-7,99	0,24	1,602E+09	1660	-8,09	-6,84	1660	-7,91	-6,74			
2911	1677	-7,73	0,13	1,83E+09	1659	-7,70	-6,61	2955	1670	-8,08	0,26	1,607E+09	1659	-7,79	-6,54	1659	-7,75	-6,57			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
2918	1676	-7,78	0,17	1,84E+09	1658	-	-	2962	1669	-7,93	0,20	1,601E+09	1658	-8,32	-7,06	1658	-8,32	-7,06			
2925	1675	-7,98	0,18	1,84E+09	1657	-	-	2969	1668	-8,19	0,26	1,599E+09	1657	-8,60	-7,34	1657	-8,60	-7,34			
2932	1674	-7,84	0,18	1,83E+09	1656	-7,24	-6,15	2976	1667	-8,10	0,20	1,599E+09	1656	-8,35	-7,10	1656	-7,80	-6,62			
2939	1673	-7,65	0,22	1,82E+09	1655	-8,09	-6,99	2983	1666	-8,22	0,22	1,613E+09	1655	-8,21	-6,95	1655	-8,15	-6,97			
2946	1672	-7,62	0,16	1,84E+09	1654	-8,24	-7,15	2990	1665	-8,17	0,21	1,610E+09	1654	-8,52	-7,26	1654	-8,38	-7,20			
2953	1671	-7,43	0,21	1,83E+09	1653	-8,02	-6,93	2997	1664	-8,11	0,21	1,617E+09	1653	-8,19	-6,93	1653	-8,11	-6,93			
2960	1670	-7,37	0,17	1,84E+09	1652	-7,36	-6,26	3004	1663	-7,88	0,24	1,611E+09	1652	-8,12	-6,87	1652	-7,74	-6,56			
2967	1669	-7,99	0,20	1,86E+09	1651	-7,45	-6,35	3011	1662	-8,10	0,24	1,614E+09	1651	-8,18	-6,92	1651	-7,81	-6,64			
2974	1668	-8,24	0,18	1,87E+09	1650	-7,55	-6,46	3018	1661	-8,41	0,19	1,617E+09	1650	-8,30	-7,04	1650	-7,93	-6,75			
2981	1667	-7,52	0,14	1,85E+09	1649	-7,36	-6,27	3025	1660	-8,09	0,27	1,606E+09	1649	-8,33	-7,07	1649	-7,85	-6,67			
2988	1666	-7,44	0,13	1,85E+09	1648	-7,53	-6,44	3032	1659	-7,79	0,22	1,573E+09	1648	-8,34	-7,08	1648	-7,93	-6,76			
2995	1665	-8,06	0,17	1,86E+09	1647	-7,74	-6,65	3039	1658	-8,32	0,15	1,610E+09	1647	-7,87	-6,62	1647	-7,81	-6,63			
3002	1664	-7,93	0,15	1,86E+09	1646	-7,82	-6,73	3046	1657	-8,60	0,23	1,580E+09	1646	-8,03	-6,77	1646	-7,92	-6,75			
3009	1663	-7,88	0,17	1,88E+09	1645	-7,94	-6,85	3053	1656	-8,35	0,19	1,567E+09	1645	-8,12	-6,86	1645	-8,03	-6,86			
3016	1662	-7,59	0,17	1,91E+09	1644	-7,85	-6,76	3060	1655	-8,21	0,20	1,563E+09	1644	-8,31	-7,05	1644	-8,08	-6,90			
3023	1661	-7,51	0,14	1,92E+09	1643	-7,92	-6,82	3067	1654	-8,52	0,20	1,569E+09	1643	-8,30	-7,04	1643	-8,11	-6,93			
3030	1660	-7,73	0,13	1,91E+09	1642	-8,25	-7,15	3074	1653	-8,19	0,18	1,552E+09	1642	-8,31	-7,06	1642	-8,28	-7,10			
3037	1659	-7,70	0,17	1,91E+09	1641	-7,95	-6,85	3081	1652	-8,12	0,19	1,573E+09	1641	-8,65	-7,40	1641	-8,30	-7,13			
3044	1658	-6,34	0,17	1,58E+09	1640	-7,73	-6,63	3088	1651	-8,18	0,20	1,564E+09	1640	-7,83	-6,57	1640	-7,78	-6,60			
3051	1657	-6,76	0,17	1,32E+09	1639	-7,39	-6,29	3095	1650	-8,30	0,19	1,570E+09	1639	-8,64	-7,39	1639	-8,02	-6,84			
3058	1656	-7,24	0,16	1,70E+09	1638	-7,51	-6,41	3102	1649	-8,33	0,20	1,570E+09	1638	-8,55	-7,29	1638	-8,03	-6,85			
3065	1655	-8,09	0,14	1,81E+09	1637	-7,57	-6,48	3109	1648	-8,34	0,18	1,567E+09	1637	-8,09	-6,84	1637	-7,83	-6,66			
3072	1654	-8,24	0,17	1,75E+09	1636	-7,75	-6,66	3116	1647	-7,87	0,18	1,567E+09	1636	-8,23	-6,97	1636	-7,99	-6,81			
3079	1653	-8,02	0,17	1,75E+09	1635	-7,42	-6,33	3123	1646	-8,03	0,16	1,564E+09	1635	-8,14	-6,89	1635	-7,78	-6,61			
3086	1652	-7,36	0,17	1,79E+09	1634	-7,73	-6,63	3130	1645	-8,12	0,18	1,568E+09	1634	-8,35	-7,09	1634	-8,04	-6,86			
3093	1651	-7,45	0,19	1,81E+09	1633	-7,81	-6,72	3137	1644	-8,31	0,15	1,563E+09	1633	-8,49	-7,23	1633	-8,15	-6,98			
3100	1650	-7,55	0,19	1,79E+09	1632	-7,49	-6,40	3144	1643	-8,30	0,23	1,566E+09	1632	-8,32	-7,06	1632	-7,91	-6,73			
3107	1649	-7,36	0,20	1,83E+09	1631	-7,70	-6,60	3151	1642	-8,31	0,21	1,567E+09	1631	-8,36	-7,11	1631	-8,03	-6,85			
3114	1648	-7,53	0,19	1,83E+09	1630	-8,22	-7,13	3158	1641	-8,65	0,19	1,571E+09	1630	-8,29	-7,04	1630	-8,26	-7,08			
3121	1647	-7,74	0,14	1,82E+09	1629	-8,41	-7,31	3165	1640	-7,83	0,19	1,552E+09	1629	-8,70	-7,44	1629	-8,55	-7,38			
3128	1646	-7,82	0,16	1,81E+09	1628	-8,05	-6,96	3172	1639	-8,64	0,21	1,589E+09	1628	-8,89	-7,64	1628	-8,47	-7,30			
3135	1645	-7,94	0,14	1,80E+09	1627	-7,85	-6,76	3179	1638	-8,55	0,23	1,579E+09	1627	-8,66	-7,40	1627	-8,25	-7,08			
3142	1644	-7,85	0,19	1,81E+09	1626	-8,23	-7,13	3186	1637	-8,09	0,16	1,561E+09	1626	-8,84	-7,58	1626	-8,53	-7,35			
3149	1643	-7,92	0,15	1,82E+09	1625	-7,82	-6,73	3193	1636	-8,23	0,21	1,566E+09	1625	-8,87	-7,61	1625	-8,34	-7,17			
3156	1642	-8,25	0,13	1,81E+09	1624	-7,92	-6,82	3200	1635	-8,14	0,18	1,565E+09	1624	-9,23	-7,97	1624	-8,57	-7,40			
3163	1641	-7,95	0,17	1,81E+09	1623	-7,87	-6,77	3207	1634	-8,35	0,21	1,566E+09	1623	-8,90	-7,64	1623	-8,39	-7,21			
3170	1640	-7,73	0,17	1,80E+09	1622	-8,20	-7,11	3214	1633	-8,49	0,19	1,564E+09	1622	-8,98	-7,73	1622	-8,59	-7,42			
3177	1639	-7,39	0,14	1,81E+09	1621	-8,43	-7,33	3221	1632	-8,32	0,14	1,554E+09	1621	-8,69	-7,43	1621	-8,56	-7,38			
3184	1638	-7,51	0,16	1,82E+09	1620	-8,48	-7,39	3228	1631	-8,36	0,23	1,559E+09	1620	-8,73	-7,47	1620	-8,61	-7,43			
3191	1637	-7,57	0,13	1,82E+09	1619	-8,48	-7,38	3235	1630	-8,29	0,21	1,562E+09	1619	-9,02	-7,77	1619	-8,75	-7,57			
3198	1636	-7,75	0,17	1,82E+09	1618	-8,50	-7,41	3242	1629	-8,70	0,21	1,558E+09	1618	-8,91	-7,66	1618	-8,71	-7,53			
3205	1635	-7,42	0,19	1,83E+09	1617	-8,73	-7,63	3249	1628	-8,89	0,18	1,570E+09	1617	-9,18	-7,92	1617	-8,95	-7,78			
3212	1634	-7,73	0,15	1,82E+09	1616	-8,70	-7,61	3256	1627	-8,66	0,19	1,559E+09	1616	-8,37	-7,11	1616	-8,54	-7,36			
3219	1633	-7,81	0,23	1,83E+09	1615	-8,38	-7,29	3263	1626	-8,84	0,19	1,564E+09	1615	-9,34	-8,09	1615	-8,86	-7,69			
3226	1632	-7,49	0,15	1,83E+09	1614	-8,32	-7,22	3270	1625	-8,87	0,24	1,560E+09	1614	-8,80	-7,54	1614	-8,56	-7,38			
3233	1631	-7,70	0,17	1,82E+09	1613	-8,43	-7,34	3277	1624	-9,23	0,18	1,570E+09	1613	-9,66	-8,40	1613	-9,04	-7,87			
3240	1630	-8,22	0,18	1,81E+09	1612	-8,58	-7,48	3284	1623	-8,90	0,18	1,560E+09	1612	-8,97	-7,71	1612	-8,77	-7,60			
3247	1629	-8,41	0,11	1,82E+09	1611	-8,55	-7,45	3291	1622	-8,98	0,13	1,567E+09	1611	-8,84	-7,58	1611	-8,69	-7,52			
3254	1628	-8,05	0,18	1,81E+09	1610	-8,71	-7,62	3298	1621	-8,69	0,22	1,558E+09	1610	-8,76	-7,50	1610	-8,74	-7,56			
3261	1627	-7,85	0,17	1,81E+09	1609	-8,85	-7,75	3305	1620	-8,73	0,19	1,559E+09	1609	-8,99	-7,74	1609	-8,92	-7,74			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
3268	1626	-8,23	0,13	1,82E+09	1608	-8,50	-7,41	3312	1619	-9,02	0,15	1,566E+09	1608	-8,83	-7,57	1608	-8,66	-7,49			
3275	1625	-7,82	0,15	1,81E+09	1607	-8,72	-7,63	3319	1618	-8,91	0,20	1,565E+09	1607	-8,46	-7,20	1607	-8,59	-7,41			
3282	1624	-7,92	0,17	1,81E+09	1606	-8,47	-7,38	3326	1617	-9,18	0,23	1,570E+09	1606	-8,60	-7,34	1606	-8,53	-7,36			
3289	1623	-7,87	0,15	1,82E+09	1605	-8,46	-7,37	3333	1617	-8,37	0,15	1,516E+09	1605	-8,60	-7,34	1605	-8,53	-7,35			
3296	1622	-8,20	0,14	1,82E+09	1604	-8,47	-7,38	3340	1616	-9,34	0,18	1,592E+09	1604	-8,35	-7,10	1604	-8,41	-7,24			
3303	1621	-8,43	0,16	1,83E+09	1603	-8,35	-7,26	3347	1615	-8,80	0,18	1,585E+09	1603	-8,52	-7,26	1603	-8,44	-7,26			
3310	1620	-8,48	0,15	1,83E+09	1602	-8,37	-7,27	3354	1614	-9,66	0,17	1,606E+09	1602	-8,10	-6,84	1602	-8,23	-7,06			
3317	1619	-8,48	0,17	1,83E+09	1601	-8,53	-7,44	3361	1613	-8,97	0,13	1,593E+09	1601	-8,00	-6,74	1601	-8,27	-7,09			
3324	1618	-8,50	0,17	1,82E+09	1600	-8,44	-7,34	3368	1612	-8,84	0,17	1,586E+09	1600	-7,99	-6,73	1600	-8,21	-7,04			
3331	1617	-8,73	0,15	1,82E+09	1599	-8,43	-7,34	3375	1611	-8,76	0,19	1,588E+09	1599	-8,28	-7,02	1599	-8,36	-7,18			
3338	1616	-8,70	0,15	1,83E+09	1598	-8,14	-7,05	3382	1610	-8,99	0,18	1,585E+09	1598	-7,85	-6,59	1598	-8,00	-6,82			
3345	1615	-8,38	0,15	1,82E+09	1597	-8,52	-7,43	3389	1609	-8,83	0,18	1,556E+09	1597	-7,83	-6,58	1597	-8,18	-7,00			
3352	1614	-8,32	0,11	1,83E+09	1596	-8,80	-7,70	3396	1608	-8,46	0,20	1,586E+09	1596	-7,87	-6,62	1596	-8,34	-7,16			
3359	1613	-8,43	0,17	1,81E+09	1595	-8,54	-7,44	3403	1607	-8,60	0,17	1,590E+09	1595	-8,23	-6,97	1595	-8,38	-7,21			
3366	1612	-8,58	0,15	1,82E+09	1594	-8,34	-7,24	3410	1606	-8,60	0,17	1,589E+09	1594	-8,42	-7,16	1594	-8,38	-7,20			
3373	1611	-8,55	0,20	1,83E+09	1593	-8,40	-7,30	3417	1605	-8,35	0,21	1,585E+09	1593	-8,15	-6,89	1593	-8,27	-7,10			
3380	1610	-8,71	0,14	1,83E+09	1592	-8,39	-7,29	3424	1604	-8,52	0,22	1,583E+09	1592	-8,05	-6,79	1592	-8,22	-7,04			
3387	1609	-8,85	0,21	1,84E+09	1591	-8,12	-7,02	3431	1603	-8,10	0,19	1,571E+09	1591	-8,49	-7,23	1591	-8,30	-7,13			
3394	1608	-8,50	0,12	1,81E+09	1590	-7,91	-6,81	3438	1602	-8,00	0,19	1,574E+09	1590	-7,99	-6,73	1590	-7,95	-6,77			
3401	1607	-8,72	0,16	1,80E+09	1589	-8,03	-6,94	3445	1601	-7,99	0,17	1,571E+09	1589	-8,52	-7,27	1589	-8,28	-7,10			
3408	1606	-8,47	0,19	1,82E+09	1588	-8,29	-7,20	3453	1599	-8,28	0,13	1,565E+09	1588	-8,37	-7,12	1588	-8,33	-7,16			
3415	1605	-8,46	0,16	1,82E+09	1587	-7,98	-6,89	3460	1598	-7,85	0,19	1,542E+09	1587	-8,64	-7,38	1587	-8,31	-7,13			
3422	1604	-8,47	0,16	1,84E+09	1586	-7,92	-6,82	3467	1597	-7,83	0,15	1,563E+09	1586	-8,27	-7,02	1586	-8,10	-6,92			
3429	1603	-8,35	0,12	1,81E+09	1585	-8,37	-7,27	3474	1596	-7,87	0,14	1,567E+09	1585	-8,38	-7,12	1585	-8,37	-7,19			
3436	1602	-8,37	0,18	1,83E+09	1584	-8,15	-7,06	3481	1595	-8,23	0,11	1,576E+09	1584	-7,87	-6,61	1584	-8,01	-6,83			
3443	1601	-8,53	0,15	1,83E+09	1583	-8,31	-7,22	3488	1594	-8,42	0,18	1,586E+09	1583	-8,38	-7,13	1583	-8,35	-7,17			
3450	1600	-8,44	0,15	1,84E+09	1582	-8,13	-7,04	3495	1593	-8,15	0,15	1,589E+09	1582	-8,08	-6,82	1582	-8,11	-6,93			
3457	1599	-8,43	0,19	1,85E+09	1581	-7,84	-6,74	3502	1592	-8,05	0,14	1,576E+09	1581	-8,31	-7,05	1581	-8,07	-6,89			
3464	1598	-8,14	0,14	1,82E+09	1580	-8,11	-7,02	3509	1591	-8,49	0,16	1,580E+09	1580	-	-	1580	-8,11	-7,02			
3471	1597	-8,52	0,14	1,80E+09	1579	-8,06	-6,96	3516	1590	-7,99	0,22	1,565E+09	1579	-8,06	-6,81	1579	-8,06	-6,89			
3478	1596	-8,80	0,14	1,81E+09	1578	-7,71	-6,61	3523	1589	-8,52	0,20	1,609E+09	1578	-8,35	-7,09	1578	-8,03	-6,85			
3485	1595	-8,54	0,17	1,81E+09	1577	-8,01	-6,92	3530	1588	-8,37	0,19	1,593E+09	1577	-7,56	-6,30	1577	-7,79	-6,61			
3492	1594	-8,34	0,16	1,79E+09	1576	-7,86	-6,76	3537	1587	-8,64	0,18	1,600E+09	1576	-7,48	-6,22	1576	-7,67	-6,49			
3499	1593	-8,40	0,12	1,77E+09	1575	-7,96	-6,87	3544	1586	-8,27	0,13	1,590E+09	1575	-8,05	-6,79	1575	-8,00	-6,83			
3506	1592	-8,39	0,12	1,80E+09	1574	-7,81	-6,72	3551	1585	-8,38	0,19	1,596E+09	1574	-7,40	-6,14	1574	-7,61	-6,43			
3513	1591	-8,12	0,16	1,86E+09	1573	-7,71	-6,61	3558	1584	-7,87	0,18	1,576E+09	1573	-7,46	-6,20	1573	-7,58	-6,41			
3520	1590	-7,91	0,16	1,79E+09	1572	-7,87	-6,78	3565	1583	-8,38	0,14	1,586E+09	1572	-7,44	-6,18	1572	-7,66	-6,48			
3527	1589	-8,03	0,12	1,81E+09	1571	-6,93	-5,84	3572	1582	-8,08	0,19	1,582E+09	1571	-7,42	-6,17	1571	-7,18	-6,00			
3534	1588	-8,29	0,17	1,83E+09	1570	-7,20	-6,10	3579	1581	-8,31	0,18	1,583E+09	1570	-7,90	-6,64	1570	-7,55	-6,37			
3541	1587	-7,98	0,16	1,82E+09	1569	-7,26	-6,16	3586	1580	-	-	2,045E+09	1569	-7,75	-6,50	1569	-7,50	-6,33			
3548	1586	-7,92	0,16	1,81E+09	1568	-7,56	-6,47	3593	1579	-8,06	0,16	1,582E+09	1568	-7,55	-6,30	1568	-7,56	-6,38			
3555	1585	-8,37	0,13	1,84E+09	1567	-7,58	-6,48	3600	1578	-8,35	0,16	1,588E+09	1567	-8,04	-6,79	1567	-7,81	-6,63			
3562	1584	-8,15	0,15	1,81E+09	1566	-7,72	-6,63	3607	1577	-7,56	0,21	1,570E+09	1566	-7,53	-6,27	1566	-7,63	-6,45			
3569	1583	-8,31	0,17	1,77E+09	1565	-7,63	-6,53	3614	1576	-7,48	0,17	1,572E+09	1565	-7,57	-6,31	1565	-7,60	-6,42			
3576	1582	-8,13	0,16	1,78E+09	1564	-7,21	-6,12	3621	1575	-8,05	0,18	1,577E+09	1564	-7,34	-6,09	1564	-7,28	-6,10			
3583	1581	-7,84	0,17	1,79E+09	1563	-7,57	-6,48	3628	1574	-7,40	0,19	1,582E+09	1563	-7,30	-6,05	1563	-7,44	-6,26			
3590	1580	-8,11	0,13	1,79E+09	1562	-7,91	-6,82	3635	1573	-7,46	0,24	1,583E+09	1562	-7,81	-6,55	1562	-7,86	-6,68			
3597	1579	-8,06	0,15	1,82E+09	1561	-8,05	-6,96	3642	1572	-7,44	0,22	1,577E+09	1561	-7,96	-6,70	1561	-8,00	-6,83			
3604	1578	-7,71	0,15	1,79E+09	1560	-	-	3649	1571	-7,42	0,12	1,590E+09	1560	-8,31	-7,05	1560	-8,31	-7,05			
3611	1577	-8,01	0,15	1,85E+09	1559	-7,76	-6,66	3656	1570	-7,90	0,15	1,589E+09	1559	-8,27	-7,01	1559	-8,01	-6,84			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
3618	1576	-7,86	0,16	1,82E+09	1558	-7,72	-6,63	3663	1569	-7,75	0,18	1,590E+09	1558	-7,96	-6,71	1558	-7,84	-6,67			
3625	1575	-7,96	0,13	1,79E+09	1557	-7,78	-6,68	3670	1568	-7,55	0,22	1,581E+09	1557	-8,43	-7,18	1557	-8,11	-6,93			
3632	1574	-7,81	0,15	1,82E+09	1556	-7,52	-6,43	3677	1567	-8,04	0,21	1,593E+09	1556	-7,74	-6,48	1556	-7,63	-6,45			
3639	1573	-7,71	0,15	1,81E+09	1555	-7,43	-6,34	3684	1566	-7,53	0,21	1,580E+09	1555	-7,75	-6,49	1555	-7,59	-6,41			
3646	1572	-7,87	0,20	1,79E+09	1554	-7,43	-6,33	3691	1565	-7,57	0,20	1,568E+09	1554	-8,14	-6,89	1554	-7,79	-6,61			
3653	1571	-6,93	0,17	1,81E+09	1553	-7,54	-6,44	3698	1564	-7,34	0,17	1,601E+09	1553	-8,50	-7,24	1553	-8,02	-6,84			
3660	1570	-7,20	0,14	1,80E+09	1552	-8,03	-6,93	3705	1563	-7,30	0,22	1,590E+09	1552	-8,04	-6,78	1552	-8,03	-6,86			
3667	1569	-7,26	0,09	1,83E+09	1551	-7,50	-6,41	3713	1562	-7,81	0,22	1,593E+09	1551	-8,01	-6,75	1551	-7,75	-6,58			
3674	1568	-7,56	0,19	1,80E+09	1550	-7,92	-6,82	3719	1561	-7,96	0,17	1,592E+09	1550	-7,78	-6,53	1550	-7,85	-6,68			
3681	1567	-7,58	0,17	1,82E+09	1549	-7,73	-6,64	3727	1560	-8,31	0,13	1,586E+09	1549	-7,85	-6,59	1549	-7,79	-6,62			
3688	1566	-7,72	0,16	1,81E+09	1548	-7,81	-6,71	3734	1559	-8,27	0,17	1,596E+09	1548	-8,06	-6,80	1548	-7,94	-6,76			
3695	1565	-7,63	0,13	1,82E+09	1547	-7,85	-6,76	3741	1558	-7,96	0,18	1,576E+09	1547	-7,72	-6,46	1547	-7,79	-6,61			
3702	1564	-7,21	0,15	1,80E+09	1546	-7,91	-6,82	3748	1557	-8,43	0,14	1,603E+09	1546	-7,50	-6,24	1546	-7,71	-6,53			
3709	1563	-7,57	0,16	1,79E+09	1545	-8,00	-6,90	3755	1556	-7,74	0,17	1,585E+09	1545	-7,63	-6,38	1545	-7,82	-6,64			
3716	1562	-7,91	0,16	1,78E+09	1544	-7,83	-6,73	3762	1555	-7,75	0,18	1,598E+09	1544	-7,84	-6,59	1544	-7,84	-6,66			
3723	1561	-8,05	0,16	1,83E+09	1543	-7,56	-6,46	3769	1554	-8,14	0,21	1,589E+09	1543	-7,92	-6,66	1543	-7,74	-6,56			
3730	1560	-9,68	0,16	1,86E+09	1542	-7,54	-6,44	3776	1553	-8,50	0,17	1,599E+09	1542	-8,44	-7,18	1542	-7,99	-6,81			
3737	1559	-7,76	0,13	1,84E+09	1541	-7,74	-6,64	3783	1552	-8,04	0,22	1,593E+09	1541	-7,82	-6,56	1541	-7,78	-6,60			
3744	1558	-7,72	0,17	1,83E+09	1540	-7,86	-6,77	3790	1551	-8,01	0,19	1,591E+09	1540	-7,66	-6,40	1540	-7,76	-6,59			
3751	1557	-7,78	0,15	1,80E+09	1539	-7,63	-6,53	3797	1550	-7,78	0,27	1,586E+09	1539	-7,57	-6,32	1539	-7,60	-6,42			
3758	1556	-7,52	0,15	1,81E+09	1538	-7,05	-5,96	3804	1549	-7,85	0,18	1,582E+09	1538	-7,98	-6,73	1538	-7,52	-6,34			
3765	1555	-7,43	0,16	1,82E+09	1537	-7,20	-6,10	3811	1548	-8,06	0,16	1,596E+09	1537	-7,72	-6,46	1537	-7,46	-6,28			
3772	1554	-7,43	0,20	1,83E+09	1536	-7,54	-6,44	3818	1547	-7,72	0,20	1,586E+09	1536	-7,52	-6,26	1536	-7,53	-6,35			
3779	1553	-7,54	0,12	1,84E+09	1535	-7,89	-6,79	3825	1546	-7,50	0,17	1,585E+09	1535	-7,74	-6,49	1535	-7,81	-6,64			
3786	1552	-8,03	0,15	1,85E+09	1534	-7,95	-6,85	3832	1545	-7,63	0,23	1,588E+09	1534	-8,07	-6,81	1534	-8,01	-6,83			
3793	1551	-7,50	0,18	1,83E+09	1533	-8,49	-7,39	3839	1544	-7,84	0,17	1,585E+09	1533	-7,66	-6,40	1533	-8,07	-6,90			
3800	1550	-7,92	0,20	1,83E+09	1532	-8,47	-7,38	3846	1543	-7,92	0,23	1,589E+09	1532	-7,92	-6,66	1532	-8,19	-7,02			
3807	1549	-7,73	0,17	1,85E+09	1531	-8,74	-7,65	3853	1542	-8,44	0,21	1,601E+09	1531	-7,53	-6,27	1531	-8,14	-6,96			
3814	1548	-7,81	0,20	1,85E+09	1530	-8,38	-7,28	3860	1541	-7,82	0,14	1,591E+09	1530	-7,85	-6,60	1530	-8,12	-6,94			
3821	1547	-7,85	0,17	1,85E+09	1529	-8,15	-7,06	3867	1540	-7,66	0,19	1,588E+09	1529	-8,36	-7,10	1529	-8,26	-7,08			
3828	1546	-7,91	0,17	1,82E+09	1528	-7,85	-6,76	3874	1539	-7,57	0,22	1,566E+09	1528	-8,02	-6,76	1528	-7,93	-6,76			
3835	1545	-8,00	0,17	1,83E+09	1527	-8,50	-7,40	3881	1538	-7,98	0,18	1,599E+09	1527	-8,05	-6,79	1527	-8,27	-7,10			
3842	1544	-7,83	0,18	1,84E+09	1526	-7,81	-6,72	3888	1537	-7,72	0,21	1,601E+09	1526	-8,73	-7,47	1526	-8,27	-7,09			
3849	1543	-7,56	0,17	1,83E+09	1525	-8,00	-6,91	3895	1536	-7,52	0,16	1,598E+09	1525	-8,65	-7,39	1525	-8,32	-7,15			
3856	1542	-7,54	0,16	1,81E+09	1524	-8,27	-7,17	3902	1535	-7,74	0,20	1,592E+09	1524	-8,31	-7,05	1524	-8,29	-7,11			
3863	1541	-7,74	0,17	1,83E+09	1523	-7,78	-6,69	3909	1534	-8,07	0,22	1,600E+09	1523	-7,57	-6,31	1523	-7,68	-6,50			
3870	1540	-7,86	0,19	1,84E+09	1522	-7,77	-6,67	3916	1533	-7,66	0,19	1,599E+09	1522	-8,05	-6,79	1522	-7,91	-6,73			
3877	1539	-7,63	0,14	1,82E+09	1521	-8,26	-7,17	3923	1532	-7,92	0,19	1,597E+09	1521	-8,03	-6,77	1521	-8,15	-6,97			
3884	1538	-7,05	0,16	1,83E+09	1520	-8,74	-7,65	3930	1531	-7,53	0,23	1,602E+09	1520	-8,34	-7,09	1520	-8,54	-7,37			
3891	1537	-7,20	0,18	1,83E+09	1519	-8,92	-7,82	3937	1530	-7,85	0,20	1,595E+09	1519	-8,22	-6,96	1519	-8,57	-7,39			
3898	1536	-7,54	0,20	1,84E+09	1518	-9,05	-7,95	3944	1529	-8,36	0,16	1,608E+09	1518	-8,70	-7,44	1518	-8,87	-7,70			
3905	1535	-7,89	0,20	1,83E+09	1517	-9,46	-8,37	3951	1528	-8,02	0,14	1,591E+09	1517	-9,14	-7,88	1517	-9,30	-8,12			
3912	1534	-7,95	0,18	1,83E+09	1516	-9,11	-8,02	3958	1527	-8,05	0,17	1,602E+09	1516	-9,54	-8,28	1516	-9,33	-8,15			
3919	1533	-8,49	0,15	1,85E+09	1515	-9,25	-8,15	3965	1526	-8,73	0,17	1,607E+09	1515	-9,59	-8,34	1515	-9,42	-8,24			
3926	1532	-8,47	0,20	1,85E+09	1514	-9,14	-8,05	3972	1525	-8,65	0,16	1,610E+09	1514	-9,95	-8,69	1514	-9,55	-8,37			
3933	1531	-8,74	0,19	1,86E+09	1513	-9,11	-8,01	3979	1524	-8,31	0,22	1,598E+09	1513	-9,90	-8,64	1513	-9,50	-8,32			
3940	1530	-8,38	0,18	1,85E+09	1512	-9,12	-8,02	3986	1523	-7,57	0,22	1,593E+09	1512	-9,11	-7,86	1512	-9,11	-7,94			
3947	1529	-8,15	0,22	1,86E+09	1511	-8,77	-7,68	3993	1522	-8,05	0,22	1,597E+09	1511	-9,42	-8,16	1511	-9,10	-7,92			
3954	1528	-7,85	0,16	1,85E+09	1510	-8,36	-7,26	4000	1521	-8,03	0,20	1,599E+09	1510	-9,10	-7,84	1510	-8,73	-7,55			
3961	1527	-8,50	0,16	1,84E+09	1509	-8,83	-7,74	4007	1520	-8,34	0,14	1,608E+09	1509	-8,81	-7,55	1509	-8,82	-7,64			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/I_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/I_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
3968	1526	-7,81	0,21	1,83E+09	1508	-8,74	-7,64	4014	1519	-8,22	0,17	1,601E+09	1508	-8,51	-7,26	1508	-8,62	-7,45			
3975	1525	-8,00	0,11	1,85E+09	1507	-8,28	-7,19	4021	1518	-8,70	0,20	1,601E+09	1507	-8,58	-7,33	1507	-8,43	-7,26			
3982	1524	-8,27	0,18	1,86E+09	1506	-7,60	-6,51	4028	1517	-9,14	0,23	1,599E+09	1506	-8,12	-6,86	1506	-7,86	-6,68			
3989	1523	-7,78	0,21	1,84E+09	1505	-7,34	-6,24	4035	1516	-9,54	0,22	1,610E+09	1505	-7,92	-6,67	1505	-7,63	-6,46			
3996	1522	-7,77	0,15	1,84E+09	1504	-7,79	-6,70	4042	1515	-9,60	0,26	1,617E+09	1504	-7,85	-6,59	1504	-7,82	-6,65			
4003	1521	-8,26	0,19	1,85E+09	1503	-8,20	-7,10	4047	1515	-9,59	0,13	1,543E+09	1503	-8,20	-6,95	1503	-8,20	-7,02			
4010	1520	-8,74	0,14	1,86E+09	1502	-8,25	-7,15	4054	1514	-9,95	0,16	1,548E+09	1502	-8,02	-6,76	1502	-8,13	-6,96			
4017	1519	-8,92	0,17	1,85E+09	1501	-8,40	-7,31	4061	1513	-9,90	0,13	1,554E+09	1501	-9,97	-8,71	1501	-9,18	-8,01			
4024	1518	-9,05	0,12	1,83E+09	1500	-8,48	-7,38	4068	1512	-9,11	0,17	1,535E+09	1500	-8,79	-7,54	1500	-8,64	-7,46			
4031	1517	-9,46	0,16	1,85E+09	1499	-8,40	-7,30	4075	1511	-9,42	0,16	1,540E+09	1499	-8,73	-7,47	1499	-8,56	-7,39			
4038	1516	-9,11	0,20	1,86E+09	1498	-8,18	-7,09	4082	1510	-9,10	0,16	1,538E+09	1498	-9,28	-8,02	1498	-8,73	-7,55			
4045	1515	-9,25	0,16	1,84E+09	1497	-8,25	-7,16	4089	1509	-8,81	0,17	1,538E+09	1497	-8,69	-7,43	1497	-8,47	-7,29			
4052	1514	-9,14	0,23	1,83E+09	1496	-8,46	-7,37	4096	1508	-8,51	0,11	1,540E+09	1496	-8,23	-6,97	1496	-8,35	-7,17			
4059	1513	-9,11	0,19	1,86E+09	1495	-8,78	-7,69	4103	1507	-8,58	0,17	1,550E+09	1495	-8,44	-7,18	1495	-8,61	-7,43			
4066	1512	-9,12	0,17	1,86E+09	1494	-8,68	-7,59	4110	1506	-8,12	0,18	1,539E+09	1494	-7,85	-6,59	1494	-8,27	-7,09			
4073	1511	-8,77	0,13	1,85E+09	1493	-8,63	-7,54	4117	1505	-7,92	0,18	1,543E+09	1493	-8,69	-7,43	1493	-8,66	-7,48			
4080	1510	-8,36	0,17	1,84E+09	1492	-8,79	-7,69	4124	1504	-7,85	0,16	1,534E+09	1492	-8,24	-6,98	1492	-8,51	-7,34			
4087	1509	-8,83	0,20	1,83E+09	1491	-8,67	-7,58	4131	1503	-8,20	0,19	1,539E+09	1491	-8,78	-7,52	1491	-8,72	-7,55			
4094	1508	-8,74	0,18	1,84E+09	1490	-8,67	-7,58	4138	1502	-8,02	0,19	1,545E+09	1490	-8,72	-7,47	1490	-8,70	-7,52			
4101	1507	-8,28	0,15	1,84E+09	1489	-9,17	-8,07	4145	1501	-9,97	0,15	1,598E+09	1489	-9,18	-7,92	1489	-9,17	-8,00			
4108	1506	-7,60	0,17	1,86E+09	1488	-8,72	-7,62	4152	1500	-8,79	0,15	1,552E+09	1488	-8,97	-7,71	1488	-8,84	-7,67			
4115	1505	-7,34	0,18	1,85E+09	1487	-8,95	-7,86	4159	1499	-8,73	0,19	1,549E+09	1487	-9,82	-8,57	1487	-9,39	-8,21			
4122	1504	-7,79	0,17	1,85E+09	1486	-8,66	-7,57	4166	1498	-9,28	0,16	1,557E+09	1486	-	-	1486	-8,66	-7,57			
4129	1503	-8,20	0,14	1,86E+09	1485	-8,75	-7,65	4173	1497	-8,69	0,15	1,549E+09	1485	-	-	1485	-8,75	-7,65			
4136	1502	-8,25	0,14	1,85E+09	1484	-8,40	-7,31	4180	1496	-8,23	0,18	1,529E+09	1484	-9,14	-7,88	1484	-8,77	-7,59			
4143	1501	-8,40	0,22	1,86E+09	1483	-8,57	-7,47	4187	1495	-8,44	0,17	1,567E+09	1483	-8,97	-7,71	1483	-8,77	-7,59			
4150	1500	-8,48	0,17	1,86E+09	1482	-8,33	-7,24	4194	1494	-7,85	0,13	1,534E+09	1482	-8,70	-7,44	1482	-8,52	-7,34			
4157	1499	-8,40	0,18	1,86E+09	1481	-8,40	-7,30	4201	1493	-8,69	0,14	1,559E+09	1481	-8,88	-7,63	1481	-8,64	-7,47			
4164	1498	-8,18	0,19	1,84E+09	1480	-8,60	-7,50	4208	1492	-8,24	0,15	1,552E+09	1480	-8,81	-7,56	1480	-8,70	-7,53			
4171	1497	-8,25	0,15	1,86E+09	1479	-8,94	-7,84	4215	1491	-8,78	0,16	1,564E+09	1479	-9,33	-8,08	1479	-9,14	-7,96			
4178	1496	-8,46	0,16	1,86E+09	1478	-8,60	-7,51	4223	1490	-8,72	0,11	1,550E+09	1478	-8,72	-7,46	1478	-8,66	-7,48			
4185	1495	-8,78	0,19	1,86E+09	1477	-8,61	-7,51	4229	1489	-9,18	0,19	1,554E+09	1477	-8,34	-7,08	1477	-8,47	-7,30			
4192	1494	-8,68	0,21	1,86E+09	1476	-8,27	-7,17	4237	1488	-8,97	0,14	1,549E+09	1476	-8,36	-7,10	1476	-8,31	-7,13			
4199	1493	-8,63	0,19	1,86E+09	1475	-8,10	-7,00	4244	1487	-9,82	0,16	1,613E+09	1475	-8,89	-7,64	1475	-8,49	-7,32			
4206	1492	-8,79	0,19	1,87E+09	1474	-8,17	-7,08	4251	1486	-	-	1,706E+09	1474	-8,64	-7,39	1474	-8,41	-7,23			
4213	1491	-8,67	0,23	1,86E+09	1473	-8,16	-7,06	4258	1485	-	-	1,625E+09	1473	-8,56	-7,30	1473	-8,36	-7,18			
4220	1490	-8,67	0,25	1,85E+09	1472	-8,63	-7,54	4265	1484	-9,14	0,18	1,545E+09	1472	-8,47	-7,21	1472	-8,55	-7,38			
4227	1489	-9,17	0,21	1,86E+09	1471	-8,22	-7,13	4272	1483	-8,97	0,19	1,561E+09	1471	-8,57	-7,31	1471	-8,40	-7,22			
4234	1488	-8,72	0,22	1,86E+09	1470	-8,20	-7,10	4279	1482	-8,70	0,13	1,551E+09	1470	-	-	1470	-8,20	-7,10			
4241	1487	-8,95	0,13	1,86E+09	1469	-8,55	-7,45	4286	1481	-8,88	0,13	1,569E+09	1469	-8,46	-7,21	1469	-8,51	-7,33			
4248	1486	-8,66	0,14	1,86E+09	1468	-8,08	-6,99	4293	1480	-8,81	0,17	1,548E+09	1468	-8,48	-7,22	1468	-8,28	-7,10			
4255	1485	-8,75	0,16	1,87E+09	1467	-8,93	-7,84	4300	1479	-9,33	0,15	1,580E+09	1467	-8,42	-7,16	1467	-8,67	-7,50			
4262	1484	-8,40	0,22	1,87E+09	1466	-8,84	-7,75	4307	1478	-8,72	0,18	1,556E+09	1466	-8,61	-7,35	1466	-8,73	-7,55			
4269	1483	-8,57	0,14	1,86E+09	1465	-8,94	-7,84	4314	1477	-8,34	0,17	1,540E+09	1465	-8,83	-7,57	1465	-8,88	-7,71			
4276	1482	-8,33	0,14	1,85E+09	1464	-8,94	-7,85	4321	1476	-8,36	0,22	1,609E+09	1464	-8,65	-7,39	1464	-8,79	-7,62			
4283	1481	-8,40	0,16	1,87E+09	1463	-8,62	-7,52	4328	1475	-8,89	0,17	1,630E+09	1463	-8,35	-7,09	1463	-8,48	-7,31			
4290	1480	-8,60	0,18	1,86E+09	1462	-8,53	-7,44	4335	1474	-8,64	0,17	1,598E+09	1462	-8,02	-6,76	1462	-8,28	-7,10			
4297	1479	-8,94	0,21	1,86E+09	1461	-8,60	-7,51	4342	1473	-8,56	0,20	1,597E+09	1461	-8,27	-7,01	1461	-8,43	-7,26			
4304	1478	-8,60	0,18	1,86E+09	1460	-8,56	-7,46	4349	1472	-8,47	0,20	1,581E+09	1460	-8,50	-7,24	1460	-8,53	-7,35			
4311	1477	-8,61	0,19	1,87E+09	1459	-8,27	-7,17	4356	1471	-8,57	0,21	1,581E+09	1459	-7,86	-6,60	1459	-8,06	-6,89			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_\text{p}$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_\text{p}$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
5018	1376	-8,72	0,18	1,86E+09	1358	-8,36	-7,27	5072	1369	-9,03	0,20	1,542E+09	1358	-8,37	-7,11	1358	-8,37	-7,19			
5025	1375	-8,72	0,16	1,86E+09	1357	-8,44	-7,35	5079	1368	-9,10	0,21	1,543E+09	1357	-8,35	-7,09	1357	-8,40	-7,22			
5032	1374	-8,46	0,11	1,85E+09	1356	-8,70	-7,61	5086	1367	-8,67	0,22	1,524E+09	1356	-8,13	-6,87	1356	-8,42	-7,24			
5039	1373	-8,46	0,11	1,83E+09	1355	-8,29	-7,20	5093	1366	-8,92	0,24	1,524E+09	1355	-8,32	-7,06	1355	-8,30	-7,13			
5046	1372	-8,12	0,17	1,86E+09	1354	-7,98	-6,89	5100	1365	-8,26	0,26	1,519E+09	1354	-8,01	-6,75	1354	-7,99	-6,82			
5053	1371	-8,70	0,14	1,85E+09	1353	-8,03	-6,94	5107	1364	-8,25	0,23	1,530E+09	1353	-7,83	-6,57	1353	-7,93	-6,75			
5060	1371	-8,28	0,17	1,84E+09	1352	-7,97	-6,87	5114	1363	-8,64	0,21	1,540E+09	1352	-8,06	-6,81	1352	-8,02	-6,84			
5067	1370	-8,22	0,20	1,86E+09	1351	-8,14	-7,05	5121	1362	-8,74	0,21	1,536E+09	1351	-8,11	-6,86	1351	-8,13	-6,95			
5074	1369	-8,55	0,18	1,87E+09	1350	-8,02	-6,92	5128	1361	-8,59	0,24	1,524E+09	1350	-8,01	-6,75	1350	-8,01	-6,84			
5081	1368	-8,86	0,13	1,88E+09	1349	-8,19	-7,10	5135	1360	-8,28	0,27	1,521E+09	1349	-8,37	-7,11	1349	-8,28	-7,10			
5088	1367	-8,68	0,15	1,86E+09	1348	-7,90	-6,81	5142	1359	-8,45	0,22	1,522E+09	1348	-8,14	-6,89	1348	-8,02	-6,85			
5095	1366	-8,45	0,15	1,85E+09	1347	-8,15	-7,06	5149	1358	-8,37	0,20	1,531E+09	1347	-8,39	-7,14	1347	-8,27	-7,10			
5102	1365	-8,63	0,16	1,85E+09	1346	-8,00	-6,90	5156	1357	-8,35	0,22	1,538E+09	1346	-8,01	-6,75	1346	-8,00	-6,83			
5109	1364	-8,98	0,14	1,85E+09	1345	-8,16	-7,07	5163	1356	-8,13	0,20	1,521E+09	1345	-8,55	-7,29	1345	-8,36	-7,18			
5116	1363	-8,56	0,14	1,86E+09	1344	-8,00	-6,90	5170	1355	-8,32	0,20	1,542E+09	1344	-8,34	-7,08	1344	-8,17	-6,99			
5123	1362	-8,67	0,15	1,86E+09	1343	-7,75	-6,65	5177	1354	-8,01	0,23	1,521E+09	1343	-8,53	-7,27	1343	-8,14	-6,96			
5130	1361	-8,68	0,18	1,86E+09	1342	-7,64	-6,54	5184	1353	-7,83	0,20	1,519E+09	1342	-8,27	-7,01	1342	-7,95	-6,78			
5137	1360	-8,68	0,14	1,87E+09	1341	-8,04	-6,95	5192	1352	-8,06	0,22	1,524E+09	1341	-8,77	-7,51	1341	-8,41	-7,23			
5144	1359	-8,62	0,16	1,86E+09	1340	-8,18	-7,08	5199	1351	-8,11	0,24	1,519E+09	1340	-8,44	-7,18	1340	-8,31	-7,13			
5151	1358	-8,36	0,15	1,86E+09	1339	-7,79	-6,69	5206	1350	-8,01	0,19	1,522E+09	1339	-8,09	-6,84	1339	-7,94	-6,76			
5158	1357	-8,44	0,13	1,86E+09	1338	-7,75	-6,65	5213	1349	-8,37	0,22	1,530E+09	1338	-7,98	-6,72	1338	-7,86	-6,69			
5165	1356	-8,70	0,15	1,87E+09	1337	-7,78	-6,68	5220	1348	-8,14	0,22	1,533E+09	1337	-7,75	-6,49	1337	-7,76	-6,59			
5172	1355	-8,29	0,18	1,86E+09	1336	-7,57	-6,47	5227	1347	-8,39	0,17	1,539E+09	1336	-8,23	-6,97	1336	-7,90	-6,72			
5179	1354	-7,98	0,15	1,86E+09	1335	-7,75	-6,66	5234	1346	-8,01	0,21	1,516E+09	1335	-8,05	-6,80	1335	-7,90	-6,73			
5186	1353	-8,03	0,18	1,84E+09	1334	-7,97	-6,87	5241	1345	-8,55	0,21	1,525E+09	1334	-7,85	-6,59	1334	-7,91	-6,73			
5193	1352	-7,97	0,19	1,86E+09	1333	-8,16	-7,07	5248	1344	-8,34	0,18	1,513E+09	1333	-7,95	-6,69	1333	-8,06	-6,88			
5200	1351	-8,14	0,13	1,85E+09	1332	-8,55	-7,45	5255	1343	-8,53	0,21	1,509E+09	1332	-8,17	-6,91	1332	-8,36	-7,18			
5207	1350	-8,02	0,16	1,86E+09	1331	-8,39	-7,30	5262	1342	-8,27	0,23	1,520E+09	1331	-8,50	-7,25	1331	-8,45	-7,27			
5214	1349	-8,19	0,17	1,86E+09	1330	-8,15	-7,06	5269	1341	-8,77	0,21	1,537E+09	1330	-8,10	-6,84	1330	-8,12	-6,95			
5221	1348	-7,90	0,12	1,85E+09	1329	-8,50	-7,41	5276	1340	-8,44	0,24	1,520E+09	1329	-8,24	-6,98	1329	-8,37	-7,19			
5228	1347	-8,15	0,20	1,86E+09	1328	-8,14	-7,04	5283	1339	-8,09	0,23	1,520E+09	1328	-7,87	-6,61	1328	-8,01	-6,83			
5235	1346	-8,00	0,15	1,86E+09	1327	-8,08	-6,99	5290	1338	-7,98	0,29	1,515E+09	1327	-8,44	-7,18	1327	-8,26	-7,08			
5242	1345	-8,16	0,10	1,86E+09	1326	-8,13	-7,03	5297	1337	-7,75	0,24	1,522E+09	1326	-8,29	-7,03	1326	-8,21	-7,03			
5249	1344	-8,00	0,17	1,84E+09	1325	-8,07	-6,97	5304	1336	-8,23	0,21	1,522E+09	1325	-8,50	-7,24	1325	-8,28	-7,11			
5256	1343	-7,75	0,17	1,85E+09	1324	-8,32	-7,23	5311	1335	-8,05	0,21	1,514E+09	1324	-8,38	-7,12	1324	-8,35	-7,18			
5263	1342	-7,64	0,17	1,85E+09	1323	-8,31	-7,22	5318	1334	-7,85	0,20	1,523E+09	1323	-8,46	-7,20	1323	-8,39	-7,21			
5270	1341	-8,04	0,13	1,85E+09	1322	-8,22	-7,13	5325	1333	-7,95	0,16	1,516E+09	1322	-8,25	-6,99	1322	-8,23	-7,06			
5277	1340	-8,18	0,15	1,86E+09	1321	-8,22	-7,13	5332	1332	-8,17	0,21	1,515E+09	1321	-8,42	-7,17	1321	-8,32	-7,15			
5284	1339	-7,79	0,14	1,85E+09	1320	-8,71	-7,61	5339	1331	-8,50	0,18	1,517E+09	1320	-8,70	-7,45	1320	-8,71	-7,53			
5291	1338	-7,75	0,17	1,85E+09	1319	-8,24	-7,14	5346	1330	-8,10	0,18	1,508E+09	1319	-9,15	-7,89	1319	-8,69	-7,52			
5298	1337	-7,78	0,15	1,84E+09	1318	-8,70	-7,60	5353	1329	-8,24	0,24	1,512E+09	1318	-8,34	-7,08	1318	-8,52	-7,34			
5305	1336	-7,57	0,16	1,85E+09	1317	-8,80	-7,71	5360	1328	-7,87	0,22	1,505E+09	1317	-8,81	-7,55	1317	-8,81	-7,63			
5312	1335	-7,75	0,18	1,86E+09	1316	-8,79	-7,70	5367	1327	-8,44	0,19	1,508E+09	1316	-8,42	-7,16	1316	-8,61	-7,43			
5319	1334	-7,97	0,14	1,85E+09	1315	-8,72	-7,62	5374	1326	-8,29	0,22	1,520E+09	1315	-9,11	-7,85	1315	-8,91	-7,74			
5326	1333	-8,16	0,19	1,86E+09	1314	-8,94	-7,84	5381	1325	-8,50	0,23	1,518E+09	1314	-8,77	-7,52	1314	-8,86	-7,68			
5333	1332	-8,55	0,13	1,87E+09	1313	-8,52	-7,43	5388	1324	-8,38	0,22	1,508E+09	1313	-8,08	-6,82	1313	-8,30	-7,12			
5340	1331	-8,39	0,13	1,88E+09	1312	-8,44	-7,34	5395	1323	-8,46	0,24	1,516E+09	1312	-	-	1312	-8,44	-7,34			
5347	1330	-8,15	0,15	1,84E+09	1311	-8,16	-7,07	5402	1322	-8,25	0,22	1,512E+09	1311	-8,19	-6,93	1311	-8,18	-7,00			
5354	1329	-8,50	0,13	1,85E+09	1310	-8,07	-6,98	5409	1321	-8,42	0,20	1,511E+09	1310	-8,12	-6,86	1310	-8,10	-6,92			
5361	1328	-8,14	0,15	1,83E+09	1309	-8,66	-7,57	5416	1320	-8,70	0,20	1,513E+09	1309	-8,12	-6,87	1309	-8,39	-7,22			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
5716	1277	-8,80	0,15	1,87E+09	1258	-8,86	-7,76	-	-	-	-	-	1258	-8,36	-7,10	1258	-8,61	-7,43			
5723	1276	-8,75	0,20	1,86E+09	1257	-8,90	-7,80	5760	1271	-	-	1,774E+09	1257	-8,60	-7,34	1257	-8,75	-7,57			
5730	1275	-8,83	0,19	1,85E+09	1256	-8,61	-7,51	5767	1270	-	-	1,587E+09	1256	-9,12	-7,86	1256	-8,86	-7,69			
5737	1274	-8,79	0,19	1,88E+09	1255	-8,73	-7,64	5774	1269	-8,76	0,22	1,537E+09	1255	-8,90	-7,64	1255	-8,82	-7,64			
5744	1273	-8,54	0,19	1,86E+09	1254	-8,88	-7,78	5781	1268	-8,57	0,24	1,557E+09	1254	-8,26	-7,00	1254	-8,57	-7,39			
5751	1272	-8,45	0,15	1,86E+09	1253	-8,70	-7,60	5788	1267	-8,83	0,21	1,545E+09	1253	-8,29	-7,04	1253	-8,50	-7,32			
5758	1271	-8,20	0,20	1,84E+09	1252	-9,35	-8,26	5795	1266	-9,06	0,20	1,554E+09	1252	-8,39	-7,13	1252	-8,87	-7,69			
5765	1270	-8,55	0,19	1,86E+09	1251	-8,65	-7,56	5803	1264	-8,43	0,22	1,541E+09	1251	-8,67	-7,41	1251	-8,66	-7,49			
5772	1269	-8,96	0,16	1,87E+09	1250	-8,94	-7,85	5810	1263	-8,87	0,22	1,549E+09	1250	-8,21	-6,95	1250	-8,57	-7,40			
5779	1268	-8,36	0,20	1,85E+09	1249	-9,00	-7,90	5817	1262	-8,74	0,28	1,551E+09	1249	-8,68	-7,43	1249	-8,84	-7,66			
5786	1267	-8,85	0,24	1,85E+09	1248	-8,90	-7,81	5824	1261	-8,56	0,22	1,551E+09	1248	-8,45	-7,19	1248	-8,68	-7,50			
5793	1266	-8,95	0,17	1,88E+09	1247	-8,48	-7,39	5831	1260	-9,08	0,16	1,537E+09	1247	-8,80	-7,55	1247	-8,64	-7,47			
5800	1265	-8,99	0,20	1,87E+09	1246	-8,32	-7,23	5838	1259	-8,41	0,21	1,560E+09	1246	-8,66	-7,40	1246	-8,49	-7,31			
5807	1264	-8,81	0,15	1,85E+09	1245	-8,68	-7,59	5845	1258	-8,36	0,17	1,548E+09	1245	-8,44	-7,19	1245	-8,56	-7,39			
5814	1263	-8,65	0,18	1,86E+09	1244	-8,59	-7,49	5852	1257	-8,60	0,22	1,543E+09	1244	-8,42	-7,16	1244	-8,51	-7,33			
5821	1262	-8,65	0,22	1,87E+09	1243	-8,53	-7,44	5859	1256	-9,12	0,23	1,559E+09	1243	-8,16	-6,90	1243	-8,35	-7,17			
5828	1261	-8,88	0,18	1,87E+09	1242	-8,63	-7,54	5866	1255	-8,90	0,21	1,561E+09	1242	-8,55	-7,30	1242	-8,59	-7,42			
5835	1260	-8,71	0,17	1,87E+09	1241	-7,96	-6,87	5873	1254	-8,26	0,20	1,560E+09	1241	-8,43	-7,17	1241	-8,19	-7,02			
5842	1259	-8,95	0,17	1,85E+09	1240	-8,36	-7,27	5880	1253	-8,29	0,22	1,561E+09	1240	-8,56	-7,31	1240	-8,46	-7,29			
5849	1258	-8,86	0,20	1,86E+09	1239	-8,12	-7,02	5887	1252	-8,39	0,29	1,540E+09	1239	-8,64	-7,39	1239	-8,38	-7,21			
5856	1257	-8,90	0,21	1,87E+09	1238	-8,35	-7,25	5894	1251	-8,67	0,22	1,561E+09	1238	-8,67	-7,41	1238	-8,51	-7,33			
5863	1256	-8,61	0,16	1,86E+09	1237	-8,55	-7,45	5901	1250	-8,21	0,23	1,543E+09	1237	-8,46	-7,20	1237	-8,50	-7,33			
5870	1255	-8,73	0,18	1,85E+09	1236	-8,65	-7,56	5908	1249	-8,68	0,20	1,561E+09	1236	-8,47	-7,21	1236	-8,56	-7,38			
5877	1254	-8,88	0,19	1,88E+09	1235	-8,68	-7,59	5915	1248	-8,45	0,25	1,560E+09	1235	-8,62	-7,36	1235	-8,65	-7,48			
5884	1253	-8,70	0,18	1,87E+09	1234	-8,41	-7,32	5922	1247	-8,85	0,25	1,574E+09	1234	-8,90	-7,64	1234	-8,66	-7,48			
5891	1252	-9,35	0,19	1,83E+09	1233	-8,23	-7,13	5929	1247	-8,76	0,23	1,563E+09	1233	-8,79	-7,54	1233	-8,51	-7,34			
5898	1251	-8,65	0,19	1,87E+09	1232	-7,93	-6,84	5936	1246	-8,66	0,20	1,573E+09	1232	-8,95	-7,69	1232	-8,44	-7,26			
5905	1250	-8,94	0,13	1,88E+09	1231	-7,75	-6,65	5943	1245	-8,44	0,22	1,557E+09	1231	-8,68	-7,43	1231	-8,22	-7,04			
5912	1249	-9,00	0,19	1,90E+09	1230	-8,07	-6,98	5950	1244	-8,42	0,15	1,555E+09	1230	-8,41	-7,15	1230	-8,24	-7,07			
5919	1248	-8,90	0,14	1,87E+09	1229	-8,44	-7,35	5957	1243	-8,16	0,26	1,547E+09	1229	-8,68	-7,43	1229	-8,56	-7,39			
5926	1247	-8,48	0,16	1,87E+09	1228	-8,30	-7,21	5964	1242	-8,55	0,23	1,565E+09	1228	-8,48	-7,22	1228	-8,39	-7,21			
5933	1246	-8,32	0,20	1,87E+09	1227	-8,23	-7,13	5971	1241	-8,43	0,19	1,574E+09	1227	-8,79	-7,53	1227	-8,51	-7,33			
5940	1245	-8,68	0,19	1,88E+09	1226	-8,27	-7,17	5978	1240	-8,56	0,19	1,575E+09	1226	-8,50	-7,24	1226	-8,38	-7,21			
5947	1244	-8,59	0,21	1,87E+09	1225	-8,17	-7,07	5985	1239	-8,64	0,21	1,576E+09	1225	-8,58	-7,32	1225	-8,37	-7,20			
5954	1243	-8,53	0,17	1,86E+09	1224	-7,84	-6,75	5992	1238	-8,67	0,22	1,562E+09	1224	-8,69	-7,43	1224	-8,27	-7,09			
5961	1242	-8,63	0,17	1,88E+09	1223	-7,85	-6,75	5999	1237	-8,46	0,13	1,565E+09	1223	-7,91	-6,66	1223	-7,88	-6,71			
5968	1241	-7,96	0,20	1,89E+09	1222	-8,01	-6,91	6006	1236	-8,47	0,20	1,557E+09	1222	-8,38	-7,12	1222	-8,19	-7,02			
5975	1240	-8,36	0,24	1,88E+09	1221	-7,94	-6,85	6013	1235	-8,62	0,26	1,573E+09	1221	-8,44	-7,18	1221	-8,19	-7,01			
5982	1239	-8,12	0,13	1,88E+09	1220	-8,10	-7,00	6020	1234	-8,90	0,22	1,585E+09	1220	-	-	1220	-8,10	-7,00			
5989	1238	-8,35	0,18	1,88E+09	1219	-8,39	-7,29	6027	1233	-8,79	0,17	1,575E+09	1219	-8,28	-7,03	1219	-8,33	-7,16			
5996	1237	-8,55	0,14	1,89E+09	1218	-8,65	-7,55	6034	1232	-8,95	0,21	1,559E+09	1218	-8,62	-7,36	1218	-8,63	-7,46			
6003	1236	-8,65	0,20	1,88E+09	1217	-8,54	-7,44	6041	1231	-8,68	0,20	1,572E+09	1217	-8,36	-7,10	1217	-8,45	-7,27			
6010	1235	-8,68	0,22	1,88E+09	1216	-7,95	-6,86	6048	1230	-8,41	0,20	1,554E+09	1216	-8,45	-7,19	1216	-8,20	-7,02			
6017	1234	-8,41	0,18	1,89E+09	1215	-7,88	-6,79	6055	1229	-8,68	0,18	1,564E+09	1215	-8,25	-6,99	1215	-8,06	-6,89			
6024	1233	-8,23	0,14	1,89E+09	1214	-7,93	-6,84	6062	1228	-8,48	0,23	1,572E+09	1214	-8,54	-7,28	1214	-8,23	-7,06			
6031	1232	-7,93	0,14	1,88E+09	1213	-8,24	-7,15	6069	1227	-8,79	0,22	1,582E+09	1213	-8,28	-7,02	1213	-8,26	-7,08			
6038	1231	-7,75	0,19	1,87E+09	1212	-8,46	-7,37	6076	1226	-8,50	0,24	1,579E+09	1212	-8,38	-7,13	1212	-8,42	-7,25			
6045	1230	-8,07	0,18	1,88E+09	1211	-8,12	-7,03	6083	1225	-8,58	0,25	1,580E+09	1211	-8,28	-7,02	1211	-8,20	-7,02			
6052	1229	-8,44	0,15	1,89E+09	1210	-7,69	-6,60	6090	1224	-8,69	0,16	1,565E+09	1210	-8,10	-6,84	1210	-7,90	-6,72			
6059	1228	-8,30	0,18	1,89E+09	1209	-8,33	-7,23	6097	1223	-7,91	0,24	1,570E+09	1209	-8,46	-7,20	1209	-8,39	-7,22			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
6066	1227	-8,23	0,19	1,89E+09	1208	-8,36	-7,27	6104	1222	-8,38	0,24	1,566E+09	1208	-8,25	-6,99	1208	-8,30	-7,13			
6073	1226	-8,27	0,23	1,89E+09	1207	-8,31	-7,21	6111	1221	-8,44	0,23	1,567E+09	1207	-8,71	-7,45	1207	-8,51	-7,33			
6080	1225	-8,17	0,21	1,89E+09	1206	-8,56	-7,46	6119	1219	-8,28	0,21	1,579E+09	1206	-8,85	-7,59	1206	-8,71	-7,53			
6087	1224	-7,84	0,14	1,87E+09	1205	-8,59	-7,49	6125	1218	-8,62	0,25	1,578E+09	1205	-8,57	-7,31	1205	-8,58	-7,40			
6094	1223	-7,85	0,19	1,88E+09	1204	-8,49	-7,39	6133	1217	-8,36	0,18	1,575E+09	1204	-8,56	-7,30	1204	-8,52	-7,35			
6101	1222	-8,01	0,19	1,89E+09	1203	-8,86	-7,76	6140	1216	-8,45	0,17	1,580E+09	1203	-8,65	-7,39	1203	-8,75	-7,58			
6108	1221	-7,94	0,19	1,91E+09	1202	-8,54	-7,45	6147	1215	-8,25	0,22	1,563E+09	1202	-8,73	-7,47	1202	-8,63	-7,46			
6115	1220	-8,10	0,17	1,88E+09	1201	-8,46	-7,36	6154	1214	-8,54	0,20	1,571E+09	1201	-8,62	-7,36	1201	-8,54	-7,36			
6122	1219	-8,39	0,18	1,88E+09	1200	-8,34	-7,24	6161	1213	-8,28	0,18	1,571E+09	1200	-8,49	-7,24	1200	-8,42	-7,24			
6129	1218	-8,65	0,15	1,90E+09	1199	-8,89	-7,80	6168	1212	-8,38	0,23	1,578E+09	1199	-8,49	-7,23	1199	-8,69	-7,51			
6136	1217	-8,54	0,22	1,90E+09	1198	-8,44	-7,35	6175	1211	-8,28	0,23	1,581E+09	1198	-8,70	-7,44	1198	-8,57	-7,40			
6143	1216	-7,95	0,20	1,88E+09	1197	-8,35	-7,25	6182	1210	-8,10	0,24	1,577E+09	1197	-8,66	-7,41	1197	-8,51	-7,33			
6150	1215	-7,88	0,19	1,88E+09	1196	-8,47	-7,37	6189	1209	-8,46	0,21	1,569E+09	1196	-8,88	-7,62	1196	-8,68	-7,50			
6157	1214	-7,93	0,23	1,88E+09	1195	-8,34	-7,25	6196	1208	-8,25	0,22	1,565E+09	1195	-8,78	-7,52	1195	-8,56	-7,39			
6164	1213	-8,24	0,21	1,89E+09	1194	-8,36	-7,26	6203	1207	-8,71	0,18	1,581E+09	1194	-8,71	-7,46	1194	-8,54	-7,36			
6171	1212	-8,46	0,15	1,90E+09	1193	-8,00	-6,91	6210	1206	-8,85	0,21	1,585E+09	1193	-8,54	-7,28	1193	-8,27	-7,09			
6178	1211	-8,12	0,19	1,88E+09	1192	-8,13	-7,03	6217	1205	-8,57	0,19	1,586E+09	1192	-8,43	-7,17	1192	-8,28	-7,10			
6185	1210	-7,69	0,23	1,89E+09	1191	-7,88	-6,79	6224	1204	-8,56	0,21	1,573E+09	1191	-8,61	-7,35	1191	-8,25	-7,07			
6192	1209	-8,33	0,18	1,87E+09	1190	-8,10	-7,01	6231	1203	-8,65	0,24	1,582E+09	1190	-8,40	-7,14	1190	-8,25	-7,08			
6199	1208	-8,36	0,23	1,89E+09	1189	-8,38	-7,29	6238	1202	-8,73	0,23	1,576E+09	1189	-7,93	-6,67	1189	-8,15	-6,98			
6206	1207	-8,31	0,16	1,90E+09	1188	-7,97	-6,87	6245	1201	-8,62	0,21	1,574E+09	1188	-8,41	-7,15	1188	-8,19	-7,01			
6213	1206	-8,56	0,17	1,90E+09	1187	-7,90	-6,80	6252	1200	-8,49	0,20	1,566E+09	1187	-8,18	-6,93	1187	-8,04	-6,86			
6220	1205	-8,59	0,15	1,88E+09	1186	-7,95	-6,85	6259	1199	-8,49	0,19	1,572E+09	1186	-8,31	-7,05	1186	-8,13	-6,95			
6227	1204	-8,49	0,19	1,80E+09	1185	-7,79	-6,70	6266	1198	-8,70	0,19	1,575E+09	1185	-7,88	-6,62	1185	-7,83	-6,66			
6234	1203	-8,86	0,18	1,80E+09	1184	-8,00	-6,91	6273	1197	-8,66	0,23	1,528E+09	1184	-8,32	-7,06	1184	-8,16	-6,99			
6241	1202	-8,54	0,16	1,81E+09	1183	-7,84	-6,75	6280	1196	-8,88	0,23	1,524E+09	1183	-7,99	-6,74	1183	-7,92	-6,74			
6248	1201	-8,46	0,15	1,80E+09	1182	-8,31	-7,21	6287	1195	-8,78	0,22	1,518E+09	1182	-8,43	-7,17	1182	-8,37	-7,19			
6255	1200	-8,34	0,14	1,81E+09	1181	-8,07	-6,98	6294	1194	-8,71	0,22	1,521E+09	1181	-	-	1181	-8,07	-6,98			
6262	1199	-8,89	0,16	1,80E+09	1180	-8,28	-7,19	6301	1193	-8,54	0,21	1,528E+09	1180	-8,43	-7,17	1180	-8,35	-7,18			
6269	1198	-8,44	0,18	1,80E+09	1179	-8,06	-6,97	6308	1192	-8,43	0,27	1,518E+09	1179	-8,61	-7,35	1179	-8,34	-7,16			
6276	1197	-8,35	0,21	1,80E+09	1178	-8,17	-7,08	6315	1191	-8,61	0,20	1,510E+09	1178	-8,43	-7,17	1178	-8,30	-7,12			
6283	1196	-8,47	0,15	1,81E+09	1177	-8,28	-7,19	6322	1190	-8,40	0,20	1,507E+09	1177	-8,35	-7,09	1177	-8,31	-7,14			
6290	1195	-8,34	0,17	1,81E+09	1176	-8,19	-7,10	6336	1188	-7,93	0,20	1,498E+09	1176	-8,22	-6,96	1176	-8,21	-7,03			
6297	1194	-8,36	0,14	1,80E+09	1175	-8,40	-7,30	6343	1187	-8,41	0,19	1,525E+09	1175	-8,19	-6,93	1175	-8,29	-7,12			
6304	1193	-8,00	0,15	1,81E+09	1174	-8,59	-7,49	6350	1186	-8,18	0,18	1,519E+09	1174	-8,52	-7,26	1174	-8,55	-7,38			
6311	1192	-8,13	0,14	1,80E+09	1173	-8,29	-7,19	6357	1186	-8,31	0,22	1,524E+09	1173	-8,31	-7,05	1173	-8,30	-7,12			
6318	1191	-7,88	0,19	1,80E+09	1172	-8,51	-7,41	6364	1185	-7,88	0,19	1,497E+09	1172	-8,08	-6,82	1172	-8,30	-7,12			
6325	1190	-8,10	0,18	1,81E+09	1171	-8,23	-7,14	6371	1184	-8,32	0,19	1,506E+09	1171	-8,31	-7,05	1171	-8,27	-7,10			
6332	1189	-8,38	0,21	1,81E+09	1170	-8,43	-7,33	6378	1183	-7,99	0,27	1,501E+09	1170	-9,42	-8,16	1170	-8,92	-7,75			
6339	1188	-7,97	0,14	1,81E+09	1169	-8,31	-7,21	6385	1182	-8,43	0,20	1,519E+09	1169	-8,47	-7,21	1169	-8,39	-7,21			
6346	1187	-7,90	0,18	1,80E+09	1168	-8,01	-6,91	6393	1180	-8,43	0,25	1,518E+09	1168	-8,45	-7,19	1168	-8,23	-7,05			
6353	1186	-7,95	0,19	1,79E+09	1167	-8,22	-7,12	6399	1179	-8,61	0,26	1,523E+09	1167	-8,24	-6,98	1167	-8,23	-7,05			
6360	1185	-7,79	0,13	1,80E+09	1166	-7,73	-6,64	6407	1178	-8,43	0,19	1,502E+09	1166	-8,03	-6,77	1166	-7,88	-6,71			
6367	1184	-8,00	0,16	1,81E+09	1165	-8,22	-7,13	6414	1177	-8,35	0,23	1,506E+09	1165	-8,41	-7,16	1165	-8,32	-7,14			
6374	1183	-7,84	0,21	1,81E+09	1164	-8,39	-7,30	6421	1176	-8,22	0,26	1,496E+09	1164	-7,95	-6,69	1164	-8,17	-7,00			
6381	1182	-8,31	0,16	1,81E+09	1163	-8,15	-7,06	6428	1175	-8,19	0,22	1,499E+09	1163	-8,01	-6,76	1163	-8,08	-6,91			
6388	1181	-8,07	0,17	1,80E+09	1162	-8,36	-7,26	6435	1174	-8,52	0,18	1,516E+09	1162	-7,64	-6,38	1162	-8,00	-6,82			
6395	1180	-8,28	0,16	1,80E+09	1161	-8,08	-6,98	6442	1173	-8,31	0,17	1,507E+09	1161	-8,15	-6,90	1161	-8,11	-6,94			
6402	1179	-8,06	0,18	1,80E+09	1160	-8,50	-7,41	6449	1172	-8,08	0,23	1,512E+09	1160	-7,90	-6,64	1160	-8,20	-7,03			
6409	1178	-8,17	0,19	1,80E+09	1159	-8,01	-6,91	6456	1171	-8,31	0,20	1,503E+09	1159	-7,90	-6,64	1159	-7,95	-6,78			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
6416	1177	-8,28	0,13	1,80E+09	1158	-8,38	-7,28	6463	1170	-9,42	0,23	1,538E+09	1158	-7,97	-6,71	1158	-8,17	-7,00			
6423	1176	-8,19	0,12	1,80E+09	1157	-8,38	-7,28	6470	1169	-8,47	0,23	1,497E+09	1157	-8,35	-7,09	1157	-8,36	-7,19			
6430	1175	-8,40	0,14	1,80E+09	1156	-8,22	-7,13	6477	1168	-8,45	0,17	1,489E+09	1156	-8,40	-7,14	1156	-8,31	-7,14			
6437	1174	-8,59	0,17	1,80E+09	1155	-8,89	-7,79	6484	1167	-8,24	0,17	1,496E+09	1155	-8,63	-7,37	1155	-8,76	-7,58			
6444	1173	-8,29	0,15	1,80E+09	1154	-8,52	-7,42	6491	1166	-8,03	0,25	1,498E+09	1154	-8,62	-7,36	1154	-8,57	-7,39			
6451	1172	-8,51	0,18	1,79E+09	1153	-8,93	-7,84	6498	1165	-8,41	0,21	1,515E+09	1153	-8,57	-7,31	1153	-8,75	-7,57			
6458	1171	-8,23	0,12	1,79E+09	1152	-9,06	-7,96	6505	1164	-7,95	0,20	1,507E+09	1152	-8,78	-7,52	1152	-8,92	-7,74			
6465	1170	-8,43	0,15	1,81E+09	1151	-9,07	-7,97	6512	1163	-8,01	0,18	1,513E+09	1151	-8,89	-7,64	1151	-8,98	-7,81			
6472	1169	-8,31	0,18	1,80E+09	1150	-8,87	-7,77	6519	1162	-7,64	0,20	1,490E+09	1150	-8,04	-6,78	1150	-8,45	-7,28			
6479	1168	-8,01	0,15	1,78E+09	1149	-8,62	-7,53	6526	1161	-8,15	0,23	1,507E+09	1149	-8,69	-7,43	1149	-8,66	-7,48			
6486	1167	-8,22	0,15	1,79E+09	1148	-8,66	-7,56	6533	1160	-7,90	0,26	1,489E+09	1148	-8,84	-7,58	1148	-8,75	-7,57			
6493	1166	-7,73	0,17	1,79E+09	1147	-8,12	-7,02	6540	1159	-7,90	0,19	1,497E+09	1147	-8,91	-7,65	1147	-8,51	-7,34			
6500	1165	-8,22	0,16	1,80E+09	1146	-8,35	-7,26	6547	1158	-7,97	0,16	1,508E+09	1146	-	-	1146	-8,35	-7,26			
6507	1164	-8,39	0,16	1,80E+09	1145	-8,63	-7,53	6554	1157	-8,35	0,22	1,510E+09	1145	-9,52	-8,26	1145	-9,07	-7,90			
6514	1163	-8,15	0,15	1,79E+09	1144	-8,73	-7,63	6561	1156	-8,40	0,23	1,508E+09	1144	-8,94	-7,68	1144	-8,83	-7,66			
6521	1162	-8,36	0,13	1,79E+09	1143	-8,67	-7,58	6568	1155	-8,63	0,19	1,516E+09	1143	-8,95	-7,69	1143	-8,81	-7,64			
6528	1161	-8,08	0,16	1,80E+09	1142	-8,93	-7,84	6575	1154	-8,62	0,20	1,499E+09	1142	-8,60	-7,34	1142	-8,76	-7,59			
6535	1160	-8,50	0,15	1,80E+09	1141	-8,92	-7,83	6582	1153	-8,57	0,16	1,500E+09	1141	-9,11	-7,86	1141	-9,02	-7,84			
6542	1159	-8,01	0,21	1,79E+09	1140	-8,71	-7,61	6589	1152	-8,78	0,22	1,484E+09	1140	-8,93	-7,67	1140	-8,82	-7,64			
6549	1158	-8,38	0,22	1,80E+09	1139	-8,70	-7,61	6596	1151	-8,89	0,23	1,502E+09	1139	-8,63	-7,37	1139	-8,67	-7,49			
6556	1157	-8,38	0,15	1,79E+09	1138	-8,69	-7,60	6603	1150	-8,04	0,24	1,499E+09	1138	-8,89	-7,63	1138	-8,79	-7,61			
6563	1156	-8,22	0,16	1,78E+09	1137	-8,63	-7,54	6610	1149	-8,69	0,20	1,500E+09	1137	-8,00	-6,74	1137	-8,31	-7,14			
6570	1155	-8,89	0,16	1,79E+09	1136	-8,39	-7,29	6617	1148	-8,84	0,24	1,504E+09	1136	-8,40	-7,14	1136	-8,39	-7,22			
6577	1154	-8,52	0,17	1,79E+09	1135	-8,49	-7,40	6624	1147	-8,91	0,14	1,509E+09	1135	-8,15	-6,89	1135	-8,32	-7,15			
6584	1153	-8,93	0,13	1,80E+09	1134	-7,98	-6,89	6631	1146	-	-	1,665E+09	1134	-8,52	-7,26	1134	-8,25	-7,07			
6591	1152	-9,06	0,18	1,79E+09	1133	-8,06	-6,96	6638	1145	-9,52	0,22	1,521E+09	1133	-8,17	-6,92	1133	-8,11	-6,94			
6598	1151	-9,07	0,14	1,79E+09	1132	-8,33	-7,23	6645	1144	-8,94	0,17	1,509E+09	1132	-8,91	-7,65	1132	-8,62	-7,44			
6605	1150	-8,87	0,13	1,79E+09	1131	-8,61	-7,52	6652	1143	-8,95	0,21	1,520E+09	1131	-8,20	-6,94	1131	-8,41	-7,23			
6612	1149	-8,62	0,17	1,79E+09	1130	-8,68	-7,58	6659	1142	-8,60	0,19	1,505E+09	1130	-8,88	-7,63	1130	-8,78	-7,61			
6619	1148	-8,66	0,15	1,78E+09	1129	-8,12	-7,02	6666	1141	-9,11	0,27	1,516E+09	1129	-8,33	-7,07	1129	-8,22	-7,05			
6626	1147	-8,12	0,17	1,79E+09	1128	-8,29	-7,19	6673	1140	-8,93	0,21	1,521E+09	1128	-8,92	-7,66	1128	-8,61	-7,43			
6633	1146	-8,35	0,12	1,79E+09	1127	-8,19	-7,10	6680	1139	-8,63	0,17	1,513E+09	1127	-8,57	-7,31	1127	-8,38	-7,20			
6640	1145	-8,63	0,13	1,78E+09	1126	-8,17	-7,08	6687	1138	-8,89	0,19	1,517E+09	1126	-8,73	-7,47	1126	-8,45	-7,28			
6647	1144	-8,73	0,10	1,78E+09	1125	-8,39	-7,30	6694	1137	-8,00	0,22	1,507E+09	1125	-8,55	-7,29	1125	-8,47	-7,30			
6654	1143	-8,67	0,14	1,78E+09	1124	-8,58	-7,48	6701	1136	-8,40	0,20	1,524E+09	1124	-8,96	-7,70	1124	-8,77	-7,59			
6661	1142	-8,93	0,12	1,79E+09	1123	-8,40	-7,31	6708	1135	-8,15	0,18	1,510E+09	1123	-8,32	-7,06	1123	-8,36	-7,18			
6668	1141	-8,92	0,12	1,78E+09	1122	-8,49	-7,40	6715	1134	-8,52	0,19	1,526E+09	1122	-8,55	-7,29	1122	-8,52	-7,34			
6675	1140	-8,71	0,17	1,79E+09	1121	-8,55	-7,46	6722	1133	-8,17	0,22	1,502E+09	1121	-7,74	-6,48	1121	-8,14	-6,97			
6682	1139	-8,70	0,16	1,79E+09	1120	-8,20	-7,11	6729	1132	-8,91	0,20	1,526E+09	1120	-8,80	-7,55	1120	-8,50	-7,33			
6689	1138	-8,69	0,20	1,79E+09	1119	-8,31	-7,22	6736	1131	-8,20	0,22	1,509E+09	1119	-8,56	-7,30	1119	-8,44	-7,26			
6696	1137	-8,63	0,15	1,78E+09	1118	-8,03	-6,93	6743	1130	-8,88	0,23	1,515E+09	1118	-8,90	-7,64	1118	-8,46	-7,29			
6703	1136	-8,39	0,14	1,79E+09	1117	-8,21	-7,11	6750	1129	-8,33	0,21	1,512E+09	1117	-8,48	-7,22	1117	-8,34	-7,17			
6710	1135	-8,49	0,16	1,79E+09	1116	-8,24	-7,14	6757	1128	-8,92	0,14	1,523E+09	1116	-8,75	-7,49	1116	-8,49	-7,32			
6717	1134	-7,98	0,20	1,79E+09	1115	-8,24	-7,15	6764	1127	-8,57	0,22	1,513E+09	1115	-8,50	-7,25	1115	-8,37	-7,20			
6724	1133	-8,06	0,16	1,79E+09	1114	-8,21	-7,12	6771	1126	-8,73	0,18	1,524E+09	1114	-8,71	-7,46	1114	-8,46	-7,29			
6731	1132	-8,33	0,12	1,78E+09	1113	-8,38	-7,28	6778	1125	-8,55	0,21	1,519E+09	1113	-8,82	-7,57	1113	-8,60	-7,43			
6738	1131	-8,61	0,17	1,78E+09	1112	-8,47	-7,37	6785	1124	-8,96	0,22	1,530E+09	1112	-9,09	-7,84	1112	-8,78	-7,60			
6745	1130	-8,68	0,17	1,78E+09	1111	-8,56	-7,46	6792	1124	-8,32	0,19	1,515E+09	1111	-8,71	-7,46	1111	-8,64	-7,46			
6752	1129	-8,12	0,14	1,79E+09	1110	-8,48	-7,39	6799	1123	-8,55	0,20	1,518E+09	1110	-8,84	-7,58	1110	-8,66	-7,48			
6759	1128	-8,29	0,17	1,78E+09	1109	-8,43	-7,33	6806	1122	-7,74	0,14	1,512E+09	1109	-8,76	-7,50	1109	-8,59	-7,41			

Anhang

ML O1					ML O2					Mittelwert			Mittelwert								
Rohdaten unbereinigt					Rohdaten bereinigt/normalisiert			Rohdaten unbereinigt					Rohdaten bereinigt/normalisiert			Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
6766	1127	-8,19	0,14	1,77E+09	1108	-7,88	-6,79	6813	1121	-8,80	0,23	1,527E+09	1108	-8,60	-7,34	1108	-8,24	-7,06			
6773	1126	-8,17	0,14	1,78E+09	1107	-8,19	-7,10	6820	1120	-8,56	0,19	1,521E+09	1107	-8,32	-7,07	1107	-8,26	-7,08			
6780	1125	-8,39	0,14	1,78E+09	1106	-8,34	-7,25	6827	1119	-8,90	0,19	1,533E+09	1106	-8,44	-7,18	1106	-8,39	-7,22			
6787	1124	-8,58	0,20	1,79E+09	1105	-8,29	-7,20	6834	1118	-8,48	0,19	1,517E+09	1105	-8,38	-7,12	1105	-8,33	-7,16			
6794	1123	-8,40	0,13	1,78E+09	1104	-8,45	-7,36	6841	1117	-8,75	0,16	1,526E+09	1104	-8,46	-7,20	1104	-8,46	-7,28			
6801	1122	-8,49	0,16	1,79E+09	1103	-8,54	-7,44	6849	1115	-8,50	0,22	1,521E+09	1103	-8,62	-7,36	1103	-8,58	-7,40			
6808	1121	-8,55	0,14	1,78E+09	1102	-8,26	-7,16	6856	1114	-8,71	0,25	1,530E+09	1102	-8,59	-7,33	1102	-8,42	-7,25			
6815	1120	-8,20	0,16	1,77E+09	1101	-8,31	-7,22	6863	1113	-8,82	0,20	1,521E+09	1101	-8,44	-7,18	1101	-8,38	-7,20			
6822	1119	-8,31	0,15	1,78E+09	1100	-8,58	-7,48	6870	1112	-9,09	0,20	1,534E+09	1100	-8,84	-7,58	1100	-8,71	-7,53			
6829	1118	-8,03	0,15	1,77E+09	1099	-8,35	-7,26	6877	1111	-8,71	0,23	1,528E+09	1099	-8,61	-7,35	1099	-8,48	-7,30			
6836	1117	-8,21	0,17	1,79E+09	1098	-8,20	-7,10	6884	1110	-8,84	0,19	1,532E+09	1098	-8,69	-7,43	1098	-8,44	-7,27			
6843	1116	-8,24	0,16	1,79E+09	1097	-7,98	-6,88	6891	1109	-8,76	0,20	1,533E+09	1097	-8,18	-6,92	1097	-8,08	-6,90			
6850	1115	-8,24	0,18	1,77E+09	1096	-8,30	-7,21	6898	1108	-8,60	0,25	1,529E+09	1096	-8,19	-6,94	1096	-8,25	-7,07			
6857	1114	-8,21	0,13	1,78E+09	1095	-8,61	-7,51	6905	1107	-8,32	0,21	1,522E+09	1095	-9,37	-8,11	1095	-8,99	-7,81			
6864	1113	-8,38	0,16	1,79E+09	1094	-8,46	-7,37	6912	1106	-8,44	0,16	1,531E+09	1094	-8,38	-7,12	1094	-8,42	-7,25			
6871	1112	-8,47	0,15	1,78E+09	1093	-8,50	-7,40	6919	1105	-8,38	0,27	1,519E+09	1093	-8,24	-6,98	1093	-8,37	-7,19			
6878	1111	-8,56	0,13	1,78E+09	1092	-8,57	-7,47	6926	1104	-8,46	0,23	1,534E+09	1092	-8,13	-6,87	1092	-8,35	-7,17			
6885	1110	-8,48	0,17	1,77E+09	1091	-8,37	-7,27	6933	1103	-8,62	0,18	1,526E+09	1091	-8,42	-7,16	1091	-8,39	-7,22			
6892	1109	-8,43	0,14	1,78E+09	1090	-8,53	-7,43	6940	1102	-8,59	0,21	1,535E+09	1090	-8,40	-7,14	1090	-8,46	-7,29			
6899	1108	-7,88	0,11	1,76E+09	1089	-8,48	-7,38	6947	1101	-8,44	0,20	1,518E+09	1089	-8,36	-7,10	1089	-8,42	-7,24			
6906	1107	-8,19	0,16	1,78E+09	1088	-8,50	-7,41	6954	1100	-8,84	0,24	1,539E+09	1088	-8,40	-7,14	1088	-8,45	-7,28			
6913	1106	-8,34	0,15	1,77E+09	1087	-8,98	-7,89	6961	1099	-8,61	0,21	1,526E+09	1087	-8,50	-7,25	1087	-8,74	-7,57			
6920	1105	-8,29	0,13	1,78E+09	1086	-8,73	-7,64	6968	1098	-8,69	0,17	1,531E+09	1086	-8,18	-6,93	1086	-8,46	-7,28			
6927	1104	-8,45	0,14	1,78E+09	1085	-8,54	-7,44	6975	1097	-8,18	0,23	1,521E+09	1085	-8,41	-7,15	1085	-8,47	-7,30			
6934	1103	-8,54	0,17	1,77E+09	1084	-8,66	-7,56	6982	1096	-8,19	0,23	1,510E+09	1084	-8,34	-7,08	1084	-8,50	-7,32			
6941	1102	-8,26	0,21	1,76E+09	1083	-8,51	-7,41	6983	1096	-	-	1,695E+09	1083	-8,74	-7,49	1083	-8,63	-7,45			
6948	1101	-8,31	0,17	1,78E+09	1082	-8,46	-7,37	6989	1095	-9,37	0,20	1,544E+09	1082	-8,42	-7,16	1082	-8,44	-7,26			
6955	1100	-8,58	0,16	1,78E+09	1081	-8,41	-7,31	6996	1094	-8,38	0,21	1,517E+09	1081	-8,68	-7,42	1081	-8,54	-7,37			
6962	1099	-8,35	0,14	1,77E+09	1080	-8,35	-7,26	7003	1093	-8,24	0,20	1,518E+09	1080	-8,42	-7,16	1080	-8,39	-7,21			
6969	1098	-8,20	0,19	1,77E+09	1079	-8,47	-7,38	7010	1092	-8,13	0,18	1,514E+09	1079	-8,47	-7,21	1079	-8,47	-7,29			
6976	1097	-7,98	0,19	1,78E+09	1078	-8,36	-7,27	7017	1091	-8,42	0,25	1,526E+09	1078	-8,06	-6,80	1078	-8,21	-7,03			
6983	1096	-8,30	0,17	1,76E+09	1077	-8,42	-7,32	7024	1090	-8,40	0,21	1,522E+09	1077	-8,29	-7,03	1077	-8,35	-7,18			
6990	1095	-8,61	0,22	1,77E+09	1076	-8,65	-7,55	7031	1089	-8,36	0,20	1,527E+09	1076	-8,44	-7,18	1076	-8,54	-7,37			
6997	1094	-8,46	0,12	1,77E+09	1075	-8,52	-7,42	7038	1088	-8,40	0,22	1,520E+09	1075	-8,28	-7,02	1075	-8,40	-7,22			
7004	1093	-8,50	0,15	1,78E+09	1074	-8,71	-7,61	7045	1087	-8,50	0,26	1,533E+09	1074	-8,63	-7,37	1074	-8,67	-7,49			
7011	1092	-8,57	0,14	1,77E+09	1073	-8,34	-7,24	7052	1086	-8,18	0,22	1,516E+09	1073	-8,31	-7,05	1073	-8,32	-7,15			
7018	1091	-8,37	0,16	1,77E+09	1072	-8,71	-7,61	7059	1085	-8,41	0,19	1,520E+09	1072	-8,53	-7,27	1072	-8,62	-7,44			
7025	1090	-8,53	0,15	1,77E+09	1071	-8,85	-7,76	7066	1084	-8,34	0,19	1,513E+09	1071	-8,61	-7,35	1071	-8,73	-7,55			
7032	1089	-8,48	0,13	1,78E+09	1070	-8,74	-7,64	7073	1083	-8,74	0,16	1,535E+09	1070	-7,97	-6,72	1070	-8,36	-7,18			
7039	1088	-8,50	0,19	1,78E+09	1069	-8,71	-7,61	7080	1082	-8,42	0,23	1,530E+09	1069	-8,67	-7,41	1069	-8,69	-7,51			
7046	1087	-8,98	0,16	1,77E+09	1068	-8,41	-7,31	7087	1081	-8,68	0,18	1,527E+09	1068	-8,58	-7,32	1068	-8,49	-7,32			
7053	1086	-8,73	0,15	1,77E+09	1067	-8,45	-7,35	7094	1080	-8,42	0,18	1,525E+09	1067	-8,37	-7,11	1067	-8,41	-7,23			
7060	1085	-8,54	0,13	1,77E+09	1066	-8,37	-7,28	7101	1079	-8,47	0,21	1,534E+09	1066	-8,78	-7,52	1066	-8,57	-7,40			
7067	1084	-8,66	0,12	1,77E+09	1065	-8,53	-7,43	7108	1078	-8,06	0,18	1,525E+09	1065	-8,61	-7,35	1065	-8,57	-7,39			
7074	1083	-8,51	0,17	1,77E+09	1064	-8,45	-7,36	7115	1077	-8,29	0,18	1,525E+09	1064	-8,88	-7,62	1064	-8,66	-7,49			
7081	1082	-8,46	0,16	1,77E+09	1063	-8,48	-7,38	7122	1076	-8,44	0,26	1,520E+09	1063	-9,05	-7,79	1063	-8,76	-7,59			
7088	1081	-8,41	0,15	1,77E+09	1062	-8,75	-7,65	7129	1075	-8,28	0,16	1,527E+09	1062	-8,66	-7,40	1062	-8,70	-7,53			
7095	1080	-8,35	0,14	1,78E+09	1061	-8,75	-7,65	7136	1074	-8,63	0,19	1,534E+09	1061	-8,73	-7,47	1061	-8,74	-7,56			
7102	1079	-8,47	0,12	1,77E+09	1060	-8,88	-7,79	7143	1073	-8,31	0,26	1,536E+09	1060	-8,65	-7,39	1060	-8,77	-7,59			
7109	1078	-8,36	0,15	1,77E+09	1059	-8,76	-7,67	7151	1072	-8,53	0,21	1,526E+09	1059	-8,80	-7,54	1059	-8,78	-7,61			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/\text{I}_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
7116	1077	-8,42	0,19	1,77E+09	1058	-8,74	-7,64	7157	1071	-8,61	0,22	1,552E+09	1058	-8,83	-7,57	1058	-8,78	-7,61			
7123	1076	-8,65	0,18	1,76E+09	1057	-8,59	-7,50	7165	1070	-7,97	0,18	1,529E+09	1057	-8,61	-7,36	1057	-8,60	-7,43			
7130	1075	-8,52	0,08	1,77E+09	1056	-8,64	-7,55	7172	1069	-8,67	0,23	1,539E+09	1056	-8,60	-7,34	1056	-8,62	-7,44			
7137	1074	-8,71	0,16	1,77E+09	1055	-8,74	-7,64	7179	1068	-8,58	0,19	1,534E+09	1055	-8,82	-7,57	1055	-8,78	-7,61			
7144	1073	-8,34	0,15	1,77E+09	1054	-8,66	-7,56	7186	1067	-8,37	0,19	1,538E+09	1054	-9,06	-7,80	1054	-8,86	-7,68			
7151	1072	-8,71	0,14	1,76E+09	1053	-8,55	-7,46	7193	1066	-8,78	0,17	1,539E+09	1053	-8,79	-7,53	1053	-8,67	-7,49			
7158	1071	-8,85	0,14	1,77E+09	1052	-8,49	-7,40	7200	1065	-8,61	0,22	1,544E+09	1052	-8,61	-7,35	1052	-8,55	-7,38			
7165	1070	-8,74	0,15	1,77E+09	1051	-8,24	-7,14	7207	1064	-8,88	0,20	1,548E+09	1051	-8,71	-7,45	1051	-8,47	-7,30			
7172	1069	-8,71	0,22	1,77E+09	1050	-8,39	-7,30	7214	1063	-9,05	0,21	1,552E+09	1050	-8,74	-7,48	1050	-8,56	-7,39			
7179	1068	-8,41	0,13	1,76E+09	1049	-8,37	-7,28	7221	1062	-8,66	0,17	1,540E+09	1049	-8,37	-7,11	1049	-8,37	-7,20			
7186	1067	-8,45	0,18	1,76E+09	1048	-8,46	-7,36	7228	1061	-8,73	0,21	1,545E+09	1048	-8,59	-7,33	1048	-8,52	-7,35			
7193	1066	-8,37	0,17	1,77E+09	1047	-8,49	-7,39	7235	1060	-8,65	0,19	1,531E+09	1047	-8,42	-7,17	1047	-8,46	-7,28			
7200	1065	-8,53	0,14	1,77E+09	1046	-7,71	-6,62	7242	1059	-8,80	0,22	1,536E+09	1046	-8,41	-7,16	1046	-8,06	-6,89			
7207	1064	-8,45	0,17	1,76E+09	1045	-8,17	-7,07	7249	1058	-8,83	0,23	1,540E+09	1045	-8,58	-7,33	1045	-8,38	-7,20			
7214	1063	-8,48	0,12	1,77E+09	1044	-8,06	-6,97	7256	1057	-8,61	0,22	1,551E+09	1044	-8,37	-7,11	1044	-8,22	-7,04			
7221	1062	-8,75	0,16	1,76E+09	1043	-8,78	-7,69	7263	1056	-8,60	0,20	1,538E+09	1043	-8,45	-7,19	1043	-8,61	-7,44			
7228	1061	-8,75	0,15	1,76E+09	1042	-8,57	-7,48	7270	1055	-8,82	0,15	1,543E+09	1042	-8,55	-7,29	1042	-8,56	-7,38			
7235	1060	-8,88	0,18	1,78E+09	1041	-8,48	-7,39	7277	1054	-9,06	0,19	1,542E+09	1041	-8,56	-7,30	1041	-8,52	-7,34			
7242	1059	-8,76	0,12	1,76E+09	1040	-8,22	-7,13	7284	1053	-8,79	0,19	1,534E+09	1040	-8,30	-7,04	1040	-8,26	-7,08			
7249	1058	-8,74	0,13	1,77E+09	1039	-8,39	-7,29	7291	1052	-8,61	0,20	1,533E+09	1039	-8,53	-7,27	1039	-8,46	-7,28			
7256	1057	-8,59	0,15	1,77E+09	1038	-8,57	-7,48	7298	1051	-8,71	0,19	1,531E+09	1038	-8,74	-7,49	1038	-8,66	-7,48			
7263	1056	-8,64	0,12	1,77E+09	1037	-8,02	-6,93	7305	1050	-8,74	0,18	1,548E+09	1037	-8,30	-7,05	1037	-8,16	-6,99			
7270	1055	-8,74	0,14	1,77E+09	1036	-8,11	-7,02	7312	1049	-8,37	0,19	1,543E+09	1036	-8,54	-7,29	1036	-8,33	-7,15			
7277	1054	-8,66	0,19	1,85E+09	1035	-8,24	-7,15	7319	1048	-8,59	0,21	1,548E+09	1035	-8,43	-7,17	1035	-8,33	-7,16			
7284	1053	-8,55	0,13	1,82E+09	1034	-8,37	-7,28	7326	1047	-8,42	0,16	1,546E+09	1034	-8,56	-7,30	1034	-8,46	-7,29			
7291	1052	-8,49	0,20	1,82E+09	1033	-8,09	-6,99	7333	1046	-8,41	0,23	1,547E+09	1033	-8,05	-6,79	1033	-8,07	-6,89			
7298	1051	-8,24	0,22	1,83E+09	1032	-8,17	-7,07	7340	1045	-8,58	0,20	1,544E+09	1032	-8,25	-7,00	1032	-8,21	-7,04			
7305	1050	-8,39	0,21	1,83E+09	1031	-8,19	-7,10	7347	1044	-8,37	0,26	1,535E+09	1031	-	-	1031	-8,19	-7,10			
7312	1049	-8,37	0,19	1,82E+09	1030	-8,20	-7,11	7354	1043	-8,45	0,23	1,547E+09	1030	-8,40	-7,14	1030	-8,30	-7,12			
7319	1048	-8,46	0,21	1,81E+09	1029	-8,72	-7,62	7361	1042	-8,55	0,17	1,545E+09	1029	-8,62	-7,37	1029	-8,67	-7,49			
7326	1047	-8,49	0,15	1,83E+09	1028	-8,53	-7,44	7368	1041	-8,56	0,18	1,545E+09	1028	-8,12	-6,86	1028	-8,32	-7,15			
7333	1046	-7,71	0,23	1,82E+09	1027	-8,70	-7,61	7375	1040	-8,30	0,16	1,545E+09	1027	-8,46	-7,21	1027	-8,58	-7,41			
7340	1045	-8,17	0,16	1,81E+09	1026	-8,64	-7,54	7382	1039	-8,53	0,18	1,550E+09	1026	-8,54	-7,29	1026	-8,59	-7,41			
7347	1044	-8,06	0,16	1,80E+09	1025	-8,38	-7,28	7389	1038	-8,74	0,19	1,541E+09	1025	-8,05	-6,79	1025	-8,21	-7,03			
7354	1043	-8,78	0,21	1,83E+09	1024	-8,26	-7,16	7396	1037	-8,30	0,21	1,536E+09	1024	-8,70	-7,45	1024	-8,48	-7,31			
7361	1042	-8,57	0,22	1,84E+09	1023	-8,56	-7,47	7403	1036	-8,54	0,24	1,539E+09	1023	-8,08	-6,83	1023	-8,32	-7,15			
7368	1041	-8,48	0,15	1,82E+09	1022	-8,72	-7,63	7410	1035	-8,43	0,22	1,549E+09	1022	-8,08	-6,82	1022	-8,40	-7,23			
7375	1040	-8,22	0,19	1,82E+09	1021	-8,75	-7,66	7417	1034	-8,56	0,20	1,545E+09	1021	-8,35	-7,10	1021	-8,55	-7,38			
7382	1039	-8,39	0,22	1,82E+09	1020	-8,71	-7,61	7424	1033	-8,05	0,21	1,541E+09	1020	-9,01	-7,75	1020	-8,86	-7,68			
7389	1038	-8,57	0,18	1,83E+09	1019	-8,87	-7,77	7431	1032	-8,25	0,27	1,542E+09	1019	-8,73	-7,47	1019	-8,80	-7,62			
7396	1037	-8,02	0,20	1,82E+09	1018	-8,68	-7,58	7445	1030	-8,40	0,17	1,520E+09	1018	-8,76	-7,50	1018	-8,72	-7,54			
7403	1036	-8,11	0,18	1,81E+09	1017	-8,45	-7,35	7452	1029	-8,62	0,24	1,544E+09	1017	-8,99	-7,73	1017	-8,72	-7,54			
7410	1035	-8,24	0,17	1,82E+09	1016	-8,73	-7,63	7459	1028	-8,12	0,18	1,545E+09	1016	-9,06	-7,80	1016	-8,89	-7,72			
7417	1034	-8,37	0,17	1,82E+09	1015	-8,41	-7,32	7466	1027	-8,46	0,22	1,546E+09	1015	-8,94	-7,68	1015	-8,67	-7,50			
7424	1033	-8,09	0,25	1,82E+09	1014	-8,67	-7,57	7473	1026	-8,54	0,18	1,543E+09	1014	-9,23	-7,97	1014	-8,95	-7,77			
7431	1032	-8,17	0,18	1,81E+09	1013	-8,53	-7,44	7481	1025	-8,05	0,22	1,537E+09	1013	-9,00	-7,74	1013	-8,76	-7,59			
7438	1031	-8,19	0,16	1,82E+09	1012	-8,93	-7,84	7488	1024	-8,70	0,21	1,548E+09	1012	-8,96	-7,70	1012	-8,95	-7,77			
7445	1030	-8,20	0,19	1,81E+09	1011	-8,87	-7,78	7495	1023	-8,08	0,23	1,548E+09	1011	-9,17	-7,91	1011	-9,02	-7,85			
7452	1029	-8,72	0,16	1,83E+09	1010	-9,00	-7,90	7502	1022	-8,08	0,26	1,539E+09	1010	-9,13	-7,87	1010	-9,06	-7,89			
7459	1028	-8,53	0,17	1,82E+09	1009	-8,79	-7,70	7509	1021	-8,35	0,15	1,534E+09	1009	-9,45	-8,19	1009	-9,12	-7,94			

Anhang

ML O1								ML O2								Mittelwert			Mittelwert		
Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Rohdaten unbereinigt				Rohdaten bereinigt/normalisiert				Jährliche Auflösung			IR-MS-Auflösung		
DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/I_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	DFT	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	SD	$^{16}\text{O}/I_p$	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)	KJ	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$ (no.)
7466	1027	-8,70	0,21	1,83E+09	1008	-8,43	-7,33	7516	1020	-9,01	0,18	1,558E+09	1008	-8,99	-7,73	1008	-8,71	-7,53			
7473	1026	-8,64	0,18	1,83E+09	1007	-8,59	-7,49	7523	1019	-8,73	0,23	1,546E+09	1007	-8,58	-7,32	1007	-8,58	-7,41			
7480	1025	-8,38	0,19	1,80E+09	1006	-8,97	-7,88	7530	1018	-8,76	0,24	1,557E+09	1006	-8,48	-7,22	1006	-8,73	-7,55			
7487	1024	-8,26	0,18	1,81E+09	1005	-8,55	-7,46	7537	1017	-8,99	0,16	1,558E+09	1005	-8,50	-7,24	1005	-8,53	-7,35			
7494	1023	-8,56	0,20	1,82E+09	1004	-8,21	-7,11	7544	1016	-9,06	0,20	1,555E+09	1004	-8,68	-7,42	1004	-8,44	-7,27			
7501	1022	-8,72	0,18	1,84E+09	1003	-8,44	-7,35	7551	1015	-8,94	0,25	1,547E+09	1003	-8,62	-7,36	1003	-8,53	-7,35			
7508	1021	-8,75	0,17	1,81E+09	1002	-8,26	-7,17	7558	1014	-9,23	0,19	1,554E+09	1002	-8,32	-7,06	1002	-8,29	-7,11			
7515	1020	-8,71	0,20	1,82E+09				7565	1013	-9,00	0,18	1,549E+09				2004	-8,54	-7,36			
7522	1019	-8,87	0,18	1,83E+09				7572	1012	-8,96	0,21	1,549E+09				2003	-8,29	-7,11			
7529	1018	-8,68	0,11	1,84E+09				7579	1011	-9,17	0,21	1,564E+09				2002	-8,47	-7,29			
7536	1017	-8,45	0,23	1,83E+09				7586	1010	-9,13	0,21	1,548E+09				2001	-8,50	-7,40			
7543	1016	-8,73	0,15	1,82E+09				7593	1009	-9,45	0,21	1,546E+09				2000	-7,96	-6,70			
7550	1015	-8,41	0,20	1,83E+09				7600	1008	-8,99	0,20	1,549E+09				1999	-8,03	-6,85			
7557	1014	-8,67	0,17	1,84E+09				7607	1007	-8,58	0,21	1,551E+09				1998	-7,78	-6,60			
7564	1013	-8,53	0,19	1,84E+09				7614	1006	-8,48	0,23	1,555E+09				1997	-7,76	-6,58			
7571	1012	-8,93	0,19	1,83E+09				7621	1005	-8,50	0,15	1,552E+09				1996	-7,82	-6,64			
7578	1011	-8,87	0,23	1,83E+09				7628	1004	-8,68	0,18	1,559E+09				1995	-7,76	-6,59			
7585	1010	-9,00	0,24	1,82E+09				7635	1003	-8,62	0,20	1,558E+09				1994	-7,60	-6,42			
7592	1009	-8,79	0,19	1,82E+09				7642	1002	-8,17	0,22	1,539E+09				1993	-7,71	-6,53			
7599	1008	-8,43	0,21	1,81E+09				7649	1002	-8,08	0,19	1,541E+09				1992	-7,90	-6,72			
7606	1007	-8,59	0,23	1,83E+09				7656	1002	-8,46	0,18	1,552E+09				1991	-7,67	-6,49			
7613	1006	-8,97	0,21	1,84E+09				7663	1002	-8,42	0,23	1,558E+09				1990	-7,78	-6,60			
7620	1005	-8,55	0,18	1,83E+09				7670	1002	-8,46	0,20	1,561E+09				1989	-7,83	-6,65			
7627	1004	-8,21	0,22	1,82E+09				7677	1001	-8,47	0,24	1,561E+09				1988	-7,76	-6,58			
7634	1003	-8,44	0,18	1,84E+09												1987	-7,56	-6,38			
7641	1002	-8,19	0,21	1,85E+09												1986	-7,50	-6,33			
7648	1002	-8,25	0,18	1,83E+09												1985	-7,84	-6,67			
7655	1002	-8,20	0,22	1,82E+09												1984	-7,71	-6,53			
7662	1002	-8,47	0,19	1,84E+09												1983	-7,68	-6,50			
7669	1002	-8,21	0,16	1,84E+09												1982	-7,66	-6,49			

Anhang

Anhang 3.1: Messergebnisse [ppm] der LA-ICP-MS-Messung: Konzentrationsverläufe der Spurenelemente in Stal-KTH-2 mit dem Rohdatensatz (nicht zusammengefasst und inklusive Ausreißerwerten) und den bearbeiteten Daten (Ausreißer entfernt und Konzentrationen zu jährlicher Auflösung zusammengefasst).

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
0	2004	203	3255	25,2	108	43,3	6,51	27,3	19,1	2004	153	3240	32,4	116	66,5	3,68	27,2	18,0
6	2004	156	3371	26,4	122	57,2	1,96	30,9	18,6	2003	165	3773	44,4	150	91,3	2,65	21,7	14,9
12	2004	98,6	3094	45,6	120	98,9	2,57	23,5	16,3	2002	74,1	4719	29,7	140	135	1,12	19,9	14,9
18	2003	94,4	4033	29,1	150	114	1,57	27,0	17,8	2001	109	4433	13,6	148	79,2	1,23	16,1	12,6
24	2003	79,3	3476	22,5	153	72,8	6,39	21,2	14,8	2000	65,8	4404	15,4	171	75,1	1,18	15,6	12,1
30	2003	428	4335	55,6	179	109	1,68	21,5	16,0	1999	75,5	4220	7,96	147	62,1	1,06	14,0	11,2
36	2003	60,2	3247	70,4	119	69,7	0,955	17,2	11,1	1998	70,8	4585	14,0	132	129	0,938	18,6	13,5
42	2002	86,6	5268	39,8	146	182	0,988	20,9	16,6	1997	114	4638	52,2	132	116	0,853	30,8	13,6
48	2002	66,8	4311	31,3	133	70,2	1,03	19,2	13,4	1996	75,1	4667	30,0	136	84,4	0,758	18,3	13,9
54	2002	69,0	4576	17,9	142	153	1,33	19,5	14,7	1995	65,4	3755	20,0	146	68,0	1,00	13,4	9,99
60	2001	126	4672	18,9	140	63,3	1,02	16,4	12,8	1994	58,3	3880	35,5	168	79,1	2,24	24,9	10,5
66	2001	62,1	3871	16,3	126	73,9	0,971	14,5	12,3	1993	56,9	4659	8,64	150	81,6	1,12	16,3	14,1
72	2001	117	4536	11,2	166	126	1,04	135	12,7	1992	318	5707	6,39	134	77,8	2,43	21,1	17,2
78	2001	130	4653	8,00	159	53,8	1,90	17,3	12,5	1991	80,7	5481	2,87	103	76,5	0,643	24,7	17,8
85	2000	67,7	4577	9,31	173	65,5	1,13	299	14,6	1990	119	5709	2,51	133	119	0,480	19,2	15,7
91	2000	66,5	4573	19,4	170	85,8	1,38	14,7	11,4	1989	409	5070	4,71	138	71,7	0,697	19,4	14,9
97	2000	63,4	4064	17,3	170	73,9	1,02	16,5	10,4	1988	196	4702	7,45	148	72,1	1,66	39,3	13,1
103	1999	59,6	4250	4,16	152	58,0	1,10	135	11,4	1987	131	4464	74,7	178	309	1,28	18,7	14,1
109	1999	118	4250	6,03	145	65,0	1,33	14,5	11,7	1986	68,1	4283	61,2	162	101	1,43	15,7	12,5
115	1999	55,4	3742	13,9	154	55,8	0,867	13,3	11,3	1985	117	4464	81,4	177	277	1,30	18,5	13,8
121	1999	69,3	4637	7,73	139	69,5	0,935	14,4	10,3	1984	68,1	4283	61,2	162	101	1,43	15,7	12,5
127	1998	79,6	4225	13,0	136	65,1	1,41	16,3	11,7	1983	90,7	4309	41,0	191	95,2	1,67	16,8	15,2
133	1998	65,6	4471	8,08	134	65,5	0,870	24,6	14,7	1982	181	4146	58,7	226	108	1,80	42,6	12,8
139	1998	66,7	4786	21,2	138	317	0,766	16,0	13,2	1981	64,3	3727	45,5	224	115	2,43	39,8	12,6
145	1998	71,3	4861	13,6	119	69,7	0,695	17,3	14,6	1980	77,6	3615	46,6	217	93,5	4,86	24,4	10,2
151	1997	68,8	5265	61,3	133	97,1	0,951	57,6	13,5	1979	70,0	3870	22,9	260	102	19,2	32,9	13,3
157	1997	93,7	4180	54,4	133	90,6	0,636	17,8	13,9	1978	65,6	3824	38,8	252	192	20,4	13,0	11,9
163	1997	181	4467	41,0	128	162	0,966	17,0	13,3	1977	69,1	3667	31,0	268	737	9,76	20,1	12,7
169	1996	78,3	5207	39,6	151	93,1	0,814	18,3	14,9	1976	60,1	3779	40,7	264	322	10,1	11,8	10,6
175	1996	66,6	4685	21,8	119	78,2	0,761	18,2	16,0	1975	66,7	3623	42,6	297	262	12,0	12,1	11,8
181	1996	62,1	4233	28,2	128	89,1	0,705	19,2	13,1	1974	65,3	4018	68,4	318	156	11,9	12,2	12,1
187	1996	93,4	4544	30,5	145	77,2	0,753	17,6	11,7	1973	58,7	3530	55,3	277	112	12,2	11,3	11,9
193	1995	86,5	3710	24,3	149	70,6	0,919	13,8	10,2	1972	62,9	3815	68,2	320	162	19,6	27,0	10,5
199	1995	59,8	3862	17,8	139	71,4	1,28	14,3	10,6	1971	62,7	4038	135	330	167	13,5	12,6	10,4
205	1995	49,9	3693	17,9	151	62,0	0,803	12,1	9,16	1970	64,7	7997	464	312	424	16,7	14,5	11,7
211	1994	58,1	4086	60,6	180	88,7	3,95	14,6	12,1	1969	70,8	11285	659	291	545	27,8	15,2	12,4
217	1994	59,5	4241	27,6	152	76,5	2,99	59,4	9,70	1968	70,0	11153	603	252	647	22,1	13,1	10,9
223	1994	56,4	3426	36,1	184	71,8	0,822	12,3	10,3	1967	140	8966	318	218	294	15,7	31,2	11,1
229	1994	59,3	3768	17,7	158	79,5	1,19	13,4	9,86	1966	60,6	4342	82,9	193	117	7,16	11,9	8,80
235	1993	58,6	4214	9,15	175	81,1	0,972	17,3	13,7	1965	169	2778	5,63	198	89,6	2,35	12,7	8,91
241	1993	54,9	4584	8,03	153	69,5	0,865	16,5	15,6	1964	68,9	2681	3,91	207	88,3	2,11	12,1	8,97
247	1993	51,4	4420	8,41	141	80,7	0,799	15,8	14,2	1963	202	2801	3,48	200	88,9	2,11	11,0	8,54
253	1993	62,9	5418	8,96	129	95,1	1,86	15,9	13,0	1962	63,4	2824	3,42	202	91,6	2,40	12,5	9,48
259	1992	829	4920	5,57	132	66,8	0,586	18,1	13,5	1961	68,7	2948	3,70	219	93,4	2,17	12,7	9,32
265	1992	65,2	5973	6,75	134	77,9	5,31	22,5	21,3	1960	57,3	2953	2,96	195	80,2	1,43	11,3	8,75
271	1992	61,4	6228	6,85	137	88,8	1,38	22,8	16,7	1959	57,0	2798	2,88	206	82,7	1,81	11,2	6,84

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
277	1991	66,5	6134	3,59	110	80,4	0,625	24,6	19,5	1958	59,9	2654	3,13	210	90,2	2,23	10,7	8,13
283	1991	53,8	4869	2,11	92,6	74,4	0,358	19,7	16,0	1957	57,8	2864	3,10	221	79,7	1,84	10,6	8,19
289	1991	128	5562	3,87	109	80,8	0,332	33,3	18,3	1956	56,1	2549	3,50	199	91,0	2,35	11,6	9,22
295	1991	74,1	5358	1,89	102	70,5	1,26	21,0	17,5	1955	58,0	2732	3,09	202	85,7	1,72	11,9	8,87
301	1990	110	5042	1,74	105	74,0	0,527	21,4	17,0	1954	54,9	2671	2,77	208	79,8	1,67	9,54	7,03
307	1990	68,5	4801	2,69	119	67,8	0,370	16,3	14,4	1953	55,8	3064	3,01	203	84,7	2,14	11,4	8,73
313	1990	213	6983	2,92	151	272	0,492	19,2	14,5	1952	60,7	2875	2,97	207	88,6	2,15	11,0	8,52
319	1990	84,1	6011	2,69	156	63,0	0,525	19,8	17,0	1951	57,7	2452	2,61	203	83,0	1,69	11,3	8,44
325	1989	73,5	4410	1,54	126	72,1	0,569	17,1	12,1	1950	95,3	2596	2,98	184	84,3	1,45	11,3	9,58
331	1989	71,2	5118	5,71	158	81,5	0,846	21,8	17,2	1949	210	2521	2,80	182	89,4	1,33	12,8	8,06
337	1989	1083	5683	6,87	130	61,5	0,668	19,3	15,5	1948	66,7	2971	2,70	198	97,9	1,53	12,9	8,95
343	1988	69,2	4817	17,9	140	69,4	1,58	16,4	13,7	1947	61,0	3042	2,88	183	82,7	1,41	13,8	8,54
349	1988	586	5135	3,96	163	77,6	0,825	106	14,0	1946	56,4	2634	2,74	187	79,9	1,31	10,0	7,87
355	1988	64,0	4374	2,61	140	69,8	2,94	16,3	12,4	1945	54,5	2456	2,94	199	82,2	1,38	10,9	7,82
361	1988	66,0	4482	5,30	150	71,7	1,30	18,1	12,2	1944	62,2	2649	3,17	203	87,0	1,83	9,77	7,85
368	1987	69,3	4612	2,38	168	69,7	1,18	20,1	16,8	1943	64,7	3072	3,77	236	94,2	1,82	11,3	8,80
374	1987	939	5010	2,82	156	70,1	0,844	159	11,5	1942	62,0	2989	3,02	196	99,7	1,78	11,8	8,75
380	1987	69,4	4218	3,72	150	80,1	1,03	18,3	13,0	1941	55,0	2738	2,85	186	84,7	1,54	11,6	9,65
386	1986	349	5112	14,0	189	86,7	1,32	18,2	13,0	1940	62,5	2827	3,34	212	91,3	1,32	12,5	9,31
392	1986	390	4205	16,5	169	85,1	1,02	17,0	15,0	1939	186	2521	3,32	204	88,4	6,88	11,4	8,42
398	1986	66,8	4104	55,5	168	105	2,88	23,7	14,0	1938	93,7	2885	2,81	198	90,0	1,57	12,0	8,37
404	1986	74,5	4522	69,7	173	115	1,32	16,2	12,9	1937	65,7	3006	2,93	207	95,6	1,47	12,3	8,64
410	1985	73,1	4464	102	174	178	1,37	17,8	12,9	1936	60,5	2741	2,83	190	92,2	6,54	-	9,65
416	1985	74,3	4538	78,8	186	696	1,37	17,6	14,1	1935	-	2775	2,92	204	96,8	1,92	12,0	8,45
422	1985	67,4	3991	65,9	169	120	1,25	18,4	12,6	1934	61,0	2815	3,07	209	96,4	2,09	12,1	8,49
428	1985	252	4863	79,3	180	112	1,22	20,2	15,6	1933	56,8	2921	3,13	202	90,5	2,48	12,7	8,89
434	1984	71,0	4374	66,8	155	109	1,19	15,9	12,9	1932	62,7	2717	3,10	196	97,0	1,86	13,5	9,16
440	1984	75,4	4483	60,9	171	114	1,38	18,5	15,3	1931	54,9	2538	2,81	187	95,6	2,08	12,5	7,63
446	1984	57,8	3992	55,8	160	80,7	1,72	12,8	9,18	1930	60,0	2783	3,13	198	92,2	2,03	10,5	9,09
452	1983	70,1	4109	49,7	209	108	1,68	15,4	14,0	1929	56,5	2621	2,94	208	96,7	1,75	11,2	8,56
458	1983	144	4003	23,1	145	76,1	1,38	14,1	13,8	1928	50,5	2770	2,89	197	86,8	1,84	9,22	6,97
464	1983	85,0	5298	56,7	203	95,7	1,76	20,5	20,3	1927	50,1	2621	3,20	220	84,7	2,23	9,10	7,31
470	1983	63,3	3826	34,3	205	101	1,85	17,2	12,6	1926	59,9	3024	3,90	235	94,3	2,99	11,0	8,92
476	1982	411	4216	53,0	246	108	1,70	15,9	11,5	1925	57,5	2694	4,11	247	90,0	20,1	9,38	7,77
482	1982	67,8	3968	69,6	224	119	2,22	97,0	14,2	1924	80,3	2778	3,88	226	87,3	3,06	9,58	8,52
488	1982	64,4	4253	53,5	209	98,7	1,47	15,0	12,6	1923	54,0	2894	3,51	249	84,7	2,85	9,91	8,33
494	1981	67,0	3757	42,1	219	99,3	1,84	21,9	14,1	1922	54,2	2649	3,50	224	86,7	2,86	10,5	7,77
500	1981	63,8	3661	45,5	205	139	2,03	106	10,9	1921	78,5	2733	3,84	221	254	3,07	12,2	8,42
506	1981	57,9	3412	51,9	242	105	2,62	16,0	12,9	1920	59,2	2897	3,27	207	91,6	2,73	11,6	9,93
512	1981	68,3	4077	42,5	231	116	3,21	15,5	12,4	1919	58,5	2591	3,06	221	92,8	7,31	9,50	7,81
518	1980	63,7	3793	56,0	230	110	2,86	13,8	9,36	1918	128	2508	2,92	212	92,1	2,39	12,3	9,32
524	1980	69,8	3732	70,1	236	102	4,00	58,5	12,2	1917	67,2	3235	3,46	233	99,6	2,90	12,7	8,48
530	1980	57,3	3305	34,9	192	84,0	5,13	11,3	9,19	1916	55,9	2807	3,42	221	85,1	1,98	9,38	7,85
536	1980	120	3630	25,3	211	77,5	7,43	13,8	10,2	1915	55,9	2561	2,47	179	82,3	1,79	11,6	7,86
542	1979	68,5	3632	27,0	242	105	13,3	68,3	15,0	1914	57,4	2837	2,87	209	90,5	2,54	11,0	9,14
548	1979	76,3	4136	23,7	261	108	23,2	14,7	12,1	1913	59,5	2664	2,86	194	87,6	2,36	12,1	7,64
554	1979	65,2	3842	18,1	278	94,5	21,0	15,7	12,9	1912	56,3	2631	4,26	227	90,2	2,12	11,2	9,02
560	1978	70,3	3912	14,1	237	93,3	20,8	15,0	13,3	1911	56,6	2678	2,74	179	98,0	1,70	10,7	9,26
566	1978	70,5	4528	16,7	292	94,1	20,6	14,7	12,7	1910	61,0	2628	2,63	219	90,6	2,02	11,5	9,12
572	1978	55,6	3361	20,5	213	388	21,4	9,65	9,35	1909	69,7	2858	2,91	199	103	2,26	14,1	10,9

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
578	1978	65,9	3494	104	267	8192	19,1	12,7	12,4	1908	61,8	2902	3,01	212	96,0	1,82	11,5	9,48
584	1977	82,0	4161	50,1	274	1496	15,7	16,2	17,5	1907	52,7	2599	2,64	189	80,5	1,62	11,0	8,63
590	1977	61,9	3373	19,3	261	911	8,68	13,4	11,4	1906	63,6	2944	3,29	245	128	2,57	13,2	8,57
596	1977	66,1	3470	25,6	274	771	7,56	14,3	12,2	1905	58,7	2797	3,11	230	98,1	2,94	11,9	9,36
602	1977	66,2	3663	29,1	262	529	7,15	36,6	9,86	1904	55,2	2708	3,43	231	90,5	3,01	9,74	7,57
608	1976	67,5	4034	46,0	274	403	9,57	13,9	12,6	1903	67,3	3088	4,09	233	105	2,92	11,1	8,84
614	1976	48,8	3118	35,1	237	291	10,3	10,5	8,56	1902	57,8	2716	3,96	223	93,7	3,15	11,3	9,21
620	1976	63,8	4187	41,0	283	272	10,3	11,1	10,7	1901	51,7	2966	3,08	195	88,4	2,76	11,3	7,98
626	1975	55,1	3366	28,1	265	205	9,73	10,0	9,80	1900	57,4	2740	3,48	200	87,7	2,42	9,20	8,43
632	1975	58,9	3328	49,5	289	170	13,1	13,2	12,2	1899	58,3	3084	3,29	215	94,9	2,88	10,9	9,04
638	1975	89,5	3676	50,7	288	124	12,5	11,6	12,4	1898	62,7	3091	3,68	225	99,6	2,21	11,7	8,57
644	1975	63,3	4123	42,3	346	548	12,8	13,7	12,9	1897	59,0	2832	2,94	203	89,9	3,32	11,7	8,56
651	1974	66,2	4389	74,9	333	212	11,2	12,1	13,1	1896	58,1	2837	3,01	223	235	1,80	10,8	8,51
657	1974	70,6	4050	66,6	326	131	13,9	13,1	12,4	1895	62,3	2948	3,38	241	99,0	2,63	11,6	9,41
663	1974	59,0	3616	63,8	295	125	10,7	11,5	10,8	1894	56,6	2876	3,42	207	88,4	2,16	10,4	8,37
669	1973	59,3	3490	83,3	301	121	13,1	11,3	10,3	1893	54,3	2896	3,67	239	94,4	2,75	10,7	7,43
675	1973	62,0	3738	43,9	283	107	11,4	11,3	16,0	1892	55,9	2827	3,63	225	97,2	2,62	11,1	7,44
681	1973	55,7	3512	48,1	272	102	13,7	10,7	9,77	1891	56,5	2850	3,82	235	110	2,46	11,5	8,07
687	1973	57,7	3380	45,8	252	118	10,7	11,9	11,6	1890	56,8	2688	3,56	231	95,3	2,58	9,73	7,34
693	1972	66,4	3771	54,3	290	121	23,5	13,2	11,4	1889	58,6	2862	3,56	219	100	2,62	10,9	8,31
699	1972	57,6	3674	53,9	285	277	20,5	11,8	10,7	1888	57,9	2855	3,48	256	93,5	2,39	10,5	8,29
705	1972	67,8	3633	74,9	361	119	17,2	72,0	10,0	1887	64,8	2765	3,61	253	102	2,83	12,4	8,49
711	1972	59,8	4181	89,6	344	133	17,4	10,9	9,82	1886	61,4	3088	3,69	252	97,4	2,16	11,8	10,1
717	1971	64,6	4603	121	366	162	15,7	12,2	11,5	1885	59,4	3048	3,30	232	95,4	1,82	11,6	8,90
723	1971	68,1	3863	144	344	169	13,8	11,6	10,4	1884	61,4	2975	3,54	229	96,8	2,66	11,1	8,91
729	1971	55,4	3648	138	281	171	10,9	13,9	9,36	1883	-	2672	3,15	226	96,3	1,94	10,9	9,84
735	1970	61,8	5662	266	353	325	17,5	12,8	13,0	1882	208	3396	3,76	273	108	2,36	13,4	8,43
741	1970	55,4	6661	424	297	505	15,1	16,3	11,6	1881	58,0	3282	3,41	222	97,8	2,24	11,1	8,31
747	1970	59,3	6759	513	291	395	15,0	14,8	11,3	1880	58,8	3103	3,61	229	97,8	1,88	9,98	7,53
753	1970	82,2	12907	654	306	471	19,0	14,1	11,1	1879	49,7	2810	2,85	197	89,2	1,30	11,7	8,07
759	1969	76,1	12235	773	297	516	25,1	15,5	13,4	1878	52,5	3147	2,96	206	89,6	1,29	11,3	8,81
765	1969	73,1	12010	678	319	581	25,4	15,8	12,6	1877	54,9	2931	3,06	205	96,0	1,35	12,0	9,56
771	1969	63,1	9611	526	258	539	32,7	14,4	11,3	1876	51,2	2951	2,96	171	93,1	1,03	11,1	8,17
777	1968	67,3	11950	801	320	659	23,0	14,4	12,1	1875	93,4	2734	2,62	187	89,7	0,900	11,0	8,32
783	1968	62,8	11345	516	251	451	21,3	12,3	10,2	1874	55,1	2585	2,39	178	98,4	0,890	12,4	7,68
789	1968	86,8	11696	532	215	758	21,8	13,1	10,3	1873	49,9	2420	2,32	177	88,7	1,11	12,1	7,67
795	1968	63,0	9620	562	224	722	22,3	12,8	10,9	1872	53,1	2732	2,54	180	84,7	0,760	12,0	8,14
801	1967	73,8	11321	468	238	428	20,3	17,9	13,3	1871	59,5	2986	2,94	190	103	0,965	12,8	9,84
807	1967	70,7	8769	329	222	307	17,7	16,1	12,2	1870	58,2	3296	2,97	209	100,0	1,24	10,7	7,63
813	1967	60,5	8373	281	206	256	13,5	77,3	9,63	1869	48,7	2595	2,82	206	81,8	1,31	10,9	7,54
819	1967	35,6	7399	194	205	184	11,3	13,4	9,42	1868	50,9	2727	2,92	202	95,0	1,13	11,5	7,85
825	1966	58,2	4807	132	185	148	9,47	12,5	10,0	1867	51,6	2729	3,03	189	89,0	1,70	10,5	7,64
831	1966	59,3	4717	82,6	195	108	7,42	10,9	8,41	1866	45,8	2187	2,67	203	82,9	1,38	9,85	6,88
837	1966	64,1	3500	34,5	199	95,1	4,58	12,3	7,96	1865	50,3	2565	3,41	208	92,8	1,24	10,5	6,81
843	1965	58,6	3215	7,00	179	91,5	2,08	12,6	9,22	1864	55,1	2719	3,15	219	106	3,22	11,6	8,15
849	1965	56,9	2557	4,07	189	75,3	2,47	10,9	8,32	1863	70,0	3019	3,07	236	106	1,43	-	9,31
855	1965	495	2607	5,60	216	98,7	2,89	14,6	9,81	1862	54,2	3177	3,21	203	107	1,11	12,1	7,88
861	1965	63,4	2732	5,84	209	92,9	1,96	12,6	8,27	1861	56,8	2952	3,08	218	102	3,66	11,0	8,42
867	1964	55,6	2865	4,41	199	77,2	1,83	341	7,25	1860	60,4	3041	4,15	218	105	1,65	11,8	7,85
873	1964	91,3	2470	3,77	218	94,8	2,09	10,9	8,65	1859	52,5	2678	2,87	217	97,9	1,74	10,6	8,22

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
879	1964	68,9	2663	4,06	212	97,5	2,26	13,6	9,44	1858	57,5	3161	3,16	245	107	1,95	10,4	7,74
885	1964	59,7	2726	3,38	199	83,8	2,25	11,8	10,6	1857	61,6	3080	3,45	244	110	6,24	12,4	9,02
891	1963	489	3123	4,15	203	98,0	2,19	9,81	8,07	1856	54,2	2734	2,85	217	94,0	2,65	11,7	7,69
897	1963	56,5	2304	3,14	189	83,6	1,99	10,8	8,40	1855	56,7	3102	3,08	237	98,3	3,25	10,9	7,50
903	1963	61,5	2976	3,14	207	85,1	2,15	12,4	9,16	1854	50,3	2709	2,89	206	94,7	2,84	9,75	7,43
909	1962	63,4	2824	3,42	202	91,6	2,40	12,5	9,48	1853	60,1	2771	3,28	233	109	2,94	11,8	8,04
915	1961	68,7	2948	3,70	219	93,4	2,17	12,7	9,32	1852	-	2837	3,12	209	92,6	2,19	9,22	6,53
921	1960	57,3	2953	2,96	195	80,2	1,43	11,3	8,75	1851	53,8	2815	2,95	244	88,8	2,44	10,2	7,28
927	1959	57,0	2798	2,88	206	82,7	1,81	11,2	6,84	1850	57,6	2797	3,25	226	106	3,62	11,8	7,69
934	1958	59,9	2654	3,13	210	90,2	2,23	10,7	8,13	1849	51,8	2520	3,09	221	99,9	2,59	10,5	7,15
940	1957	57,8	2864	3,10	221	79,7	1,84	10,6	8,19	1848	56,7	2763	3,11	252	108	2,63	11,1	7,72
946	1956	57,5	2505	3,47	199	95,1	2,19	13,0	10,1	1847	53,7	2789	3,06	233	93,5	3,23	10,5	7,37
952	1956	54,8	2592	3,53	198	86,9	2,51	10,2	8,32	1846	58,2	2866	2,99	258	100	2,50	11,0	8,27
958	1955	58,0	2732	3,09	202	85,7	1,72	11,9	8,87	1845	51,4	2264	2,69	244	95,7	2,55	11,6	7,56
964	1954	54,8	2671	2,77	208	79,8	1,67	9,54	7,03	1844	109	2729	2,76	245	95,1	2,51	11,7	7,51
970	1953	55,8	3064	3,01	203	84,7	2,14	11,4	8,73	1843	61,6	2688	3,28	248	108	2,63	12,8	10,6
976	1952	60,7	2875	2,97	207	88,6	2,15	11,0	8,52	1842	87,3	2632	3,32	237	93,6	2,29	9,86	7,35
982	1951	57,7	2452	2,61	203	83,0	1,69	11,3	8,44	1841	54,7	2598	3,19	250	99,6	3,02	11,3	8,60
988	1950	58,1	2746	2,88	185	82,2	1,53	10,7	8,91	1840	53,8	2781	3,25	247	94,3	2,87	9,21	7,19
994	1950	132	2445	3,08	183	86,5	1,37	11,8	10,2	1839	53,2	2580	3,31	248	102	2,76	11,6	9,43
1000	1949	210	2521	2,80	182	89,4	1,33	12,8	8,06	1838	48,8	2455	3,25	239	90,6	3,89	10,8	7,55
1006	1948	66,7	2971	2,70	198	97,9	1,53	12,9	8,95	1837	49,9	2651	3,12	221	85,4	2,71	11,0	6,83
1012	1947	61,0	3042	2,88	183	82,7	1,41	13,8	8,54	1836	46,0	2529	2,98	218	84,2	2,06	9,85	6,60
1018	1946	56,4	2634	2,74	187	79,9	1,31	10,00	7,87	1835	54,3	2776	3,31	255	110	3,09	11,9	8,45
1024	1945	54,5	2456	2,94	199	82,2	1,38	10,9	7,82	1834	47,4	2471	3,10	227	92,8	2,97	10,4	7,24
1030	1944	57,5	2641	3,01	196	84,9	1,83	9,77	7,22	1833	52,9	2657	3,54	246	101	2,89	10,9	7,67
1036	1944	66,8	2657	3,33	209	89,1	1,82	12,6	8,47	1832	50,6	2432	3,57	255	96,8	2,96	10,4	6,90
1042	1943	64,6	3072	3,77	236	94,2	1,82	11,3	8,80	1831	54,0	2603	3,64	301	107	2,98	11,3	7,97
1048	1942	62,0	2989	3,02	196	99,7	1,78	11,8	8,75	1830	53,8	2805	3,67	269	97,5	2,94	9,86	8,10
1054	1941	55,0	2738	2,85	186	84,7	1,54	11,6	9,65	1829	49,2	2698	3,39	237	94,2	2,92	10,0	6,68
1060	1940	62,5	2827	3,34	212	91,3	1,32	12,5	9,31	1828	50,2	2784	3,64	257	94,8	3,38	10,6	7,02
1066	1939	186	2521	3,32	204	88,4	6,88	11,4	8,42	1827	56,1	2719	3,84	268	107	3,56	10,5	8,54
1072	1938	56,7	2849	2,50	205	80,6	1,46	10,8	7,16	1826	56,3	2871	4,16	288	109	7,16	10,0	8,36
1078	1938	131	2922	3,12	191	99,3	1,68	13,2	9,58	1825	53,7	2799	3,68	274	103	4,81	11,3	8,27
1084	1937	65,7	3006	2,93	207	95,6	1,47	12,3	8,64	1824	53,6	2645	4,13	273	126	3,74	12,2	8,18
1090	1936	60,5	2741	2,83	190	92,2	6,54	25,9	9,65	1823	52,4	2586	4,11	259	99,6	3,83	9,81	7,63
1096	1935	1063	2775	2,92	204	96,8	1,92	12,0	8,45	1822	51,0	2512	3,63	229	96,9	3,82	10,2	8,78
1102	1934	61,0	2815	3,07	209	96,4	2,09	12,1	8,49	1821	49,1	2475	3,19	234	94,4	3,27	10,2	7,25
1108	1933	56,8	2921	3,13	202	90,5	2,48	12,6	8,89	1820	53,1	2667	3,13	226	101	3,81	10,8	8,76
1114	1932	61,5	2835	3,11	210	95,5	2,00	14,2	8,85	1819	56,7	3172	3,32	237	122	3,45	10,9	6,42
1120	1932	63,8	2599	3,09	183	98,5	1,72	12,8	9,46	1818	59,3	2655	3,46	245	113	3,56	11,0	8,47
1126	1931	54,9	2538	2,81	187	95,6	2,08	12,5	7,63	1817	50,6	2548	3,11	238	95,8	3,27	11,4	7,19
1132	1930	60,0	2783	3,13	198	92,2	2,03	10,5	9,09	1816	60,9	2477	3,30	248	99,8	2,91	11,8	8,64
1138	1929	56,5	2621	2,94	208	96,7	1,75	11,2	8,56	1815	56,8	2862	2,69	206	98,3	2,28	10,4	7,17
1144	1928	50,5	2770	2,89	197	86,8	1,84	9,22	6,97	1814	50,9	2340	2,80	212	94,5	4,58	11,7	8,25
1150	1927	50,1	2621	3,20	220	84,7	2,23	9,10	7,31	1813	54,6	2515	2,79	209	99,1	2,54	10,8	7,21
1156	1926	60,9	3050	3,97	233	96,4	2,58	11,1	9,62	1812	57,3	2715	2,72	237	98,3	1,89	11,1	7,01
1162	1926	58,9	2997	3,82	237	92,2	3,39	10,8	8,21	1811	57,8	2600	2,75	221	105	2,38	12,4	8,30
1168	1925	57,5	2694	4,11	247	90,0	20,1	9,38	7,77	1810	51,2	2795	2,54	191	92,1	2,98	10,5	7,21
1174	1924	80,3	2778	3,88	226	87,3	3,06	9,58	8,52	1809	54,6	2423	2,73	216	96,4	2,47	11,9	8,26

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
1180	1923	54,0	2894	3,51	249	84,7	2,85	9,91	8,33	1808	59,0	2699	3,14	226	106	2,26	10,8	7,84
1186	1922	54,2	2649	3,50	224	86,7	2,86	10,5	7,77	1807	53,1	2440	2,84	226	99,6	5,84	10,3	7,26
1192	1921	78,5	2766	3,27	222	89,6	3,24	12,2	8,21	1806	52,6	2584	2,74	218	111	3,74	-	7,15
1198	1921	389	2700	4,41	221	418	2,89	122	8,63	1805	54,3	2467	3,05	247	104	3,71	9,53	7,60
1204	1920	59,1	2897	3,27	207	91,6	2,73	11,6	9,93	1804	56,5	2662	3,30	225	106	7,25	10,6	7,45
1210	1919	58,5	2591	3,06	221	92,8	7,31	9,50	7,81	1803	50,6	2358	3,26	243	99,0	9,62	9,50	7,46
1217	1918	128	2508	2,92	212	92,1	2,39	12,3	9,32	1802	53,5	2309	3,15	236	104	8,83	10,7	7,53
1223	1917	67,2	3235	3,46	233	99,6	2,90	12,7	8,48	1801	54,5	2399	3,20	260	107	4,84	17,0	7,37
1229	1916	55,9	2807	3,42	221	85,1	1,98	9,38	7,85	1800	51,2	2497	3,06	260	101	4,79	11,5	6,91
1235	1915	55,9	2561	2,47	179	82,3	1,79	11,6	7,86	1799	55,9	2633	2,85	297	103	4,58	11,2	7,69
1241	1914	56,1	2727	2,96	212	93,3	2,35	11,2	9,40	1798	50,6	2322	2,74	243	94,3	3,94	11,1	8,79
1247	1914	58,6	2946	2,77	206	87,6	2,72	10,8	8,88	1797	52,4	2522	2,60	230	95,5	4,15	11,1	6,54
1253	1913	59,5	2664	2,86	194	87,6	2,36	12,1	7,64	1796	-	2543	2,69	249	107	4,09	11,2	7,37
1259	1912	56,3	2631	4,26	227	90,2	2,12	11,2	9,02	1795	54,7	2346	2,79	264	112	4,42	12,9	7,80
1265	1911	56,6	2678	2,74	179	98,0	1,70	10,7	9,26	1794	83,2	2155	2,32	246	91,9	3,46	11,5	6,66
1271	1910	61,0	2628	2,63	219	90,6	2,02	11,5	9,12	1793	49,6	2264	2,49	240	99,0	3,54	11,3	6,80
1277	1909	69,7	2858	2,91	199	103	2,26	14,1	10,9	1792	41,5	2196	2,00	227	82,6	2,94	8,75	5,21
1283	1908	62,9	2785	2,94	208	94,8	1,81	12,2	9,30	1791	49,8	2472	2,52	248	92,2	2,98	11,9	7,72
1289	1908	60,7	3018	3,08	216	97,3	1,82	10,7	9,66	1790	53,6	2260	2,58	290	110	3,35	12,8	7,61
1295	1907	52,7	2599	2,64	189	80,5	1,62	11,0	8,63	1789	50,8	2516	2,43	234	100	2,70	10,2	6,85
1301	1906	63,6	2944	3,29	245	128	2,57	13,2	8,57	1788	47,5	2201	2,04	251	402	2,49	9,48	6,25
1307	1905	58,7	2797	3,11	230	98,1	2,94	11,9	9,36	1787	49,0	2327	2,23	234	94,4	3,48	10,8	7,02
1313	1904	55,2	2708	3,43	231	90,5	3,01	9,74	7,57	1786	50,8	2472	2,39	245	104	3,07	11,6	6,56
1319	1903	67,3	3088	4,09	233	105	2,92	11,1	8,84	1785	52,2	2447	2,44	271	98,4	3,06	12,7	--
1325	1902	58,3	2755	4,23	230	96,2	3,23	12,0	9,79	1784	48,5	2520	2,56	262	94,0	3,81	9,60	6,67
1331	1902	57,3	2677	3,68	216	91,3	3,07	10,7	8,62	1783	48,0	2227	2,48	249	99,5	3,32	11,0	7,15
1337	1901	51,7	2966	3,08	195	88,4	2,76	11,3	7,98	1782	44,9	2275	2,35	252	92,5	3,05	10,2	6,29
1343	1900	57,4	2740	3,48	200	87,6	2,42	9,20	8,43	1781	54,2	2642	2,75	266	98,0	3,36	10,0	6,71
1349	1899	58,3	3084	3,29	215	94,9	2,88	10,9	9,04	1780	48,8	2377	2,40	247	97,0	3,23	10,7	6,87
1355	1898	62,7	3091	3,68	225	99,6	2,21	11,7	8,57	1779	48,7	2351	2,64	273	93,7	3,17	11,1	8,11
1361	1897	59,0	2832	2,94	203	89,9	3,32	11,7	8,56	1778	48,9	2556	2,62	235	98,2	3,71	10,4	7,18
1367	1896	54,9	2677	2,83	223	370	1,77	11,0	8,07	1777	56,4	2888	3,04	306	110	4,38	12,9	8,01
1373	1896	61,2	2997	3,19	222	101	1,83	10,7	8,95	1776	46,2	2485	2,88	223	94,2	4,53	8,42	6,51
1379	1895	62,3	2948	3,38	241	99,0	2,63	11,6	9,41	1775	49,6	2513	3,06	251	98,7	5,24	10,1	7,17
1385	1894	56,6	2876	3,42	207	88,4	2,16	10,3	8,37	1774	50,0	2796	2,91	242	96,5	5,13	9,37	6,08
1391	1893	54,3	2896	3,67	239	94,4	2,75	10,7	7,43	1773	46,5	2451	2,77	261	91,6	4,87	9,33	6,74
1397	1892	55,9	2827	3,63	225	97,2	2,62	11,1	7,44	1772	51,8	2492	3,42	274	98,9	4,91	-	6,83
1403	1891	56,5	2850	3,82	235	110	2,46	11,5	8,07	1771	53,7	2695	3,54	289	103	4,75	10,2	7,39
1409	1890	62,6	2971	3,84	238	97,7	2,90	10,3	8,25	1770	47,6	2668	3,20	245	93,3	5,33	8,82	6,79
1415	1890	50,9	2405	3,27	224	92,8	2,26	9,13	6,42	1769	53,2	2680	3,33	269	135	4,21	9,85	6,94
1421	1889	58,6	2862	3,56	219	100	2,62	10,9	8,31	1768	52,7	2903	3,38	269	102	4,29	11,0	8,46
1427	1888	57,9	2855	3,48	256	93,5	2,39	10,5	8,29	1767	51,8	2408	2,99	260	105	3,83	9,93	6,63
1433	1887	64,8	2765	3,61	253	102	2,83	12,4	8,49	1766	62,4	2858	3,34	257	102	3,91	10,1	7,05
1439	1886	61,4	3088	3,69	252	97,4	2,16	11,8	10,1	1765	55,6	2641	2,80	260	105	3,49	12,1	8,95
1445	1885	59,4	3048	3,30	232	95,4	1,82	11,6	8,90	1764	54,4	2760	3,00	271	96,7	3,62	11,0	8,44
1451	1884	60,5	2912	3,35	223	96,7	2,21	11,1	9,40	1763	53,8	2597	2,94	243	104	3,33	10,5	7,91
1457	1884	62,3	3038	3,73	235	96,9	3,10	11,1	8,42	1762	49,8	2443	3,01	270	92,3	2,90	9,14	6,62
1463	1883	85,2	2672	3,15	226	96,3	1,94	10,8	9,84	1761	53,6	2543	3,12	271	101	2,88	10,6	7,65
1469	1882	208	3396	3,76	273	108	2,36	13,4	8,43	1760	66,2	3163	3,61	333	113	3,52	12,5	9,79
1475	1881	58,0	3282	3,41	222	97,8	2,24	11,1	8,31	1759	60,0	2693	3,11	290	105	3,28	12,3	7,55

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
1481	1880	58,8	3103	3,61	229	97,8	1,88	9,98	7,53	1758	56,3	2696	2,85	246	102	3,04	10,3	7,13
1487	1879	49,7	2810	2,85	197	89,2	1,30	11,7	8,07	1757	59,2	2642	2,95	267	99,8	3,19	11,7	7,75
1493	1878	52,5	3147	2,96	206	89,5	1,29	11,3	8,81	1756	64,8	3044	3,26	292	113	3,69	11,4	8,17
1500	1877	53,9	2966	3,10	211	92,3	1,26	12,3	9,90	1755	54,6	2802	2,56	254	101	2,76	10,9	8,02
1506	1877	55,9	2897	3,01	200	99,7	1,44	11,6	9,22	1754	60,5	2844	2,97	262	109	3,11	11,7	8,70
1512	1876	51,2	2951	2,96	171	93,1	1,03	11,1	8,17	1753	57,1	2498	2,76	261	102	2,83	11,9	8,12
1518	1875	93,4	2734	2,62	187	89,7	0,899	11,0	8,32	1752	59,2	2732	3,17	279	114	2,92	11,1	7,71
1524	1874	55,1	2585	2,39	178	98,4	0,888	12,3	7,68	1751	61,4	2722	3,34	274	113	3,34	11,2	7,29
1530	1873	49,9	2420	2,32	177	88,7	1,11	12,1	7,67	1750	57,0	2618	3,06	255	105	3,17	10,6	8,34
1536	1872	53,1	2732	2,54	180	84,7	0,755	12,0	8,14	1749	52,7	2403	2,96	260	106	2,71	22,0	6,67
1542	1871	60,7	3031	2,80	202	105	0,932	12,8	9,85	1748	63,6	2592	2,97	264	196	3,66	12,8	9,27
1548	1871	58,2	2940	3,07	178	101	1,00	98,7	9,82	1747	60,4	3008	2,90	286	106	3,03	11,7	-
1554	1870	58,2	3296	2,97	209	100,0	1,24	10,7	7,63	1746	51,4	2481	2,66	265	102	2,32	26,3	7,54
1560	1869	48,7	2595	2,82	206	81,8	1,31	10,9	7,54	1745	57,4	2460	2,87	289	103	3,02	12,1	9,41
1566	1868	50,9	2727	2,92	202	95,0	1,13	11,5	7,85	1744	54,4	2531	2,99	247	100	2,45	20,5	7,79
1572	1867	51,6	2729	3,03	189	89,0	1,70	10,5	7,64	1743	55,7	2595	2,72	249	98,0	2,30	10,5	7,53
1578	1866	45,8	2187	2,67	203	82,9	1,38	9,85	6,88	1742	56,6	2589	2,84	258	106	2,74	10,7	8,27
1584	1865	50,0	2685	4,14	208	89,4	1,19	9,97	6,92	1741	52,1	2717	2,56	247	95,7	2,42	8,73	5,78
1590	1865	50,7	2445	2,67	209	96,1	1,29	11,0	6,69	1740	68,2	3049	3,31	282	124	2,61	11,8	8,37
1596	1864	55,1	2719	3,15	219	106	3,22	11,6	8,15	1739	59,0	2669	2,97	262	97,8	2,76	9,43	6,41
1602	1863	70,0	3019	3,07	236	106	1,43	85,6	9,31	1738	61,1	2642	2,88	263	111	3,09	11,7	7,71
1608	1862	54,2	3177	3,21	203	107	1,11	12,1	7,88	1737	58,4	2515	3,04	298	98,7	2,18	-	7,20
1614	1861	56,8	2952	3,08	218	102	3,66	11,0	8,42	1736	65,5	2828	3,27	291	115	3,42	12,7	8,54
1620	1860	59,6	2850	4,95	219	103	1,85	12,0	7,59	1735	59,5	2986	3,25	302	106	2,64	9,90	7,87
1626	1860	61,1	3233	3,35	218	106	1,44	11,7	8,10	1734	53,1	2294	2,88	240	90,3	2,72	9,17	6,63
1632	1859	52,5	2678	2,87	217	97,9	1,74	10,6	8,22	1733	57,3	2815	3,30	284	109	2,98	10,7	8,26
1638	1858	57,5	3161	3,16	245	107	1,95	10,4	7,74	1732	49,7	2454	3,00	252	89,9	3,02	9,93	7,03
1644	1857	61,6	3080	3,45	244	110	6,24	12,4	9,02	1731	47,9	2298	2,91	275	87,4	3,10	8,74	6,68
1650	1856	54,2	2734	2,85	217	94,0	2,65	11,7	7,69	1730	52,9	2904	3,11	259	93,3	3,19	9,04	7,27
1656	1855	56,7	3102	3,08	237	98,3	3,25	10,9	7,50	1729	53,6	2626	3,26	307	93,5	3,83	10,7	7,86
1662	1854	50,5	2774	3,06	214	99,6	2,57	9,82	7,06	1728	49,0	2953	3,32	293	94,2	3,72	9,16	7,70
1668	1854	50,1	2643	2,72	199	89,7	3,11	9,68	7,79	1727	51,6	2615	3,45	305	123	4,16	10,9	7,92
1674	1853	60,1	2771	3,28	233	109	2,94	11,8	8,04	1726	57,0	3102	3,77	280	93,8	5,47	11,0	7,64
1680	1852	54,7	2837	3,12	209	92,6	2,19	9,22	6,53	1725	53,5	2888	3,62	299	98,5	4,87	11,0	7,71
1686	1851	53,8	2815	2,95	244	88,8	2,44	10,2	7,28	1724	53,6	2624	3,71	289	97,2	4,62	9,42	7,15
1692	1850	57,6	2797	3,25	226	106	3,62	11,7	7,69	1723	61,4	3142	3,60	327	104	4,86	10,0	7,96
1698	1849	51,8	2520	3,09	221	99,9	2,59	10,5	7,15	1722	68,2	3574	4,44	392	109	5,55	8,58	7,31
1704	1848	56,8	2632	3,15	242	111	2,83	10,9	6,93	1721	79,2	3335	4,53	323	137	5,37	10,9	9,11
1710	1848	56,5	2895	3,07	262	105	2,43	11,3	8,50	1720	69,3	2911	4,10	335	115	4,57	9,77	7,29
1716	1847	53,7	2789	3,06	233	93,5	3,23	10,5	7,37	1719	74,7	2866	4,53	324	113	5,19	11,9	8,90
1722	1846	58,2	2866	2,99	258	100	2,50	11,0	8,27	1718	61,8	2248	3,64	284	103	3,85	9,21	7,52
1728	1845	51,4	2264	2,69	244	95,7	2,55	11,6	7,56	1717	75,7	2954	4,56	281	124	5,08	12,2	9,94
1734	1844	109	2729	2,76	245	95,1	2,51	11,7	7,51	1716	72,6	2641	4,32	328	122	3,99	12,0	8,02
1740	1843	61,6	2688	3,28	248	108	2,63	12,8	10,6	1715	71,0	3012	4,13	297	122	3,57	11,8	9,29
1746	1842	120	2703	3,28	246	90,7	2,25	9,69	7,09	1714	61,0	2677	3,43	292	113	3,87	10,1	8,10
1752	1842	54,4	2561	3,35	227	96,5	2,33	10,0	7,61	1713	78,3	3180	4,17	318	122	5,05	13,9	11,8
1758	1841	54,7	2598	3,19	250	99,6	3,02	11,3	8,60	1712	63,3	2310	3,05	279	111	4,45	11,2	10,0
1764	1840	53,8	2781	3,25	247	94,3	2,87	9,21	7,19	1711	69,8	2756	3,73	328	118	3,96	12,0	8,47
1770	1839	53,2	2580	3,31	248	102	2,76	11,6	9,43	1710	65,3	3035	3,41	321	115	4,48	10,6	7,87
1776	1838	48,8	2455	3,25	239	90,6	3,89	10,8	7,55	1709	68,7	3095	4,08	327	121	4,55	10,8	9,08

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
1783	1837	49,9	2651	3,12	221	85,4	2,71	11,0	6,83	1708	67,0	2773	3,75	311	112	4,81	11,4	9,08
1789	1836	46,0	2529	2,98	218	84,2	2,06	9,85	6,60	1707	64,9	3131	3,85	333	-	6,00	-	8,49
1795	1835	57,9	3157	3,68	266	119	3,14	12,6	9,23	1706	59,4	2802	3,33	318	104	4,73	10,0	7,17
1801	1835	50,7	2395	2,93	244	101	3,04	11,2	7,67	1705	71,0	2804	3,99	323	120	5,63	11,4	8,45
1807	1834	47,4	2471	3,10	227	92,8	2,97	10,4	7,24	1704	-	2796	3,79	294	98,4	4,20	9,28	6,87
1813	1833	52,9	2657	3,54	246	101	2,89	10,9	7,67	1703	69,6	3237	3,87	333	113	6,22	11,6	10,5
1819	1832	50,6	2432	3,57	255	96,8	2,96	10,4	6,90	1702	64,6	3025	4,13	312	109	4,98	10,4	8,68
1825	1831	54,0	2603	3,64	301	107	2,98	11,3	7,97	1701	58,2	2462	3,84	289	111	4,90	9,85	9,05
1831	1830	53,8	2805	3,67	269	97,5	2,94	9,86	8,10	1700	60,8	3003	3,47	321	104	4,39	10,4	7,91
1837	1829	51,3	2661	3,53	249	95,6	3,16	10,7	7,66	1699	56,1	2817	3,37	289	100	4,49	9,82	7,98
1843	1829	47,0	2735	3,24	225	92,8	2,67	9,34	5,69	1698	58,7	2723	3,69	306	107	4,97	11,4	8,79
1849	1828	50,2	2784	3,64	257	94,8	3,38	10,6	7,02	1697	56,2	2792	3,61	313	98,4	4,48	11,3	9,52
1855	1827	56,1	2719	3,84	268	107	3,56	10,5	8,54	1696	50,6	2526	3,57	279	153	4,48	9,83	7,54
1861	1826	56,3	2871	4,16	288	109	7,16	10,0	8,36	1695	53,6	2634	3,88	319	99,0	4,90	10,6	8,31
1867	1825	53,7	2799	3,68	274	103	4,81	11,3	8,27	1694	64,1	3005	4,35	346	105	5,30	10,4	7,96
1873	1824	53,6	2645	4,13	273	126	3,74	12,2	8,18	1693	58,3	2909	4,19	323	99,6	4,58	9,89	8,83
1879	1823	52,1	2684	3,83	259	99,8	3,65	9,52	6,90	1692	52,8	2679	3,87	293	105	4,59	10,8	8,29
1885	1823	52,8	2488	4,38	258	99,5	4,00	10,1	8,35	1691	56,3	2759	4,19	284	98,9	4,46	9,75	7,36
1891	1822	51,0	2512	3,63	229	96,2	3,82	10,2	8,78	1690	56,0	2798	3,87	310	110	5,03	15,4	8,10
1897	1821	49,1	2475	3,19	234	94,4	3,27	10,2	7,25	1689	53,2	2600	3,61	287	95,0	4,81	9,43	7,46
1903	1820	53,1	2667	3,13	226	101	3,81	10,8	8,76	1688	56,3	2918	4,25	319	94,2	4,59	9,51	8,20
1909	1819	56,7	3172	3,32	237	122	3,45	10,9	6,42	1687	52,8	2463	3,68	328	99,7	4,67	9,97	8,74
1915	1818	59,3	2655	3,46	245	113	3,56	11,0	8,47	1686	56,2	2908	4,33	324	102	5,29	9,14	6,89
1921	1817	51,4	2574	3,16	254	96,6	3,23	11,3	8,10	1685	71,2	3187	5,04	319	115	4,81	10,7	8,74
1927	1817	49,8	2521	3,06	222	95,0	3,31	11,5	6,28	1684	61,8	2672	3,96	313	114	4,48	10,8	8,26
1933	1816	60,9	2477	3,30	248	99,8	2,91	11,8	8,64	1683	65,4	2827	4,16	336	115	4,25	-	8,53
1939	1815	56,8	2862	2,69	206	98,3	2,28	10,4	7,17	1682	61,0	2607	4,20	317	116	5,80	11,4	9,41
1945	1814	50,9	2340	2,80	212	94,5	4,58	11,6	8,25	1681	62,9	2854	4,15	304	113	5,27	11,1	9,87
1951	1813	54,6	2515	2,79	209	99,1	2,54	10,8	7,21	1680	109	2832	4,39	318	109	5,07	11,8	8,80
1957	1812	57,3	2715	2,72	237	98,3	1,89	11,1	7,01	1679	56,9	2797	4,48	274	111	4,32	9,70	7,87
1963	1811	55,7	2807	2,83	221	108	2,53	10,6	8,16	1678	53,0	2700	4,27	288	110	4,28	9,31	7,40
1969	1811	59,8	2393	2,66	221	102	2,23	12,4	8,44	1677	58,1	3230	4,56	301	115	4,61	9,80	8,04
1975	1810	51,2	2795	2,54	191	92,1	2,98	10,5	7,21	1676	55,8	3252	4,43	289	104	4,23	9,48	8,49
1981	1809	54,6	2423	2,73	216	96,4	2,47	11,9	8,26	1675	51,6	2958	4,23	295	99,0	4,56	9,15	7,55
1987	1808	59,0	2699	3,14	226	106	2,26	10,8	7,84	1674	48,5	3053	4,29	271	94,1	4,00	9,75	7,33
1993	1807	53,1	2440	2,84	226	99,6	5,84	10,3	7,26	1673	63,3	3284	5,29	304	112	4,70	9,62	9,36
1999	1806	52,6	2584	2,74	218	111	3,74	14,5	7,15	1672	51,2	2884	4,32	272	104	4,46	9,34	6,60
2005	1805	59,1	2652	3,42	252	110	3,17	44,8	8,38	1671	52,5	2977	4,49	284	102	4,32	9,79	8,13
2011	1805	49,5	2283	2,68	241	98,2	4,25	9,53	6,82	1670	50,1	3203	4,44	287	105	4,09	9,48	6,97
2017	1804	56,5	2662	3,30	225	106	7,25	10,6	7,45	1669	46,0	2755	4,45	262	94,8	4,27	7,82	6,04
2023	1803	50,6	2358	3,26	243	99,0	9,62	9,50	7,46	1668	56,8	2848	5,17	327	116	5,28	10,4	7,49
2029	1802	53,5	2309	3,15	236	104	8,83	10,7	7,53	1667	53,9	3273	4,94	327	107	3,89	8,31	6,68
2035	1801	54,5	2399	3,20	260	107	4,84	17,0	7,37	1666	57,0	3023	5,05	310	110	4,07	10,2	8,49
2041	1800	51,1	2538	3,09	255	103	5,22	11,8	7,48	1665	55,0	2886	4,80	306	113	3,83	8,98	7,44
2047	1800	51,3	2457	3,02	265	99,0	4,36	11,2	6,33	1664	55,2	2886	4,81	301	110	3,86	7,87	5,88
2053	1799	55,9	2633	2,85	297	103	4,58	11,2	7,69	1663	52,6	2625	4,42	301	97,4	3,09	8,53	7,39
2059	1798	50,6	2322	2,74	243	94,3	3,94	11,1	8,79	1662	56,2	3059	4,93	301	107	4,29	9,94	7,35
2066	1797	52,4	2522	2,60	230	95,5	4,15	11,0	6,54	1661	66,6	3371	5,39	329	119	4,82	11,3	10,0
2072	1796	23,2	2543	2,69	249	107	4,09	11,2	7,37	1660	48,8	2789	4,37	287	97,5	3,82	9,11	6,80
2078	1795	54,7	2346	2,79	264	112	4,42	12,9	7,80	1659	50,7	2686	4,64	279	99,3	3,51	9,02	6,69

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
2084	1794	83,2	2155	2,32	246	91,9	3,46	11,5	6,66	1658	50,7	2888	5,26	316	99,9	3,68	8,38	6,77
2090	1793	46,1	2113	2,58	220	91,9	3,33	11,0	6,58	1657	57,7	3238	5,51	311	101	3,92	9,20	7,10
2096	1793	53,0	2415	2,39	261	106	3,75	11,7	7,02	1656	57,6	2954	5,03	341	113	4,54	12,3	9,51
2102	1792	41,5	2196	2,00	227	82,6	2,94	8,75	5,21	1655	49,5	2938	4,45	285	90,0	3,72	9,96	7,36
2108	1791	49,8	2472	2,52	248	92,2	2,98	11,9	7,72	1654	56,9	3390	5,58	334	105	4,28	10,3	8,08
2114	1790	53,6	2260	2,58	290	110	3,35	12,8	7,61	1653	-	2770	4,96	323	106	4,71	9,64	8,18
2120	1789	50,8	2516	2,43	234	100	2,70	10,2	6,85	1652	50,6	2659	4,82	298	102	3,67	9,88	7,90
2126	1788	47,5	2200	2,04	251	402	2,49	9,48	6,25	1651	57,2	3123	4,99	315	107	4,13	9,01	7,09
2132	1787	50,6	2269	2,24	244	92,7	3,82	9,81	6,95	1650	55,6	3080	4,80	299	108	3,36	10,1	7,52
2138	1787	47,3	2384	2,22	225	96,1	3,14	11,9	7,09	1649	51,8	2967	4,94	286	102	3,23	8,59	8,30
2144	1786	50,8	2472	2,39	245	104	3,07	11,6	6,56	1648	54,8	3110	5,21	297	105	3,85	9,70	7,77
2150	1785	52,2	2447	2,44	271	98,4	3,06	12,7	13,7	1647	54,2	3126	5,52	308	110	3,70	9,80	7,93
2156	1784	48,5	2520	2,56	262	94,0	3,81	9,60	6,67	1646	49,5	3113	5,02	280	99,9	2,99	10,8	8,52
2162	1783	48,0	2227	2,48	249	99,5	3,32	11,0	7,15	1645	51,6	3140	5,14	302	111	2,93	8,98	7,28
2168	1782	44,9	2275	2,35	252	92,5	3,05	10,2	6,29	1644	50,5	3112	5,24	273	90,3	2,81	9,56	9,06
2174	1781	55,7	2886	2,88	264	95,6	3,18	11,0	6,86	1643	46,0	2761	5,04	242	91,6	9,61	-	7,57
2180	1781	52,6	2397	2,62	268	100	3,54	9,07	6,55	1642	45,4	2893	5,03	280	93,2	3,44	8,56	6,80
2186	1780	48,8	2377	2,40	247	97,0	3,23	10,7	6,87	1641	53,6	3150	6,45	329	115	4,26	-	8,22
2192	1779	48,7	2351	2,64	273	93,7	3,17	11,1	8,11	1640	-	3612	5,62	313	100	3,47	8,93	7,00
2198	1778	48,9	2556	2,62	235	98,2	3,71	10,4	7,18	1639	43,0	2622	4,83	277	86,6	11,6	8,11	7,21
2204	1777	56,4	2888	3,04	306	110	4,38	12,9	8,01	1638	51,7	3350	6,17	289	98,1	3,31	9,08	6,49
2210	1776	46,2	2485	2,88	223	94,2	4,53	10,2	6,51	1637	45,4	3002	5,53	268	90,0	2,58	8,84	6,83
2216	1775	49,1	2322	2,60	235	103	4,60	9,10	6,65	1636	45,2	3113	5,51	269	97,3	3,28	8,84	6,86
2222	1775	50,0	2704	3,52	268	94,7	5,87	11,0	7,68	1635	45,9	2742	5,48	283	94,0	3,12	8,53	7,27
2228	1774	50,0	2796	2,91	242	96,5	5,13	9,37	6,08	1634	51,5	2852	5,34	275	119	3,85	9,14	7,37
2234	1773	46,5	2451	2,77	261	91,6	4,87	9,33	6,74	1633	49,2	3067	5,80	289	93,8	2,83	7,32	6,28
2240	1772	51,8	2492	3,42	274	98,9	4,91	58,6	6,83	1632	44,8	2630	5,04	279	96,0	3,13	7,83	6,17
2246	1771	53,7	2695	3,54	289	103	4,75	10,2	7,39	1631	48,0	3197	5,98	300	102	2,86	9,16	7,03
2252	1770	47,6	2668	3,20	245	93,3	5,33	8,82	6,79	1630	46,5	3125	5,86	298	107	3,77	9,63	7,29
2258	1769	53,1	2818	3,32	264	102	4,29	9,39	7,01	1629	50,3	3201	5,72	279	107	2,97	8,49	6,33
2264	1769	53,2	2543	3,34	274	169	4,13	10,3	6,86	1628	53,0	3153	6,03	326	103	3,32	9,09	7,03
2270	1768	52,7	2903	3,38	269	102	4,29	11,0	8,46	1627	50,3	3338	6,19	334	105	3,42	9,45	8,00
2276	1767	51,8	2408	2,99	260	105	3,83	9,93	6,63	1626	44,6	2846	4,98	249	91,5	3,25	8,67	6,84
2282	1766	62,4	2858	3,34	257	102	3,91	10,1	7,05	1625	49,2	2834	5,64	283	106	3,37	8,69	6,98
2288	1765	55,6	2641	2,80	260	105	3,49	12,0	8,95	1624	49,6	3248	5,60	288	91,4	3,18	8,49	6,55
2294	1764	54,4	2760	3,00	271	96,7	3,62	11,0	8,44	1623	54,7	3355	6,15	301	106	4,38	9,29	7,39
2300	1763	52,9	2577	2,96	233	100	3,07	10,7	7,44	1622	53,5	2896	6,25	294	105	3,06	9,40	7,27
2306	1763	54,7	2617	2,92	253	108	3,58	10,2	8,37	1621	46,9	2960	5,57	296	99,1	2,77	8,69	7,70
2312	1762	49,8	2443	3,01	270	92,2	2,90	9,14	6,62	1620	51,3	3125	6,00	260	103	2,78	8,63	6,90
2318	1761	53,6	2543	3,12	271	101	2,88	10,6	7,65	1619	51,1	3108	5,92	306	115	3,45	10,2	7,83
2324	1760	66,2	3163	3,61	333	113	3,52	12,5	9,79	1618	49,3	3016	5,78	272	100,0	2,88	9,45	7,34
2330	1759	60,0	2693	3,11	290	105	3,28	12,3	7,55	1617	53,4	2948	6,28	275	117	3,88	10,1	7,93
2336	1758	56,3	2696	2,85	245	102	3,04	10,3	7,13	1616	51,8	3025	6,05	297	113	3,12	10,3	7,07
2343	1757	59,2	2642	2,95	267	99,8	3,19	11,7	7,75	1615	53,5	2807	5,80	277	115	3,40	9,57	6,46
2349	1756	64,8	3145	3,32	278	111	2,84	10,8	7,84	1614	51,5	2982	4,88	282	106	2,98	10,4	6,93
2355	1756	64,8	2942	3,19	305	116	4,53	11,9	8,49	1613	53,9	2761	5,34	299	123	2,91	10,3	9,29
2361	1755	54,6	2802	2,56	254	101	2,76	10,9	8,02	1612	48,9	2889	5,29	285	100	3,30	8,79	7,03
2367	1754	60,5	2844	2,97	262	109	3,11	11,7	8,70	1611	52,4	2887	5,79	282	102	3,45	8,90	6,65
2373	1753	57,1	2498	2,76	261	102	2,83	11,9	8,12	1610	54,4	3254	6,34	285	212	3,38	9,97	6,82
2379	1752	59,1	2732	3,17	279	114	2,92	11,1	7,71	1609	52,8	2713	5,72	288	110	3,79	9,46	8,58

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
2385	1751	61,4	2722	3,34	274	113	3,34	11,2	7,29	1608	46,9	2725	5,03	277	97,0	3,97	8,61	6,70
2391	1750	65,7	2997	3,54	288	115	3,41	11,3	10,3	1607	35,6	2368	5,07	242	81,7	3,08	7,64	5,67
2397	1750	48,2	2239	2,58	221	95,5	2,92	9,79	6,38	1606	48,7	2971	5,56	293	106	4,58	8,66	6,58
2403	1749	52,7	2403	2,96	260	106	2,71	22,0	6,67	1605	44,6	2322	4,59	266	89,5	3,40	8,92	6,30
2409	1748	63,6	2592	2,97	264	196	3,66	12,8	9,27	1604	45,0	2519	4,86	276	95,8	3,92	8,63	7,09
2415	1747	60,4	3008	2,90	286	106	3,03	11,7	15,5	1603	47,7	2912	5,25	276	105	4,07	9,31	7,26
2421	1746	51,4	2481	2,66	265	102	2,32	26,3	7,54	1602	51,3	3013	6,23	278	106	3,87	8,44	6,73
2427	1745	57,4	2460	2,87	289	103	3,02	12,1	9,41	1601	79,4	2955	5,68	307	103	4,95	9,78	7,06
2433	1744	55,7	2648	3,24	250	97,8	2,48	31,2	8,07	1600	51,1	3029	7,69	299	104	4,45	9,26	6,77
2439	1744	53,1	2415	2,74	244	102	2,41	9,84	7,51	1599	48,3	3037	5,43	268	109	4,74	9,41	6,69
2445	1743	55,7	2595	2,72	249	98,0	2,30	10,5	7,53	1598	48,4	2613	4,73	273	95,2	4,61	8,82	6,72
2451	1742	56,6	2589	2,84	258	106	2,74	10,7	8,27	1597	48,0	2399	5,34	270	101	5,28	9,17	7,67
2457	1741	52,1	2717	2,56	247	95,7	2,42	8,73	5,78	1596	58,0	3246	5,89	341	118	6,87	10,4	8,06
2463	1740	68,2	3049	3,31	282	124	2,61	11,8	8,37	1595	52,2	2896	5,36	303	120	6,54	10,4	7,30
2469	1739	59,6	2788	2,96	256	100	2,64	9,24	6,23	1594	48,4	2902	5,66	277	103	5,15	9,28	7,37
2475	1739	58,5	2549	2,97	269	95,7	2,87	9,61	6,58	1593	52,4	2701	5,72	322	106	5,25	9,80	7,84
2481	1738	61,1	2642	2,88	263	111	3,09	11,7	7,71	1592	49,9	2674	5,60	298	108	4,62	11,1	7,50
2487	1737	58,4	2515	3,04	298	98,7	2,18	12,6	7,20	1591	48,5	2837	5,64	298	98,5	4,75	9,79	7,92
2493	1736	65,5	2828	3,27	291	115	3,42	12,7	8,54	1590	47,8	2916	5,30	313	106	5,40	-	6,82
2499	1735	59,5	2986	3,25	302	106	2,64	9,90	7,87	1589	55,4	3316	5,96	284	105	5,48	11,1	8,29
2505	1734	53,0	2294	2,88	240	90,2	2,72	9,17	6,63	1588	45,4	2744	6,08	257	95,1	4,90	8,47	6,30
2511	1733	55,3	2671	3,20	278	109	2,78	10,3	7,74	1587	50,4	2859	6,08	296	100	4,71	10,1	7,65
2517	1733	59,2	2960	3,39	290	110	3,17	11,2	8,78	1586	50,6	2874	5,88	305	99,9	4,42	8,73	6,40
2523	1732	49,7	2454	3,00	252	89,9	3,02	9,93	7,03	1585	50,0	3091	6,22	319	111	5,15	10,3	8,04
2529	1731	47,9	2298	2,91	275	87,4	3,10	8,74	6,68	1584	54,1	3095	6,22	283	105	4,82	9,40	7,95
2535	1730	52,9	2904	3,11	259	93,2	3,19	9,04	7,27	1583	51,2	2839	6,06	332	113	4,10	9,44	7,52
2541	1729	53,6	2626	3,26	307	93,5	3,83	10,7	7,86	1582	52,0	2728	5,93	300	103	4,82	8,43	6,76
2547	1728	49,0	2953	3,32	293	94,2	3,72	9,16	7,70	1581	48,4	2776	5,76	291	103	4,15	9,85	6,95
2553	1727	50,5	2747	3,38	290	146	4,14	11,6	8,07	1580	47,8	2471	4,89	280	101	4,42	8,25	5,67
2559	1727	52,7	2484	3,51	319	99,8	4,18	10,1	7,77	1579	50,4	3087	5,59	288	102	4,97	9,37	7,44
2565	1726	57,0	3102	3,77	280	93,8	5,47	11,0	7,64	1578	57,2	3136	6,27	319	115	4,78	10,2	8,10
2571	1725	53,5	2888	3,62	299	98,5	4,87	11,0	7,71	1577	48,4	2856	5,72	287	97,6	4,03	8,23	6,76
2577	1724	53,6	2624	3,71	289	97,2	4,62	9,42	7,15	1576	52,0	3013	6,03	296	108	4,65	10,5	8,60
2583	1723	61,4	3142	3,60	327	104	4,86	10,0	7,96	1575	54,1	3220	6,16	301	111	4,82	10,2	8,02
2589	1722	68,2	3574	4,44	392	109	5,55	8,58	7,31	1574	48,2	3092	6,07	311	100	4,17	10,3	7,08
2595	1721	83,4	3421	4,87	356	143	5,80	12,0	9,65	1573	-	2737	5,12	261	89,7	4,58	8,60	6,41
2601	1721	75,0	3249	4,19	291	131	4,93	9,71	8,57	1572	42,7	2738	5,34	285	92,5	4,03	7,29	5,66
2607	1720	69,3	2911	4,10	335	115	4,57	9,77	7,29	1571	55,2	3414	6,75	314	115	4,35	10,7	8,48
2613	1719	74,7	2866	4,53	324	113	5,19	11,9	8,90	1570	49,8	3007	6,46	333	95,1	3,72	8,50	7,05
2619	1718	61,8	2248	3,64	284	103	3,85	9,21	7,52	1569	53,0	3263	6,71	322	107	3,92	10,2	8,39
2626	1717	75,7	2954	4,56	281	124	5,08	12,2	9,94	1568	50,4	2825	6,63	300	98,5	4,61	10,0	8,54
2632	1716	72,6	2641	4,32	328	122	3,99	12,0	8,02	1567	44,5	2847	6,09	314	93,7	5,59	8,56	6,71
2638	1715	71,0	3012	4,13	297	122	3,57	11,8	9,29	1566	48,5	2961	6,19	306	103	3,72	9,63	7,69
2644	1714	66,4	2555	3,52	293	123	3,53	10,4	8,48	1565	49,2	2783	6,77	297	97,2	4,19	10,2	7,79
2650	1714	55,7	2800	3,34	292	103	4,20	9,80	7,72	1564	47,8	2948	6,44	340	98,0	5,75	8,32	6,92
2656	1713	78,3	3180	4,17	318	122	5,05	13,9	11,8	1563	49,6	2945	6,43	302	104	3,93	9,42	7,45
2662	1712	63,3	2310	3,05	279	111	4,45	11,2	10,00	1562	46,1	2714	6,69	312	94,1	4,57	8,91	7,08
2668	1711	69,8	2756	3,73	328	118	3,96	12,0	8,47	1561	46,2	2793	5,87	270	91,9	13,0	8,26	6,96
2674	1710	65,3	3035	3,41	321	115	4,48	10,6	7,87	1560	50,4	2712	6,67	282	102	4,92	8,41	7,33
2680	1709	68,7	3095	4,08	327	121	4,55	10,8	9,08	1559	46,8	2658	6,12	316	96,6	3,95	8,96	7,93

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
2686	1708	70,3	2739	3,85	286	111	4,87	11,7	9,74	1558	47,3	2808	6,22	317	106	4,24	8,67	6,95
2692	1708	63,7	2808	3,65	336	112	4,74	11,2	8,41	1557	53,5	2928	6,38	318	111	4,54	9,91	8,09
2698	1707	64,9	3131	3,85	333	788	6,00	156	8,49	1556	51,0	3140	6,98	302	107	4,07	11,0	8,50
2704	1706	59,4	2802	3,33	318	104	4,73	10,0	7,17	1555	85,2	3266	7,02	352	108	4,20	8,43	7,21
2710	1705	71,0	2804	3,99	323	120	5,63	11,3	8,45	1554	56,7	3141	7,02	306	115	4,96	10,3	7,78
2716	1704	905	2796	3,79	294	98,4	4,20	9,28	6,87	1553	40,5	2705	5,65	295	88,1	3,53	7,97	6,50
2722	1703	69,6	3237	3,87	333	113	6,22	11,6	10,5	1552	46,0	2566	5,94	313	103	4,23	9,29	7,61
2728	1702	58,4	2760	3,61	276	106	4,99	9,91	8,12	1551	46,2	2870	6,35	292	103	3,46	9,99	7,93
2734	1702	70,8	3289	4,64	349	112	4,97	10,9	9,23	1550	46,4	2665	6,67	288	101	3,63	8,64	6,88
2740	1701	58,2	2462	3,84	289	111	4,90	9,85	9,05	1549	48,3	3000	6,25	305	103	13,3	9,97	7,82
2746	1700	60,8	3003	3,47	321	104	4,39	10,4	7,91	1548	45,7	2915	5,84	300	94,4	-	9,29	7,10
2752	1699	56,1	2817	3,37	289	100	4,49	9,82	7,98	1547	51,6	3050	7,45	311	111	4,66	10,2	7,43
2758	1698	58,7	2723	3,69	306	107	4,97	11,4	8,79	1546	45,4	2896	6,76	300	95,5	3,61	9,24	8,73
2764	1697	56,1	2792	3,61	313	98,4	4,48	11,3	9,52	1545	44,3	2590	5,93	279	98,7	4,07	9,10	7,33
2770	1696	50,5	2530	3,44	286	91,0	4,34	9,87	7,28	1544	42,9	2627	5,46	261	99,6	5,89	10,3	7,93
2776	1696	50,6	2521	3,69	273	215	4,61	9,78	7,80	1543	47,6	2929	7,00	311	98,6	4,75	10,4	7,88
2782	1695	53,6	2634	3,88	319	99,0	4,90	10,6	8,31	1542	40,9	2461	5,22	283	95,0	4,60	8,05	6,23
2788	1694	64,0	3005	4,35	346	105	5,30	10,4	7,96	1541	42,2	2575	5,35	278	104	6,38	9,99	7,76
2794	1693	58,3	2909	4,19	323	99,6	4,58	9,89	8,83	1540	42,9	2527	7,03	264	102	6,89	9,87	6,80
2800	1692	52,8	2679	3,87	293	105	4,59	10,8	8,29	1539	41,8	2571	5,28	278	94,0	5,64	9,99	7,38
2806	1691	56,3	2759	4,19	284	98,9	4,46	9,75	7,36	1538	46,4	2810	6,65	342	109	9,30	9,44	7,83
2812	1690	56,8	2976	3,99	311	125	5,27	20,8	8,10	1537	41,8	2845	5,31	301	93,6	6,75	9,44	9,05
2818	1690	55,3	2619	3,75	308	94,4	4,78	10,1	8,09	1536	38,5	2293	4,94	287	93,2	6,27	7,43	7,04
2824	1689	53,2	2600	3,61	287	95,0	4,81	9,43	7,46	1535	49,6	2974	6,07	295	103	7,26	10,9	7,33
2830	1688	56,3	2918	4,25	319	94,2	4,59	9,51	8,20	1534	46,0	2717	6,24	315	114	7,57	9,43	7,57
2836	1687	52,8	2463	3,68	328	99,6	4,67	9,97	8,74	1533	40,1	2414	5,31	278	95,8	6,42	10,6	8,03
2842	1686	56,2	2908	4,33	324	102	5,29	9,14	6,89	1532	40,8	2456	5,41	280	98,6	6,50	9,52	8,64
2848	1685	71,2	3187	5,04	319	115	4,81	10,7	8,74	1531	40,8	2563	5,76	288	99,3	7,73	10,4	9,60
2854	1684	63,3	2651	4,17	319	118	4,40	10,6	8,28	1530	46,9	2721	6,66	277	113	7,75	11,0	8,88
2860	1684	60,3	2692	3,74	307	110	4,56	10,9	8,23	1529	41,2	2465	5,10	261	106	8,36	9,23	7,58
2866	1683	65,4	2827	4,16	336	115	4,25	27,2	8,53	1528	43,3	2687	6,13	353	121	7,66	10,8	8,62
2872	1682	61,0	2607	4,20	317	116	5,80	11,4	9,41	1527	41,9	2687	5,17	286	99,6	6,49	10,3	7,53
2878	1681	62,9	2854	4,15	304	113	5,27	11,1	9,87	1526	43,0	2405	4,98	292	113	7,66	11,7	8,84
2884	1680	109	2832	4,39	318	109	5,07	11,8	8,80	1525	39,8	2676	4,67	254	98,0	8,73	9,47	8,02
2890	1679	56,9	2797	4,48	274	111	4,32	9,70	7,87	1524	38,6	2406	4,91	297	110	8,05	9,75	7,30
2896	1678	54,4	2696	4,37	287	116	4,57	9,48	7,57	1523	42,5	2444	5,32	287	101	7,32	10,3	8,07
2902	1678	51,6	2704	4,17	290	103	3,99	9,13	7,23	1522	42,6	2708	4,78	291	110	8,51	12,0	9,51
2909	1677	58,1	3230	4,56	301	115	4,61	9,80	8,04	1521	43,2	2505	5,03	280	109	9,26	10,5	7,38
2915	1676	55,8	3252	4,43	289	104	4,23	9,48	8,49	1520	41,2	2645	5,08	271	101	9,47	11,2	7,05
2921	1675	51,6	2958	4,23	295	99,0	4,56	9,15	7,55	1519	41,2	2475	4,87	317	102	10,0	9,83	12,2
2927	1674	48,5	3053	4,29	271	94,1	4,00	9,75	7,33	1518	38,5	2338	4,15	276	100,0	10,2	10,8	7,35
2933	1673	63,3	3284	5,29	304	112	4,70	9,62	9,36	1517	43,7	2500	4,77	290	106	10,0	9,99	7,74
2939	1672	48,1	2700	3,89	254	99,5	3,96	9,80	6,01	1516	39,5	2518	4,35	281	102	9,11	9,01	7,55
2945	1672	54,2	3067	4,75	290	109	4,96	8,87	7,19	1515	36,1	2098	3,91	237	88,4	7,49	8,83	6,40
2951	1671	52,5	2977	4,49	284	102	4,32	9,79	8,13	1514	37,8	2226	3,69	278	101	8,74	10,0	7,43
2957	1670	50,1	3203	4,44	287	105	4,09	9,48	6,97	1513	39,3	2641	4,94	279	96,5	9,89	11,0	7,96
2963	1669	46,0	2755	4,45	262	94,8	4,27	7,82	6,04	1512	37,7	2332	4,23	297	99,3	10,9	10,9	8,65
2969	1668	56,8	2848	5,17	327	116	5,28	10,4	7,49	1511	41,8	2609	4,40	258	99,4	9,51	11,1	7,57
2975	1667	53,9	3273	4,94	327	107	3,89	8,31	6,68	1510	32,9	2209	3,40	231	87,2	7,34	8,64	5,66
2981	1666	56,8	3056	4,84	311	106	3,29	11,1	7,64	1509	39,8	2448	3,23	261	104	9,00	10,1	7,46

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
2987	1666	57,3	2990	5,26	308	113	4,84	9,22	9,34	1508	39,2	2334	3,18	267	99,7	9,02	10,6	7,64
2993	1665	55,0	2886	4,80	306	113	3,83	8,98	7,44	1507	42,6	2334	3,64	297	109	8,41	9,90	8,17
2999	1664	55,2	2886	4,81	301	110	3,86	7,87	5,88	1506	43,0	2340	3,65	294	111	8,54	11,6	9,13
3005	1663	52,6	2625	4,42	301	97,4	3,09	8,53	7,39	1505	42,4	2644	3,50	285	97,8	7,03	10,6	7,83
3011	1662	56,2	3059	4,93	301	107	4,29	9,94	7,35	1504	38,5	2551	3,13	251	99,1	6,69	9,38	6,62
3017	1661	66,6	3371	5,39	328	119	4,82	11,3	10,0	1503	40,4	2450	2,94	273	104	7,42	11,8	7,73
3023	1660	49,3	2801	4,20	284	101	3,68	9,85	7,17	1502	37,5	2462	3,03	258	94,0	7,15	9,68	7,27
3029	1660	48,3	2777	4,53	291	94,1	3,95	8,37	6,42	1501	43,7	2606	3,08	241	102	11,1	10,6	10,3
3035	1659	50,6	2686	4,64	279	99,3	3,51	9,02	6,69	1500	38,9	2474	3,17	254	94,8	5,62	10,6	6,57
3041	1658	50,6	2887	5,26	316	99,9	3,68	8,38	6,77	1499	39,6	2570	3,64	263	102	6,61	10,6	7,56
3047	1657	57,7	3238	5,51	311	101	3,92	9,20	7,10	1498	38,9	2600	4,92	263	95,7	6,51	9,36	7,59
3053	1656	57,6	2954	5,03	341	113	4,54	12,3	9,51	1497	38,9	2364	3,14	285	98,3	6,27	10,5	7,90
3059	1655	49,5	2938	4,45	285	90,0	3,72	9,96	7,36	1496	41,7	2710	3,88	271	99,8	6,94	10,8	7,95
3065	1654	55,1	3246	5,41	325	98,7	3,79	9,41	8,45	1495	38,0	2547	3,68	253	99,1	7,03	10,1	8,23
3071	1654	58,6	3534	5,75	344	111	4,77	11,3	7,70	1494	38,7	2597	3,71	287	110	7,47	10,1	8,42
3077	1653	84,6	2770	4,96	323	106	4,71	9,64	8,18	1493	35,2	2560	4,19	251	89,9	5,41	9,55	7,38
3083	1652	50,6	2659	4,82	298	102	3,67	9,88	7,90	1492	43,1	2975	4,31	289	102	7,15	10,6	7,98
3089	1651	57,1	3123	4,99	315	107	4,13	9,01	7,09	1491	46,6	3318	5,30	295	102	8,26	10,1	9,09
3095	1650	55,6	3080	4,80	299	108	3,36	10,1	7,52	1490	39,8	2967	5,18	240	95,2	7,34	10,0	9,41
3101	1649	51,8	2967	4,94	286	102	3,23	8,59	8,30	1489	35,3	2682	4,31	224	81,4	5,60	7,02	6,18
3107	1648	58,1	3229	5,39	291	110	4,12	10,3	8,25	1488	42,4	2752	5,33	292	108	8,11	9,91	8,79
3113	1648	51,5	2991	5,02	303	99,9	3,58	9,14	7,28	1487	41,8	2964	5,22	288	108	8,28	9,10	8,51
3119	1647	54,2	3126	5,52	308	110	3,70	9,80	7,93	1486	36,6	2960	5,02	258	96,2	8,71	10,9	7,64
3125	1646	49,5	3113	5,02	280	99,9	2,99	10,8	8,52	1485	37,5	2652	4,93	268	97,9	9,88	8,94	7,93
3131	1645	51,6	3140	5,14	302	111	2,93	8,98	7,28	1484	37,0	2596	5,21	266	106	11,8	9,12	7,33
3137	1644	50,5	3112	5,24	273	90,3	2,81	9,56	9,06	1483	49,1	2932	4,95	245	99,0	8,11	7,66	6,97
3143	1643	46,0	2761	5,04	242	91,6	9,61	29,8	7,57	1482	34,7	2498	4,77	271	104	9,14	8,61	7,29
3149	1642	45,9	2998	4,96	285	92,6	2,89	9,23	6,77	1481	33,3	2446	6,05	261	105	8,10	8,76	7,77
3155	1642	45,0	2787	5,10	275	93,8	3,99	7,89	6,83	1480	32,6	2530	4,64	253	93,0	7,57	7,96	6,75
3161	1641	53,6	3150	6,45	329	115	4,26	12,8	8,22	1479	31,4	2561	4,99	259	96,3	8,03	8,67	6,66
3167	1640	3141	3612	5,62	313	100	3,47	8,93	7,00	1478	32,8	2498	4,52	264	95,1	--	9,45	7,71
3173	1639	43,0	2622	4,83	277	86,6	11,6	8,11	7,21	1477	26,9	2291	3,98	233	106	7,67	8,53	5,55
3179	1638	51,7	3350	6,17	289	98,1	3,31	9,08	6,49	1476	31,1	2329	4,06	256	93,1	8,52	8,45	6,81
3185	1637	45,4	3002	5,53	267	90,0	2,58	8,84	6,83	1475	29,8	2621	3,76	256	95,1	10,2	9,12	6,93
3192	1636	45,2	3113	5,51	269	97,3	3,28	8,84	6,86	1474	30,5	2500	3,57	253	93,5	7,04	9,15	6,37
3198	1635	50,6	3102	5,72	296	94,6	3,43	8,81	7,56	1473	32,4	2567	4,42	289	99,8	14,2	8,14	5,53
3204	1635	41,1	2383	5,24	271	93,4	2,80	8,24	6,97	1472	35,8	2464	3,91	262	101	7,54	10,5	7,28
3210	1634	51,5	2852	5,34	275	119	3,85	9,14	7,37	1471	29,9	2272	2,57	223	96,1	9,32	9,61	5,82
3216	1633	49,2	3067	5,80	289	93,8	2,83	7,32	6,28	1470	30,9	2289	2,37	229	90,5	8,06	9,65	7,46
3222	1632	44,8	2630	5,04	279	96,0	3,13	7,83	6,17	1469	27,1	2175	2,35	220	86,7	6,00	7,56	5,48
3228	1631	48,0	3197	5,98	300	102	2,86	9,16	7,03	1468	29,3	2298	2,46	278	101	5,90	8,43	5,78
3234	1630	46,5	3125	5,86	298	107	3,77	9,63	7,29	1467	32,4	2512	2,29	251	105	6,49	10,9	7,38
3240	1629	48,2	3005	5,80	282	104	3,09	8,03	6,07	1466	31,5	2397	2,25	249	102	6,26	9,56	6,27
3246	1629	52,4	3397	5,63	277	109	2,84	8,95	6,58	1465	31,1	2215	2,01	276	109	7,33	10,4	6,79
3252	1628	53,0	3153	6,03	326	103	3,32	9,09	7,03	1464	28,9	2465	1,90	268	95,0	5,25	9,32	5,06
3258	1627	50,3	3338	6,19	334	105	3,42	9,45	8,00	1463	37,3	2167	2,04	264	110	5,44	9,72	7,12
3264	1626	44,6	2846	4,98	249	91,5	3,25	8,67	6,84	1462	35,7	2523	2,77	268	110	6,55	11,0	8,01
3270	1625	49,2	2834	5,64	283	106	3,37	8,69	6,98	1461	30,7	2192	1,87	268	101	4,23	11,8	6,84
3276	1624	49,6	3248	5,60	288	91,3	3,18	8,49	6,55	1460	32,1	2435	2,06	260	102	4,60	9,77	6,24
3282	1623	58,0	3445	6,23	298	116	5,78	10,2	8,46	1459	34,0	2381	2,12	243	101	6,12	10,1	5,87

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
3288	1623	51,5	3265	6,07	304	95,9	2,97	8,34	6,32	1458	34,3	2335	1,90	277	113	6,23	9,31	5,93
3294	1622	53,5	2896	6,25	294	105	3,06	9,40	7,27	1457	42,3	2258	1,97	247	102	5,54	9,40	6,62
3300	1621	46,9	2960	5,57	296	99,1	2,77	8,69	7,70	1456	33,3	2321	2,15	285	106	6,89	10,3	7,59
3306	1620	51,3	3125	6,00	260	103	2,78	8,63	6,90	1455	30,1	2314	2,06	257	97,8	4,87	9,53	5,66
3312	1619	51,1	3108	5,92	306	115	3,45	10,2	7,83	1454	33,3	2338	6,97	243	100	10,1	12,0	6,30
3318	1618	49,3	3016	5,78	272	100,0	2,88	9,45	7,34	1453	30,7	2400	2,52	275	102	12,4	8,82	6,04
3324	1617	51,2	2844	5,35	272	109	3,82	8,94	6,67	1452	33,0	2419	2,33	261	116	6,88	10,3	6,53
3330	1617	55,6	3053	7,21	279	125	3,93	11,3	9,18	1451	32,4	2851	2,46	273	105	7,06	10,6	6,69
3336	1616	51,8	3025	6,05	297	113	3,12	10,3	7,07	1450	70,1	2291	2,15	278	115	6,13	10,7	7,53
3342	1615	53,5	2807	5,80	277	115	3,40	9,57	6,46	1449	27,4	2004	1,76	221	92,4	5,09	8,65	6,69
3348	1614	51,5	2982	4,88	282	106	2,98	10,3	6,93	1448	28,0	2055	2,07	228	92,2	8,34	9,79	5,84
3354	1613	53,9	2761	5,34	299	123	2,91	10,3	9,29	1447	34,7	2344	2,56	266	116	6,34	10,1	7,30
3360	1612	50,0	2952	5,21	274	98,6	3,14	9,17	7,32	1446	27,5	2130	1,98	235	96,1	7,09	9,54	6,69
3366	1612	47,7	2826	5,37	296	102	3,45	8,41	6,73	1445	28,0	2168	2,06	233	92,7	13,4	9,07	5,69
3372	1611	52,4	2887	5,79	282	102	3,45	8,90	6,65	1444	33,0	2560	2,43	259	107	5,65	10,7	6,60
3378	1610	54,3	3254	6,34	285	212	3,38	9,97	6,82	1443	34,2	3105	2,35	248	100	7,02	11,4	5,64
3384	1609	52,8	2713	5,72	288	110	3,79	9,46	8,58	1442	29,9	2068	2,13	267	99,4	5,27	9,38	6,37
3390	1608	46,9	2725	5,03	277	97,0	3,97	8,61	6,70	1441	29,6	1928	1,98	226	97,8	5,49	9,18	6,13
3396	1607	35,6	2368	5,07	242	81,7	3,08	7,64	5,67	1440	29,8	2236	1,90	244	95,6	4,77	9,79	6,16
3402	1606	48,4	3231	5,82	304	103	4,39	8,71	6,32	1439	29,1	2158	2,32	218	93,4	4,28	-	5,97
3408	1606	49,1	2710	5,30	282	109	4,77	8,61	6,83	1438	32,4	2495	2,60	275	130	5,20	12,1	7,02
3414	1605	44,6	2322	4,59	266	89,4	3,40	8,92	6,30	1437	31,0	2178	2,52	233	95,8	4,83	11,5	7,03
3420	1604	45,0	2519	4,86	276	95,8	3,92	8,63	7,09	1436	31,9	2165	2,32	244	104	4,49	10,3	6,25
3426	1603	47,7	2912	5,25	276	105	4,07	9,31	7,26	1435	33,9	2265	2,43	267	105	4,43	12,2	7,31
3432	1602	51,3	3013	6,23	278	106	3,87	8,44	6,73	1434	32,8	2227	2,26	244	99,1	3,89	10,3	7,85
3438	1601	79,4	2955	5,68	307	103	4,95	9,78	7,06	1433	32,0	2157	2,29	244	93,4	4,17	-	9,47
3444	1600	48,6	3049	5,51	295	104	4,59	9,62	7,18	1432	30,1	2343	2,50	224	92,5	4,04	10,9	6,57
3450	1600	53,7	3008	9,86	304	105	4,31	8,90	6,35	1431	30,0	2518	2,48	233	98,2	7,29	9,89	6,15
3456	1599	48,3	3037	5,43	268	109	4,74	9,41	6,69	1430	35,0	2362	2,57	256	102	4,85	11,4	7,63
3462	1598	48,4	2613	4,73	273	95,2	4,61	8,82	6,72	1429	34,8	2398	2,56	268	105	4,99	11,8	6,57
3468	1597	48,0	2399	5,34	270	101	5,28	9,17	7,67	1428	30,5	1981	2,37	248	95,8	3,98	10,7	6,56
3475	1596	58,0	3246	5,89	341	118	6,87	10,4	8,06	1427	37,6	2233	3,06	296	113	4,60	11,1	7,46
3481	1595	52,2	2896	5,36	303	120	6,54	10,4	7,30	1426	34,8	2451	2,91	249	108	5,22	9,92	6,65
3487	1594	48,4	2902	5,66	277	103	5,15	9,28	7,37	1425	34,4	2387	3,06	278	110	5,51	10,9	7,76
3493	1593	51,1	2492	5,48	297	103	5,18	8,99	7,30	1424	32,8	2554	2,96	256	105	4,90	10,5	6,64
3499	1593	53,6	2910	5,96	347	109	5,31	10,6	8,37	1423	29,8	2205	2,58	258	94,7	4,54	9,07	5,68
3505	1592	49,9	2674	5,60	298	108	4,62	11,1	7,50	1422	30,6	2509	2,78	251	98,4	5,54	9,69	6,15
3511	1591	48,5	2837	5,64	298	98,5	4,75	9,79	7,92	1421	30,9	2321	2,91	272	94,4	-	9,26	6,77
3517	1590	47,8	2916	5,30	313	106	5,40	41,7	6,82	1420	34,4	2479	2,91	282	105	5,48	10,8	7,57
3523	1589	55,4	3316	5,96	284	105	5,48	11,1	8,29	1419	33,4	2333	2,83	265	107	5,79	10,9	7,13
3529	1588	45,4	2744	6,08	257	95,0	4,90	8,47	6,30	1418	33,0	2492	2,98	244	101	5,79	10,4	6,57
3535	1587	48,8	2834	5,95	302	98,7	4,46	11,0	7,98	1417	30,9	2500	2,71	249	95,7	4,54	9,29	7,58
3541	1587	52,0	2884	6,21	289	102	4,96	9,25	7,31	1416	30,5	2305	2,75	247	94,1	7,80	9,77	6,61
3547	1586	50,6	2874	5,88	305	99,9	4,42	8,73	6,40	1415	35,1	2665	3,27	269	105	5,34	10,3	7,62
3553	1585	50,0	3091	6,22	319	111	5,15	10,3	8,04	1414	34,8	2506	3,74	264	104	5,03	10,3	6,48
3559	1584	54,1	3095	6,22	283	105	4,82	9,40	7,95	1413	33,9	2248	2,74	289	100	4,78	10,3	6,44
3565	1583	51,2	2839	6,06	332	113	4,10	9,44	7,52	1412	33,9	2657	3,03	277	100	5,19	10,8	7,27
3571	1582	52,0	2728	5,93	300	103	4,82	8,43	6,76	1411	34,0	2498	3,02	258	106	5,47	11,0	7,81
3577	1581	48,2	2691	5,59	292	103	4,06	9,82	7,13	1410	29,3	2197	2,58	228	78,1	4,74	8,53	6,05
3583	1581	48,6	2860	5,93	290	102	4,23	9,88	6,77	1409	32,7	2538	3,01	255	99,6	5,35	9,90	6,85

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
3589	1580	47,8	2471	4,89	280	101	4,42	8,25	5,67	1408	33,7	2223	2,72	244	97,3	5,79	11,7	6,62
3595	1579	50,4	3087	5,59	288	102	4,97	9,37	7,44	1407	33,0	2337	2,85	270	98,2	4,66	10,6	6,53
3601	1578	57,2	3136	6,27	319	115	4,78	10,2	8,10	1406	32,4	2701	2,92	260	101	6,12	10,5	7,06
3607	1577	48,4	2856	5,72	287	97,6	4,03	8,23	6,76	1405	31,3	2603	3,07	275	90,6	4,98	10,4	6,65
3613	1576	52,0	3013	6,03	296	108	4,65	10,5	8,60	1404	30,8	2532	2,80	237	97,1	4,75	8,90	6,05
3619	1575	55,1	3265	6,08	301	117	5,42	10,7	8,72	1403	32,3	2515	2,78	223	86,9	4,73	10,8	7,06
3625	1575	53,1	3175	6,23	301	104	4,22	9,58	7,32	1402	33,8	2338	2,84	255	95,0	4,99	10,3	6,41
3631	1574	48,2	3092	6,07	311	100	4,17	10,3	7,08	1401	29,5	2076	2,87	264	94,8	4,99	10,2	6,85
3637	1573	791	2737	5,12	261	89,7	4,58	8,60	6,41	1400	32,6	2357	2,86	252	91,9	5,22	9,92	6,98
3643	1572	42,7	2738	5,34	285	92,5	4,03	7,29	5,66	1399	27,4	2191	2,55	240	89,2	5,54	10,3	6,20
3649	1571	55,2	3414	6,75	314	115	4,35	10,7	8,48	1398	33,5	2101	2,70	264	94,7	9,07	9,54	7,18
3655	1570	49,8	3007	6,46	333	95,1	3,72	8,50	7,05	1397	30,3	2125	2,88	272	92,6	6,33	10,1	6,92
3661	1569	51,0	3297	6,40	287	102	4,17	9,76	7,79	1396	28,7	2462	2,70	249	85,9	7,03	10,2	6,47
3667	1569	55,1	3230	7,02	356	113	3,67	10,6	8,99	1395	32,7	2645	2,81	276	104	10,2	11,2	7,16
3673	1568	50,4	2825	6,63	300	98,5	4,61	10,0	8,54	1394	32,5	2503	2,80	276	99,8	6,18	11,1	7,09
3679	1567	44,5	2847	6,09	314	93,7	5,59	8,56	6,71	1393	32,1	2470	2,85	252	94,2	8,52	10,4	6,08
3685	1566	48,5	2961	6,19	306	103	3,72	9,63	7,69	1392	33,7	2407	3,05	270	107	8,59	10,2	6,71
3691	1565	49,2	2783	6,77	297	97,2	4,19	10,2	7,79	1391	25,7	1940	2,35	207	75,6	4,62	7,88	4,96
3697	1564	47,8	2948	6,44	340	98,0	5,75	8,32	6,92	1390	33,8	2410	3,24	254	103	7,58	9,72	7,44
3703	1563	56,3	3027	6,97	330	118	4,28	9,14	8,49	1389	29,7	2178	3,05	266	96,9	5,75	8,54	6,33
3709	1563	42,8	2864	5,88	274	91,3	3,58	9,69	6,41	1388	32,1	2277	3,15	265	96,6	5,77	10,5	6,56
3715	1562	46,1	2714	6,69	312	94,1	4,57	8,91	7,08	1387	31,1	2283	2,92	249	93,7	4,58	9,60	6,48
3721	1561	46,2	2793	5,87	270	91,9	13,0	8,26	6,96	1386	29,1	2029	2,59	239	101	4,70	9,67	6,38
3727	1560	50,4	2712	6,67	282	102	4,92	8,41	7,33	1385	31,9	2331	2,75	264	97,6	5,69	9,87	7,13
3733	1559	46,8	2658	6,12	316	96,6	3,95	8,96	7,93	1384	29,3	2321	2,57	260	96,9	5,53	9,03	6,70
3739	1558	47,3	2808	6,22	317	106	4,24	8,67	6,95	1383	29,0	1988	2,70	238	92,2	8,79	--	12,0
3745	1557	49,2	2861	6,56	327	106	4,11	9,95	8,14	1382	33,7	2098	3,07	248	106	4,99	11,1	6,20
3751	1557	57,7	2996	6,19	310	115	4,97	9,86	8,04	1381	29,4	2004	2,65	257	97,6	5,08	9,08	6,01
3758	1556	51,0	3140	6,98	302	107	4,07	11,0	8,50	1380	30,2	2348	2,76	236	95,0	6,16	10,1	6,59
3764	1555	85,2	3266	7,02	352	108	4,20	8,43	7,21	1379	59,5	2052	2,54	247	97,0	8,51	9,79	6,44
3770	1554	56,6	3141	7,02	306	115	4,96	10,3	7,78	1378	29,7	2127	2,74	242	97,3	6,19	9,15	6,35
3776	1553	40,5	2705	5,65	295	88,1	3,53	7,97	6,50	1377	29,4	2135	2,41	249	94,8	5,94	9,37	6,22
3782	1552	46,0	2566	5,94	313	103	4,23	9,29	7,61	1376	29,4	2241	2,76	240	101	7,73	10,7	6,65
3788	1551	49,1	3000	6,65	294	111	3,67	10,2	8,16	1375	30,7	2330	2,28	256	95,7	5,33	10,6	6,42
3794	1551	43,3	2741	6,04	290	94,6	3,25	9,75	7,70	1374	29,8	2080	2,32	240	104	6,15	11,0	6,70
3800	1550	46,4	2665	6,67	288	101	3,63	8,64	6,88	1373	29,0	2136	2,04	265	101	6,21	10,9	6,62
3806	1549	48,2	3000	6,25	305	103	13,3	9,97	7,82	1372	31,3	2352	2,95	251	109	5,31	10,1	6,27
3812	1548	45,7	2915	5,84	300	94,4	43,2	9,29	7,10	1371	25,3	1971	1,90	212	80,9	6,69	7,96	5,21
3818	1547	51,6	3050	7,45	311	111	4,66	10,2	7,43	1370	25,5	1888	1,94	203	88,1	5,14	8,63	5,60
3824	1546	45,4	2896	6,76	300	95,5	3,61	9,24	8,73	1369	28,6	2067	2,94	241	93,9	5,16	9,70	6,83
3830	1545	41,0	2515	5,70	261	90,2	3,30	8,79	6,33	1368	26,8	2042	1,88	233	93,1	4,70	9,93	6,76
3836	1545	47,7	2664	6,15	298	107	4,83	9,40	8,33	1367	27,9	2128	1,98	220	91,9	5,63	9,69	6,81
3842	1544	42,9	2627	5,46	261	99,5	5,89	10,3	7,93	1366	26,9	2113	1,82	254	96,0	5,63	9,23	7,79
3848	1543	47,6	2929	7,00	311	98,6	4,75	10,4	7,88	1365	32,7	2238	2,35	256	110	7,37	10,5	6,35
3854	1542	40,8	2461	5,22	283	95,0	4,60	8,05	6,23	1364	28,0	1996	1,68	220	91,7	5,22	8,98	5,69
3860	1541	42,2	2575	5,35	278	104	6,38	9,99	7,76	1363	27,4	1808	2,07	225	95,1	10,0	9,74	5,26
3866	1540	42,9	2527	7,03	264	102	6,89	9,87	6,80	1362	25,8	2176	1,88	217	88,8	5,23	9,42	6,07
3872	1539	37,6	2192	4,61	274	88,1	4,88	9,04	6,70	1361	30,1	2163	1,82	267	97,9	5,23	10,7	7,69
3878	1539	46,0	2949	5,94	282	99,9	6,39	10,9	8,05	1360	27,5	2050	2,09	259	101	6,01	9,42	6,57
3884	1538	46,4	2810	6,65	342	109	9,30	9,44	7,83	1359	28,0	2076	2,01	272	93,3	5,20	9,89	5,78

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
3890	1537	41,8	2845	5,31	301	93,6	6,75	9,44	9,05	1358	29,6	1995	1,83	254	102	6,07	11,0	7,58
3896	1536	38,5	2293	4,94	287	93,2	6,27	7,43	7,04	1357	30,8	1930	1,71	235	106	6,35	9,85	5,85
3902	1535	49,6	2974	6,07	295	103	7,26	10,9	7,33	1356	28,7	2110	1,79	253	95,7	5,32	8,86	5,66
3908	1534	46,0	2717	6,24	315	114	7,57	9,43	7,57	1355	29,8	2216	1,80	238	93,8	5,63	--	7,30
3914	1533	40,5	2464	5,22	285	96,5	6,40	11,3	8,83	1354	34,5	1971	1,74	238	99,5	5,21	11,2	6,48
3920	1533	39,8	2363	5,40	271	95,0	6,44	9,91	7,22	1353	27,4	2173	1,76	228	85,7	5,59	9,21	5,50
3926	1532	40,8	2456	5,41	280	98,6	6,50	9,52	8,64	1352	29,7	1982	1,90	240	103	7,92	11,2	7,62
3932	1531	40,8	2563	5,76	288	99,3	7,73	10,4	9,60	1351	29,7	2239	1,76	230	99,1	5,48	10,1	6,49
3938	1530	46,9	2721	6,66	277	113	7,75	11,0	8,88	1350	30,1	2462	1,94	254	98,4	6,29	10,1	6,69
3944	1529	41,2	2465	5,10	261	106	8,36	9,23	7,58	1349	28,9	1972	1,92	239	91,9	8,95	10,7	7,23
3950	1528	43,3	2687	6,13	353	121	7,66	10,8	8,62	1348	26,1	1981	1,95	224	86,7	4,71	10,1	5,91
3956	1527	38,8	2572	4,69	292	96,4	6,74	10,0	6,86	1347	24,5	1853	1,85	232	85,4	4,42	9,18	5,82
3962	1527	45,1	2802	5,65	280	103	6,24	10,6	8,19	1346	25,8	1993	1,75	220	89,7	4,27	8,74	5,46
3968	1526	43,0	2405	4,98	292	113	7,66	11,7	8,84	1345	27,5	2033	1,93	223	88,4	4,42	9,37	5,93
3974	1525	39,8	2676	4,67	254	98,0	8,73	9,47	8,02	1344	27,4	2016	1,81	224	91,3	3,87	9,17	6,10
3980	1524	38,6	2406	4,91	297	110	8,05	9,75	7,30	1343	27,8	1991	2,02	233	88,6	4,20	11,2	5,61
3986	1523	42,5	2444	5,32	287	101	7,32	10,3	8,07	1342	32,9	2087	2,18	268	104	5,45	11,7	6,82
3992	1522	42,6	2708	4,78	291	110	8,51	12,0	9,51	1341	29,8	2091	2,04	258	98,5	4,20	11,3	6,65
3998	1521	44,4	2622	5,31	301	107	8,62	10,7	7,32	1340	29,0	2180	1,85	251	95,3	4,47	10,9	6,89
4004	1521	41,9	2388	4,74	259	112	9,89	10,3	7,43	1339	29,0	2271	1,94	239	97,0	4,80	10,3	6,47
4010	1520	41,2	2645	5,08	271	101	9,47	11,2	7,05	1338	27,6	2023	2,41	248	103	4,61	9,70	6,43
4016	1519	41,2	2475	4,87	317	102	10,0	9,83	12,2	1337	28,1	2059	2,08	257	94,5	4,35	9,90	5,95
4022	1518	38,5	2338	4,15	276	100,0	10,2	10,8	7,35	1336	26,5	1909	1,58	198	85,9	4,45	10,5	5,58
4028	1517	43,7	2500	4,77	290	106	10,0	9,99	7,74	1335	28,4	2203	1,96	214	97,3	3,87	9,88	6,00
4034	1516	39,5	2518	4,35	281	102	9,11	9,01	7,55	1334	27,5	1941	1,80	211	83,8	3,88	9,82	6,08
4041	1515	36,0	2098	3,91	237	88,4	7,49	8,83	6,40	1333	29,2	2060	1,74	234	95,8	4,13	9,76	6,23
4047	1514	37,6	2247	3,67	255	98,6	8,05	10,3	7,36	1332	30,1	2280	1,96	237	96,3	4,35	11,3	6,70
4053	1514	38,1	2204	3,71	302	104	9,43	9,68	7,50	1331	29,6	2232	2,00	239	95,2	7,56	11,8	6,62
4059	1513	39,3	2641	4,94	279	96,5	9,89	11,0	7,96	1330	29,7	2246	1,90	244	95,5	3,81	10,7	6,76
4065	1512	37,6	2332	4,23	297	99,3	10,9	10,9	8,65	1329	29,0	2245	1,80	244	93,2	3,81	11,3	7,14
4071	1511	41,8	2609	4,40	258	99,4	9,51	11,1	7,57	1328	30,0	2071	2,09	246	96,5	4,08	10,6	6,60
4077	1510	32,9	2209	3,40	231	87,2	7,34	8,64	5,66	1327	30,3	2161	1,84	233	93,1	4,15	11,3	7,39
4083	1509	39,7	2448	3,23	261	104	9,00	10,1	7,46	1326	29,1	2175	1,74	222	86,6	3,08	10,3	5,95
4089	1508	58,3	2409	3,27	271	102	9,12	10,0	6,72	1325	28,9	2556	1,84	252	86,7	3,10	9,85	6,40
4095	1508	39,2	2259	3,08	262	97,8	8,92	11,1	8,56	1324	28,1	2126	1,70	247	95,5	2,79	10,1	7,67
4101	1507	42,6	2334	3,64	297	109	8,41	9,90	8,17	1323	28,8	2047	1,80	231	91,9	2,95	10,5	6,62
4107	1506	43,0	2340	3,65	294	111	8,54	11,5	9,13	1322	26,8	1943	1,49	214	78,6	2,93	10,6	6,10
4113	1505	42,4	2644	3,50	285	97,8	7,03	10,6	7,83	1321	28,3	1924	1,83	232	93,9	2,82	10,9	6,29
4119	1504	38,5	2551	3,13	251	99,1	6,69	9,38	6,62	1320	29,2	2014	1,82	243	96,7	3,05	13,0	6,97
4125	1503	40,4	2450	2,94	273	104	7,42	11,8	7,73	1319	30,4	2184	1,90	255	95,7	3,53	11,1	7,32
4131	1502	37,4	2594	3,09	258	96,6	7,42	10,4	7,33	1318	27,3	1842	1,87	203	85,7	3,18	10,1	5,66
4137	1502	37,6	2330	2,96	258	91,5	6,87	8,94	7,21	1317	31,3	2199	2,09	256	101	3,53	11,4	7,94
4143	1501	43,7	2606	3,08	241	102	11,1	10,6	10,3	1316	29,9	2434	2,06	238	90,0	3,35	11,9	7,54
4149	1500	38,9	2474	3,17	254	94,8	5,62	10,6	6,57	1315	-	2227	1,86	258	97,3	4,07	10,4	6,05
4155	1499	39,6	2570	3,64	263	102	6,61	10,6	7,56	1314	27,5	2298	2,10	224	89,0	3,75	10,2	7,19
4161	1498	38,9	2600	4,92	263	95,7	6,51	9,36	7,59	1313	26,5	2035	1,89	209	84,0	4,27	10,1	5,91
4167	1497	38,8	2364	3,14	285	98,3	6,27	10,5	7,90	1312	27,0	1805	1,87	204	89,5	4,50	10,2	7,59
4173	1496	40,9	2720	3,84	281	93,3	6,47	9,81	7,26	1311	29,2	2262	2,11	217	90,8	3,64	10,2	5,60
4179	1496	42,4	2700	3,92	260	106	7,41	11,9	8,63	1310	26,7	1967	2,18	226	86,1	3,26	8,62	6,58
4185	1495	38,0	2547	3,68	253	99,1	7,03	10,1	8,23	1309	28,1	2196	4,54	212	93,7	3,95	10,7	6,68

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
4191	1494	38,7	2597	3,71	287	110	7,47	10,1	8,42	1308	27,7	2184	2,05	231	86,5	3,22	10,6	6,54
4197	1493	35,2	2560	4,19	251	89,9	5,41	9,55	7,38	1307	29,1	2313	2,20	242	91,2	3,33	10,3	8,27
4203	1492	43,1	2975	4,31	289	102	7,15	10,6	7,98	1306	30,4	2173	2,22	246	95,3	3,41	10,4	6,64
4209	1491	47,8	2999	4,71	317	103	8,25	10,4	8,73	1305	31,8	2099	2,04	225	99,8	3,51	12,4	7,18
4215	1491	45,3	3637	5,89	274	101	8,27	9,86	9,44	1304	29,3	2122	2,03	207	94,1	5,89	10,2	6,76
4221	1490	39,8	2967	5,18	240	95,2	7,34	10,0	9,41	1303	33,0	2522	2,28	244	102	4,01	11,7	6,93
4227	1489	35,3	2682	4,31	224	81,4	5,60	7,02	6,18	1302	30,3	2451	2,10	245	91,8	4,29	10,8	6,83
4233	1488	42,4	2752	5,33	292	108	8,11	9,91	8,79	1301	30,8	2247	2,21	218	96,1	3,56	11,1	7,57
4239	1487	41,8	2964	5,22	288	108	8,28	9,10	8,51	1300	27,3	2151	1,85	224	88,0	2,80	10,8	5,82
4245	1486	36,6	2960	5,02	258	96,2	8,71	10,9	7,64	1299	29,4	2249	2,08	199	94,8	3,54	12,6	6,95
4251	1485	37,3	2895	5,21	276	101	12,2	9,46	8,78	1298	64,1	2058	1,62	200	77,9	4,92	9,12	6,08
4257	1485	37,7	2408	4,64	261	94,5	7,56	8,41	7,07	1297	28,8	2136	3,01	229	92,1	3,25	10,8	6,67
4263	1484	37,0	2596	5,21	266	106	11,8	9,12	7,33	1296	29,7	2383	2,11	246	89,0	2,75	10,2	6,01
4269	1483	49,1	2932	4,95	245	99,0	8,11	7,66	6,97	1295	29,0	2248	1,88	227	92,2	3,38	-	7,87
4275	1482	34,7	2498	4,77	271	104	9,14	8,61	7,29	1294	26,8	2137	2,01	230	84,8	3,74	9,84	6,83
4281	1481	33,3	2446	6,05	261	105	8,10	8,76	7,77	1293	27,5	2107	1,81	221	86,4	2,67	10,8	7,05
4287	1480	32,6	2530	4,64	253	93,0	7,57	7,96	6,75	1292	28,7	2255	1,93	219	96,5	3,20	10,9	6,97
4293	1479	31,3	2536	4,95	270	97,8	8,44	9,32	6,92	1291	29,6	2188	1,90	240	91,0	3,15	11,2	6,74
4299	1479	31,4	2586	5,03	248	94,8	7,62	8,02	6,39	1290	25,2	1855	1,68	237	88,4	3,07	9,68	5,49
4305	1478	32,8	2498	4,52	264	95,1	28,6	9,45	7,71	1289	29,9	2141	2,01	234	93,6	2,77	11,3	7,41
4311	1477	26,9	2291	3,98	233	106	7,67	8,53	5,55	1288	27,2	1985	1,84	212	86,4	3,56	9,94	6,97
4317	1476	31,1	2329	4,06	256	93,1	8,52	8,45	6,81	1287	25,6	2045	1,71	222	82,4	3,21	9,31	6,50
4324	1475	29,8	2621	3,76	256	95,1	10,2	9,12	6,93	1286	29,6	2149	1,93	238	96,1	3,08	11,4	7,36
4330	1474	30,5	2500	3,57	253	93,5	7,04	9,15	6,37	1285	44,7	2056	1,84	231	91,7	2,83	10,9	6,96
4336	1473	32,3	2567	4,42	289	99,8	14,2	8,14	5,53	1284	28,5	2083	1,85	227	86,8	2,75	9,81	6,45
4342	1472	36,3	2503	4,84	277	112	8,90	11,6	8,14	1283	27,8	2237	1,95	241	89,8	3,29	11,6	7,28
4348	1472	35,3	2426	2,98	247	90,6	6,17	9,43	6,41	1282	30,3	2223	2,08	237	97,8	2,71	9,94	6,85
4354	1471	29,9	2272	2,57	223	96,1	9,32	9,61	5,82	1281	29,2	2001	2,02	215	96,0	2,96	10,2	6,84
4360	1470	30,9	2289	2,37	229	90,5	8,06	9,65	7,46	1280	26,7	1855	1,76	257	87,6	2,78	-	6,54
4366	1469	27,1	2175	2,35	220	86,7	6,00	7,56	5,48	1279	26,7	2088	1,97	237	87,7	2,89	10,4	6,26
4372	1468	29,2	2298	2,46	278	101	5,90	8,43	5,78	1278	29,1	1801	1,75	209	92,0	3,18	11,3	7,13
4378	1467	32,4	2512	2,29	251	105	6,49	10,9	7,38	1277	29,1	2233	1,76	217	91,1	3,06	11,0	6,86
4384	1466	29,7	2201	2,12	243	94,1	5,57	8,83	6,19	1276	29,0	2071	1,75	221	95,0	2,84	11,7	7,01
4390	1466	33,4	2594	2,38	256	110	6,95	10,3	6,35	1275	30,5	2235	1,75	222	94,7	3,46	11,4	6,52
4396	1465	31,1	2215	2,01	276	109	7,33	10,4	6,79	1274	26,7	2203	1,77	227	84,6	2,77	11,2	6,06
4402	1464	28,9	2465	1,90	268	95,0	5,25	9,32	5,06	1273	24,9	1877	1,62	206	87,5	2,76	9,22	6,35
4408	1463	37,3	2167	2,04	264	110	5,44	9,72	7,12	1272	28,3	1983	1,69	219	91,7	2,40	10,8	7,04
4414	1462	35,7	2523	2,77	268	110	6,55	11,0	8,01	1271	31,3	2114	1,54	215	153	3,63	18,9	6,16
4420	1461	30,7	2192	1,87	268	101	4,23	11,8	6,84	1270	28,1	2222	1,71	233	88,9	4,08	10,3	5,75
4426	1460	32,4	2389	2,03	258	104	4,66	10,3	6,35	1269	28,5	2034	1,73	214	93,2	2,59	9,97	5,56
4432	1460	31,8	2480	2,08	262	99,7	4,53	9,24	6,13	1268	27,6	2003	1,65	230	90,4	2,76	11,7	7,05
4438	1459	34,0	2381	2,12	243	101	6,12	10,1	5,87	1267	27,6	2068	1,62	215	85,6	2,18	11,4	6,35
4444	1458	34,3	2335	1,90	277	113	6,23	9,31	5,93	1266	31,1	2418	2,05	230	90,9	2,77	11,8	7,72
4450	1457	42,3	2258	1,97	247	102	5,54	9,40	6,62	1265	25,8	1971	1,69	201	81,1	2,39	9,89	5,97
4456	1456	33,3	2321	2,15	285	106	6,89	10,3	7,59	1264	27,4	2078	1,71	219	88,1	2,67	9,65	6,39
4462	1455	30,1	2314	2,06	257	97,8	4,87	9,53	5,66	1263	27,8	1925	1,79	222	88,3	2,36	11,3	5,91
4468	1454	36,1	2427	2,34	261	110	8,00	16,2	7,00	1262	23,7	1935	1,62	209	76,1	2,02	8,93	5,49
4474	1454	30,4	2248	11,6	226	90,7	12,2	7,79	5,60	1261	30,2	1983	1,96	215	92,8	2,77	-	8,46
4480	1453	30,7	2400	2,52	275	102	12,4	8,82	6,04	1260	30,1	2224	2,18	224	89,9	3,14	10,8	6,78
4486	1452	33,0	2419	2,33	261	116	6,88	10,3	6,53	1259	29,5	2234	2,04	201	92,0	2,17	9,52	6,61

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
4492	1451	32,3	2851	2,46	273	105	7,06	10,6	6,69	1258	26,5	2043	1,63	226	81,4	2,32	8,78	5,81
4498	1450	70,1	2291	2,15	278	115	6,13	10,7	7,53	1257	-	2185	1,91	200	84,8	2,03	11,4	6,51
4504	1449	27,4	2004	1,76	221	92,4	5,09	8,65	6,69	1256	27,4	1955	1,64	204	92,9	2,93	9,93	6,89
4510	1448	30,7	2227	2,24	242	97,7	7,06	10,4	6,42	1255	31,1	2467	2,33	230	91,0	2,22	12,5	7,10
4516	1448	25,3	1883	1,89	214	86,7	9,61	9,20	5,26	1254	30,1	2233	2,13	244	93,1	3,27	11,9	7,61
4522	1447	34,7	2344	2,56	266	116	6,34	10,1	7,30	1253	28,8	2238	2,12	200	85,9	2,71	10,2	6,28
4528	1446	27,5	2130	1,98	235	96,1	7,09	9,54	6,69	1252	25,3	2028	1,98	219	81,5	5,70	10,4	7,26
4534	1445	28,0	2168	2,06	233	92,7	13,4	9,07	5,69	1251	30,2	2194	2,17	227	92,9	2,69	12,0	6,72
4540	1444	33,0	2560	2,43	259	107	5,65	10,7	6,60	1250	27,8	1997	1,97	216	87,6	2,46	9,81	11,9
4546	1443	34,2	3105	2,35	248	100	7,02	11,4	5,64	1249	28,2	2182	2,37	243	94,5	3,26	10,6	6,91
4552	1442	29,9	2123	2,02	276	101	5,35	9,11	6,79	1248	29,5	2048	2,08	216	85,4	5,48	10,8	6,73
4558	1442	545	2013	2,24	257	97,4	5,18	9,64	5,94	1247	33,3	2340	2,23	235	96,2	4,71	12,6	7,32
4564	1441	29,6	1928	1,98	226	97,8	5,49	9,18	6,13	1246	34,1	2389	2,95	218	106	2,71	12,8	8,63
4570	1440	29,8	2236	1,90	244	95,6	4,77	9,79	6,16	1245	29,5	2118	2,17	212	102	1,88	9,71	5,87
4576	1439	29,1	2158	2,32	218	93,4	4,28	48,3	5,97	1244	28,2	2147	2,23	213	88,3	2,26	9,96	6,06
4582	1438	32,4	2495	2,60	275	130	5,20	12,1	7,02	1243	28,5	2119	2,06	202	86,4	2,19	9,81	7,26
4588	1437	31,0	2178	2,52	233	95,8	4,83	11,5	7,03	1242	33,1	2601	2,33	242	97,9	2,71	12,4	7,42
4594	1436	31,9	2165	2,32	244	104	4,49	10,3	6,25	1241	31,2	2056	2,37	230	98,3	3,17	12,8	9,15
4601	1435	35,0	2377	2,39	266	110	4,62	12,7	8,33	1240	30,0	2353	2,10	225	106	2,61	10,8	7,37
4607	1435	32,7	2153	2,47	268	99,2	4,24	11,7	6,28	1239	39,5	2015	1,90	222	91,7	2,82	11,3	7,22
4613	1434	32,8	2227	2,26	244	99,1	3,89	10,3	7,85	1238	31,7	2339	2,49	233	89,6	2,93	10,2	6,67
4619	1433	32,0	2157	2,29	244	93,4	4,17	26,4	9,47	1237	27,3	1995	1,89	210	85,4	3,07	9,55	5,71
4625	1432	30,1	2343	2,50	224	92,5	4,04	10,9	6,57	1236	30,1	2214	2,06	215	96,2	5,24	10,1	5,52
4631	1431	30,0	2518	2,48	233	98,2	7,29	9,89	6,15	1235	31,6	2199	2,24	245	107	2,72	11,8	7,95
4637	1430	36,7	2364	2,55	260	108	5,12	11,8	7,51	1234	29,1	1996	1,95	223	89,1	3,34	10,1	7,49
4643	1430	33,3	2359	2,58	252	95,8	4,57	11,0	7,74	1233	31,2	2560	2,22	245	92,9	-	11,5	7,79
4649	1429	34,8	2398	2,56	268	105	4,99	11,8	6,57	1232	27,2	1926	1,94	234	86,0	2,88	10,1	6,69
4655	1428	30,5	1981	2,37	248	95,8	3,98	10,7	6,56	1231	29,5	2131	2,58	230	87,4	2,25	10,0	6,22
4661	1427	37,6	2233	3,06	296	113	4,60	11,1	7,46	1230	26,5	1878	2,09	204	83,8	4,89	9,21	5,64
4667	1426	34,8	2451	2,91	249	108	5,22	9,92	6,65	1229	34,8	2409	2,60	229	107	5,89	11,4	12,0
4673	1425	34,4	2387	3,06	278	110	5,51	10,9	7,76	1228	26,1	1905	1,89	207	94,6	2,32	9,49	5,87
4679	1424	33,5	2565	2,88	249	107	4,92	10,7	6,78	1227	28,9	1974	1,85	201	90,7	3,24	8,85	5,59
4685	1424	32,0	2543	3,04	262	102	4,88	10,2	6,49	1226	28,2	2022	2,62	224	91,4	3,35	10,4	6,03
4691	1423	29,8	2205	2,58	258	94,7	4,54	9,07	5,68	1225	28,7	2120	2,13	212	94,0	9,29	10,2	7,23
4697	1422	30,6	2509	2,78	251	98,3	5,54	9,69	6,15	1224	29,1	2059	2,05	224	87,7	4,03	10,1	6,35
4703	1421	30,9	2321	2,91	272	94,4	18,7	9,26	6,77	1223	29,7	1974	2,09	218	94,3	2,92	9,78	5,68
4709	1420	34,4	2479	2,91	282	105	5,48	10,8	7,57	1222	29,4	2155	2,14	231	88,3	3,54	9,20	6,35
4715	1419	33,4	2333	2,83	265	107	5,79	10,9	7,13	1221	28,5	2104	1,95	212	90,4	2,42	9,89	6,87
4721	1418	33,9	2353	2,82	247	99,2	6,16	10,8	6,57	1220	25,8	2071	1,73	179	80,3	5,36	9,75	6,12
4727	1418	32,0	2630	3,13	241	102	5,41	9,95	6,57	1219	27,8	1961	2,02	213	90,2	2,39	8,85	6,91
4733	1417	30,9	2500	2,71	249	95,7	4,54	9,29	7,58	1218	30,4	2129	1,99	223	91,4	5,40	10,9	6,87
4739	1416	30,5	2305	2,75	247	94,1	7,80	9,77	6,61	1217	27,0	1953	2,15	206	81,1	3,17	10,7	6,43
4745	1415	35,1	2665	3,27	269	105	5,34	10,2	7,62	1216	31,4	1858	1,94	217	163	2,86	11,6	6,99
4751	1414	34,8	2506	3,74	264	104	5,03	10,2	6,48	1215	31,0	2196	1,85	235	97,6	3,43	10,7	6,58
4757	1413	33,9	2248	2,74	289	100	4,78	10,3	6,44	1214	29,2	2212	1,88	230	90,9	5,97	10,1	6,65
4763	1412	35,9	2895	3,09	296	98,7	5,03	10,3	7,91	1213	32,4	2275	2,22	236	92,8	2,71	11,8	7,12
4769	1412	32,0	2419	2,96	258	101	5,35	11,4	6,62	1212	39,0	2222	1,95	221	100,0	2,22	11,8	7,22
4775	1411	34,0	2498	3,02	258	106	5,47	11,0	7,81	1211	29,3	2239	1,86	215	128	2,08	11,9	6,93
4781	1410	29,3	2197	2,58	228	78,1	4,74	8,53	6,05	1210	28,9	1898	1,69	194	88,9	1,44	10,1	6,27
4787	1409	32,7	2538	3,01	255	99,6	5,35	9,90	6,85	1209	35,1	2159	1,80	228	89,0	1,84	11,1	6,94

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
4793	1408	33,7	2223	2,72	244	97,3	5,79	11,7	6,62	1208	30,6	2275	2,76	202	86,1	1,82	10,9	6,31
4799	1407	33,0	2337	2,85	270	98,2	4,66	10,6	6,53	1207	31,8	2158	1,59	233	90,5	1,48	12,0	7,50
4805	1406	34,5	2701	2,99	273	104	5,15	11,4	7,91	1206	31,8	2198	1,73	209	93,5	1,81	12,5	7,10
4811	1406	30,4	2701	2,84	246	98,5	7,09	9,52	6,21	1205	32,7	2198	1,79	226	98,5	1,95	14,1	8,74
4817	1405	31,3	2603	3,07	275	90,6	4,98	10,4	6,65	1204	30,9	2123	1,83	213	88,3	2,12	12,2	7,22
4823	1404	30,8	2532	2,80	237	97,1	4,75	8,90	6,05	1203	29,3	2156	1,77	216	87,1	1,56	11,3	6,95
4829	1403	32,3	2515	2,78	223	86,9	4,73	10,8	7,06	1202	27,6	2053	1,80	224	84,1	1,64	9,32	6,36
4835	1402	33,8	2338	2,84	255	95,0	4,99	10,3	6,41	1201	33,1	2077	1,89	221	93,7	1,77	11,7	6,47
4841	1401	29,5	2076	2,87	264	94,8	4,99	10,2	6,85	1200	31,6	2105	1,64	204	82,9	1,72	11,0	7,30
4847	1400	35,1	2378	3,04	253	89,7	5,06	9,46	6,94	1199	25,6	2286	1,59	178	74,4	1,47	8,76	5,77
4853	1400	30,1	2337	2,67	251	94,0	5,37	10,4	7,02	1198	32,1	2258	2,05	244	98,9	1,74	13,0	6,91
4859	1399	27,4	2191	2,55	240	89,2	5,54	10,3	6,20	1197	31,5	2179	1,88	208	99,0	2,94	12,5	7,52
4865	1398	33,5	2101	2,70	264	94,7	9,07	9,54	7,18	1196	31,5	2297	1,99	223	95,5	2,42	11,5	8,82
4871	1397	30,3	2125	2,88	272	92,6	6,33	10,1	6,92	1195	26,2	1732	1,84	208	95,5	2,24	10,2	5,94
4877	1396	28,7	2462	2,70	249	85,9	7,03	10,2	6,47	1194	29,2	2192	2,05	216	89,0	2,69	10,4	6,69
4884	1395	32,7	2645	2,81	276	104	10,2	11,2	7,16	1193	29,2	2204	3,06	215	87,7	2,76	10,3	6,09
4890	1394	32,5	2503	2,80	276	99,8	6,18	11,1	7,09	1192	27,4	1879	1,79	207	86,8	3,10	10,4	6,50
4896	1393	33,2	2738	3,22	250	101	7,54	11,9	6,44	1191	29,1	2076	2,08	213	92,2	2,73	11,9	7,61
4902	1393	31,0	2201	2,47	253	87,9	9,49	8,90	5,72	1190	29,1	2138	1,87	225	89,1	2,82	10,1	6,00
4908	1392	33,7	2407	3,05	270	107	8,59	10,2	6,71	1189	25,6	2122	1,74	184	81,8	2,08	9,29	5,50
4914	1391	25,7	1940	2,35	207	75,6	4,62	7,88	4,96	1188	31,5	2370	2,07	229	96,9	2,65	10,5	7,68
4920	1390	33,7	2410	3,24	254	103	7,58	9,72	7,44	1187	31,0	2090	2,02	222	94,7	4,74	11,3	6,05
4926	1389	29,7	2178	3,05	266	96,9	5,75	8,54	6,33	1186	34,5	2185	2,02	224	102	2,57	11,3	6,79
4932	1388	32,1	2277	3,15	265	96,6	5,77	10,5	6,56	1185	28,9	2011	1,65	207	87,7	2,07	11,6	7,10
4938	1387	32,9	2384	3,00	256	99,2	5,27	10,00	6,47	1184	28,8	1962	1,63	182	94,9	1,86	10,2	6,91
4944	1387	29,4	2182	2,84	242	88,1	3,88	9,20	6,49	1183	30,8	1972	1,63	211	88,1	6,41	12,2	6,68
4950	1386	29,1	2029	2,59	239	101	4,70	9,67	6,38	1182	28,6	1982	1,64	215	86,9	2,08	11,1	7,34
4956	1385	31,9	2331	2,75	264	97,6	5,69	9,87	7,13	1181	-	2379	1,69	208	89,2	2,27	11,4	7,07
4962	1384	29,3	2321	2,57	260	96,9	5,53	9,03	6,70	1180	29,8	1815	1,63	195	85,5	2,06	12,0	6,92
4968	1383	29,0	1988	2,70	238	92,2	8,79	28,8	12,0	1179	29,3	1840	1,73	205	87,3	1,94	10,6	7,47
4974	1382	33,7	2098	3,07	248	106	4,99	11,1	6,20	1178	30,7	1934	1,77	213	92,8	1,97	12,2	6,64
4980	1381	28,7	1870	2,56	257	96,2	4,93	8,70	5,97	1177	29,0	2062	1,79	211	93,7	2,01	11,4	7,69
4986	1381	30,2	2138	2,74	257	99,0	5,23	9,45	6,04	1176	28,6	1994	1,81	211	92,7	2,28	11,1	7,46
4992	1380	30,2	2348	2,76	236	95,0	6,16	10,1	6,59	1175	27,1	1983	1,76	212	153	2,04	11,1	6,44
4998	1379	59,5	2052	2,54	247	97,0	8,51	9,79	6,44	1174	29,5	2262	1,97	226	87,7	3,59	10,2	6,76
5004	1378	29,7	2127	2,74	242	97,2	6,19	9,15	6,35	1173	30,0	2248	2,00	230	102	2,66	11,7	7,12
5010	1377	29,4	2135	2,41	249	94,8	5,94	9,37	6,22	1172	29,1	1930	2,08	220	95,3	2,66	11,5	7,69
5016	1376	29,4	2241	2,76	240	101	7,73	10,7	6,65	1171	30,6	2125	1,88	244	99,5	2,69	10,8	6,38
5022	1375	33,1	2430	2,47	259	99,9	43,6	12,1	6,50	1170	29,2	2045	1,95	211	100	2,67	11,0	6,33
5028	1375	28,3	2229	2,09	253	91,4	5,33	9,16	6,34	1169	29,2	2030	1,81	204	88,1	2,18	11,1	7,34
5034	1374	29,8	2080	2,32	240	104	6,15	11,0	6,70	1168	28,7	2073	1,62	181	93,6	1,83	11,7	7,27
5040	1373	29,0	2136	2,04	265	101	6,21	10,9	6,62	1167	64,9	1909	1,48	169	82,1	1,92	10,6	6,54
5046	1372	31,3	2352	2,95	251	109	5,31	10,1	6,27	1166	29,0	1993	1,58	200	82,5	3,49	11,1	6,45
5052	1371	25,3	1971	1,90	212	80,9	6,69	7,96	5,21	1165	29,9	1997	1,65	194	84,5	1,50	11,1	6,70
5058	1370	25,5	1888	1,94	203	88,1	5,14	8,63	5,60	1164	27,9	1966	1,72	192	88,5	1,78	11,1	6,43
5064	1369	29,3	2089	3,79	245	92,7	4,83	9,83	6,94	1163	30,5	2070	1,66	209	88,4	1,88	11,3	7,17
5070	1369	27,9	2045	2,08	238	95,2	5,49	9,56	6,71	1162	31,8	2048	1,76	241	86,4	1,57	12,6	7,15
5076	1368	26,8	2042	1,88	233	93,1	4,70	9,93	6,76	1161	-	1993	1,51	199	75,1	2,03	9,77	6,00
5082	1367	27,9	2128	1,98	220	91,9	5,63	9,69	6,81	1160	32,4	2295	1,74	204	96,8	1,89	11,4	6,00
5088	1366	26,9	2113	1,82	254	96,0	5,63	9,23	7,79	1159	30,1	2043	1,67	196	89,8	1,70	13,8	7,19

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
5094	1365	32,7	2238	2,35	256	110	7,37	10,5	6,35	1158	30,3	1947	1,88	206	90,9	1,46	11,4	6,63
5100	1364	25,4	2074	1,55	194	79,3	18,9	7,35	4,76	1157	28,9	2091	1,50	199	83,9	1,77	10,4	5,16
5106	1364	30,7	1918	1,81	246	104	5,22	10,6	6,62	1156	28,0	1839	1,57	211	82,0	1,58	10,6	6,01
5112	1363	27,4	1808	2,07	225	95,1	10,00	9,74	5,26	1155	31,9	1882	1,88	210	99,9	2,03	11,6	6,43
5118	1362	25,8	2176	1,88	217	88,8	5,23	9,42	6,07	1154	34,6	2001	1,53	185	105	1,97	11,7	7,01
5124	1361	30,1	2163	1,82	267	97,9	5,23	10,7	7,69	1153	27,5	1807	1,62	206	87,2	1,60	10,7	7,01
5130	1360	27,5	2050	2,09	259	101	6,01	9,42	6,57	1152	-	1988	1,79	210	96,0	1,81	12,2	7,08
5136	1359	28,0	2076	2,01	272	93,3	5,20	9,89	5,78	1151	27,6	1864	1,62	218	80,6	1,84	10,4	6,05
5142	1358	29,0	2132	1,87	250	104	6,63	10,7	7,88	1150	32,8	2177	3,07	212	99,3	1,91	12,9	7,20
5148	1358	30,1	1859	1,79	257	99,8	5,51	11,2	7,28	1149	30,6	2292	1,92	230	90,5	2,34	11,0	7,31
5154	1357	30,8	1930	1,71	235	106	6,35	9,85	5,85	1148	57,8	1844	1,68	200	99,9	2,65	11,3	7,34
5160	1356	28,7	2110	1,79	253	95,7	5,32	8,86	5,66	1147	29,3	1760	1,69	209	99,3	2,28	11,1	6,50
5167	1355	29,8	2216	1,80	238	93,8	5,63	45,8	7,30	1146	26,1	1809	1,78	210	86,0	3,52	11,4	6,73
5173	1354	34,5	1971	1,74	238	99,5	5,21	11,2	6,48	1145	27,8	1764	1,53	202	91,3	2,29	11,7	7,13
5179	1353	27,4	2173	1,76	228	85,7	5,59	9,21	5,50	1144	31,4	2122	1,96	217	95,4	1,96	10,3	6,95
5185	1352	29,7	1982	1,90	240	103	7,92	11,2	7,62	1143	32,0	2105	1,81	216	99,9	2,00	10,2	6,66
5191	1351	26,7	2079	1,63	215	96,9	4,73	10,3	6,58	1142	29,5	1970	1,95	224	93,2	3,10	11,0	6,16
5197	1351	32,8	2398	1,89	245	101	6,23	9,81	6,39	1141	33,0	2135	1,83	234	99,4	2,32	12,5	7,46
5203	1350	30,1	2462	1,94	254	98,4	6,29	10,1	6,69	1140	29,0	2131	1,87	209	88,8	2,14	12,5	7,07
5209	1349	28,9	1972	1,92	239	91,9	8,95	10,7	7,23	1139	29,1	2097	1,91	216	91,5	2,83	11,0	6,34
5215	1348	26,1	1981	1,95	224	86,7	4,71	10,1	5,91	1138	27,5	2278	1,76	188	82,6	4,60	10,2	6,25
5221	1347	24,5	1853	1,85	232	85,4	4,42	9,18	5,82	1137	28,0	1942	1,89	203	91,6	1,92	11,5	6,38
5227	1346	25,8	1993	1,75	220	89,7	4,27	8,74	5,46	1136	26,9	1770	1,66	205	88,2	1,99	11,2	7,34
5233	1345	27,3	1833	1,79	232	95,0	4,62	10,4	6,19	1135	26,5	2001	1,66	192	90,1	1,90	10,2	5,54
5239	1345	27,5	2050	2,04	222	85,5	4,96	9,56	5,75	1134	27,3	2278	1,64	193	82,7	1,87	11,1	6,22
5245	1344	27,4	2016	1,81	224	91,3	3,87	9,17	6,10	1133	27,9	1952	1,74	217	89,6	2,04	10,3	6,21
5251	1343	27,8	1991	2,02	233	88,6	4,20	11,2	5,61	1132	37,1	1992	1,81	238	98,9	4,54	11,0	9,74
5257	1342	32,9	2087	2,18	268	104	5,45	11,7	6,82	1131	29,9	2213	1,58	225	86,8	2,51	11,4	6,70
5263	1341	29,8	2091	2,04	257	98,5	4,20	11,3	6,65	1130	27,0	1777	1,69	210	82,0	1,86	10,7	6,10
5269	1340	29,0	2180	1,85	251	95,3	4,47	10,9	6,89	1129	31,9	2012	1,95	223	94,3	2,61	11,5	6,55
5275	1339	27,8	2403	1,88	241	96,3	4,81	10,3	6,64	1128	33,9	2127	1,69	210	104	2,49	12,9	7,52
5281	1339	30,3	2139	1,99	236	97,7	4,79	10,3	6,30	1127	31,4	2140	1,87	225	96,8	2,30	11,8	6,79
5287	1338	27,6	2023	2,41	248	103	4,61	9,70	6,43	1126	32,5	2240	1,97	238	93,6	3,38	12,1	7,80
5293	1337	28,1	2059	2,08	257	94,4	4,35	9,90	5,95	1125	28,2	1982	1,68	246	91,0	2,45	12,2	5,74
5299	1336	26,5	1909	1,58	198	85,9	4,45	10,5	5,58	1124	27,5	1682	1,48	225	88,0	2,65	13,1	7,18
5305	1335	28,4	2203	1,96	214	97,3	3,87	9,88	6,00	1123	32,5	2095	2,01	247	99,8	2,97	12,1	6,98
5311	1334	27,5	1941	1,80	211	83,8	3,88	9,82	6,08	1122	28,2	2064	1,76	220	94,6	3,10	10,5	6,72
5317	1333	26,8	1795	1,52	221	85,7	3,90	8,10	5,28	1121	28,2	1814	1,72	227	93,4	2,89	12,1	7,20
5323	1333	31,6	2326	1,96	246	106	4,35	11,4	7,17	1120	29,5	2271	2,11	233	96,7	3,97	11,0	7,58
5329	1332	30,0	2280	1,96	237	96,3	4,35	11,3	6,70	1119	29,4	2189	2,15	226	98,3	4,60	13,2	7,32
5335	1331	29,6	2232	2,00	239	95,2	7,56	11,8	6,62	1118	25,3	2081	2,70	230	85,7	7,32	9,40	5,69
5341	1330	29,7	2246	1,90	244	95,5	3,81	10,7	6,76	1117	24,4	1880	2,45	187	73,6	2,65	9,30	5,83
5347	1329	29,0	2245	1,80	244	93,2	3,81	11,3	7,14	1116	36,5	2055	1,93	211	86,9	3,62	11,8	6,43
5353	1328	30,0	2071	2,09	246	96,5	4,08	10,6	6,60	1115	34,6	2190	1,83	224	85,3	2,58	10,2	5,46
5359	1327	29,9	2104	1,83	222	91,0	4,84	11,1	7,55	1114	27,9	2162	1,83	229	102	3,76	11,4	6,29
5365	1327	30,7	2217	1,84	243	95,2	3,46	11,6	7,22	1113	29,6	2041	2,06	231	99,3	2,98	12,0	7,80
5371	1326	29,1	2175	1,74	222	86,6	3,08	10,3	5,95	1112	26,5	1803	1,67	207	85,4	2,50	9,86	7,47
5377	1325	28,9	2556	1,84	252	86,7	3,10	9,85	6,40	1111	31,5	1939	1,61	213	92,3	4,49	12,6	7,05
5383	1324	28,1	2126	1,70	247	95,5	2,79	10,1	7,67	1110	32,4	2152	2,04	232	96,3	2,89	11,0	5,76
5389	1323	28,8	2047	1,80	231	91,9	2,95	10,5	6,62	1109	28,2	2047	1,60	208	84,5	2,44	10,9	5,96

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
5395	1322	26,8	1943	1,49	214	78,6	2,93	10,6	6,10	1108	32,6	2144	1,89	256	104	2,87	13,8	7,79
5401	1321	29,2	1941	1,76	217	97,3	2,74	11,1	6,78	1107	29,4	2177	1,91	224	93,2	2,73	10,7	5,69
5407	1321	27,4	1907	1,90	246	90,4	2,90	10,8	5,80	1106	27,7	1941	1,81	221	86,7	2,47	10,3	6,39
5413	1320	29,2	2014	1,82	243	96,7	3,05	13,0	6,97	1105	27,3	2049	1,74	216	87,8	2,44	9,19	6,36
5419	1319	30,4	2184	1,90	255	95,7	3,53	11,1	7,32	1104	28,5	2056	1,75	202	87,8	2,87	9,67	6,34
5425	1318	27,3	1842	1,87	203	85,7	3,18	10,1	5,66	1103	27,9	1782	1,84	211	90,0	2,62	10,4	6,19
5431	1317	31,3	2199	2,09	256	101	3,53	11,4	7,94	1102	26,9	1850	1,94	217	82,5	2,94	10,4	6,51
5437	1316	29,9	2434	2,06	238	90,0	3,35	11,9	7,54	1101	25,8	1894	1,85	194	90,7	2,94	9,51	5,49
5443	1315	35,2	2227	1,86	258	97,3	4,07	10,4	6,05	1100	30,0	2189	2,12	231	105	3,55	12,6	7,17
5450	1314	26,8	2005	1,86	206	91,3	3,80	10,1	6,44	1099	23,6	1973	1,76	225	76,5	4,67	8,64	5,88
5456	1314	28,2	2591	2,34	243	86,6	3,69	10,3	7,93	1098	28,7	2229	2,16	248	94,4	3,64	9,90	6,74
5462	1313	26,4	2035	1,89	209	84,0	4,27	10,1	5,91	1097	25,0	2051	1,81	208	90,7	3,56	9,59	6,44
5468	1312	27,0	1805	1,87	204	89,5	4,50	10,2	7,59	1096	24,1	1860	1,64	211	75,3	2,99	8,68	5,22
5474	1311	29,2	2262	2,11	217	90,8	3,64	10,2	5,60	1095	27,4	1997	1,84	239	86,3	3,88	9,18	5,62
5480	1310	26,7	1967	2,18	226	86,1	3,26	8,62	6,58	1094	25,1	1809	2,05	205	86,4	3,38	8,66	5,50
5486	1309	28,1	2196	4,54	212	93,7	3,95	10,7	6,68	1093	27,7	1895	1,83	236	91,9	4,55	-	5,99
5492	1308	26,2	2074	1,93	216	78,4	2,55	10,8	6,56	1092	26,4	2129	1,93	240	88,4	3,68	10,1	7,14
5498	1308	29,3	2294	2,17	246	94,6	3,88	10,4	6,51	1091	27,4	2117	2,11	229	91,2	3,36	9,94	6,47
5504	1307	29,1	2312	2,20	242	91,2	3,33	10,3	8,27	1090	27,6	2317	1,90	241	91,2	4,51	10,5	6,42
5510	1306	30,4	2173	2,22	246	95,3	3,41	10,4	6,64	1089	26,2	2031	1,94	240	88,6	4,11	9,18	6,60
5516	1305	31,8	2099	2,04	225	99,8	3,51	12,4	7,18	1088	25,5	1938	1,94	252	85,6	3,03	10,8	6,79
5522	1304	29,3	2122	2,03	207	94,1	5,89	10,2	6,76	1087	25,3	2036	1,78	237	84,4	3,61	9,53	5,79
5528	1303	31,5	2430	2,08	246	101	3,62	11,3	6,44	1086	25,7	1851	1,75	240	87,9	3,44	9,85	6,09
5534	1303	34,5	2613	2,47	243	103	4,40	12,0	7,42	1085	28,7	1923	1,76	236	90,5	3,47	10,4	6,70
5540	1302	30,3	2451	2,10	245	91,7	4,29	10,8	6,83	1084	30,7	2197	2,01	257	101	3,96	10,4	6,30
5546	1301	30,8	2247	2,21	218	96,1	3,56	11,1	7,57	1083	29,7	2070	1,95	248	93,5	4,54	11,0	6,85
5552	1300	27,3	2151	1,85	224	88,0	2,80	10,8	5,82	1082	25,7	1728	1,83	222	90,9	4,42	9,70	6,50
5558	1299	29,4	2249	2,08	199	94,8	3,54	12,6	6,95	1081	24,4	1757	1,86	207	80,5	4,76	9,39	6,63
5564	1298	64,1	2058	1,62	200	77,9	4,92	9,12	6,08	1080	25,7	2000	2,09	272	89,0	5,90	10,7	5,80
5570	1297	29,4	2172	4,02	230	93,0	3,25	10,6	6,43	1079	27,1	2137	1,95	245	93,2	5,48	10,5	6,34
5576	1297	28,2	2100	2,00	227	91,1	3,24	10,9	6,90	1078	26,1	1918	1,95	238	92,5	5,14	10,1	7,05
5582	1296	29,7	2383	2,11	246	89,0	2,75	10,1	6,01	1077	25,0	2081	1,83	231	91,1	4,92	10,0	7,26
5588	1295	29,0	2248	1,88	227	92,2	3,38	56,2	7,87	1076	23,7	1593	1,48	221	82,5	4,48	10,0	5,62
5594	1294	26,8	2137	2,01	230	84,8	3,74	9,84	6,83	1075	25,4	2033	1,90	222	90,2	5,12	10,2	6,11
5600	1293	27,5	2107	1,81	221	86,4	2,67	10,8	7,05	1074	26,5	2040	1,86	229	88,5	4,89	9,79	6,43
5606	1292	28,7	2255	1,93	219	96,5	3,20	10,9	6,97	1073	24,1	1923	1,58	227	84,5	4,39	9,05	6,83
5612	1291	33,2	2542	2,14	272	98,0	3,54	12,0	7,23	1072	25,0	1882	1,65	260	84,3	4,15	9,94	6,01
5618	1291	26,0	1834	1,65	208	83,9	2,75	10,4	6,24	1071	25,3	1907	1,66	226	83,6	4,37	10,1	5,25
5624	1290	25,2	1855	1,68	237	88,4	3,07	9,68	5,49	1070	24,5	1768	1,42	215	83,0	3,53	9,83	5,81
5630	1289	29,9	2141	2,01	234	93,6	2,77	11,3	7,41	1069	26,4	2205	1,75	225	87,4	3,21	-	5,81
5636	1288	27,2	1985	1,84	212	86,4	3,56	9,94	6,97	1068	25,4	1801	1,59	229	90,6	3,93	10,5	6,13
5642	1287	25,6	2045	1,71	222	82,4	3,21	9,31	6,50	1067	26,0	2057	1,73	239	88,3	3,98	10,5	6,06
5648	1286	29,6	2149	1,93	238	96,0	3,08	11,4	7,36	1066	25,5	1956	1,78	243	82,5	6,16	10,4	6,13
5654	1285	29,4	2080	1,90	246	95,3	2,86	11,6	7,13	1065	25,8	2257	1,95	213	86,5	4,68	10,5	5,96
5660	1285	60,1	2032	1,77	216	88,0	2,80	10,1	6,78	1064	28,4	2221	1,93	249	98,1	5,23	11,0	7,91
5666	1284	28,5	2083	1,85	227	86,8	2,75	9,81	6,45	1063	31,0	2230	2,32	260	99,8	5,33	13,2	8,31
5672	1283	27,8	2237	1,95	241	89,8	3,29	11,6	7,28	1062	29,4	2044	2,00	228	93,9	4,80	11,2	7,17
5678	1282	30,3	2223	2,08	237	97,8	2,71	9,94	6,85	1061	28,1	2218	1,86	240	88,7	4,06	13,4	6,77
5684	1281	29,2	2001	2,02	215	96,0	2,96	10,2	6,84	1060	26,8	1985	1,86	241	83,0	4,29	10,5	6,83
5690	1280	26,7	1855	1,76	257	87,6	2,78	423	6,54	1059	25,5	2135	1,90	204	84,1	3,59	10,1	6,91

Anhang

Rohdaten (inklusive Ausreißerwerte) und < jährliche Auflösung										Bearbeiteter Datensatz (Ausreißer entfernt und Gehalte zu jährlicher Auflösung zusammengefasst)								
DFT	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba	Jahr	Na	Mg	Al	P	Fe	Zn	Sr	Ba
5696	1279	29,0	2263	2,11	257	91,4	3,14	11,5	7,14	1058	25,7	1924	1,68	228	87,1	3,83	10,4	6,93
5702	1279	24,4	1912	1,82	217	84,0	2,63	9,28	5,37	1057	24,2	1822	1,60	215	81,3	3,75	9,72	5,79
5708	1278	29,1	1801	1,75	209	92,0	3,18	11,3	7,13	1056	23,6	1757	1,66	230	89,0	3,67	9,45	5,37
5714	1277	29,1	2233	1,76	217	91,1	3,06	11,0	6,86	1055	25,5	1984	1,82	221	83,9	4,24	10,5	6,71
5720	1276	29,0	2071	1,75	221	95,0	2,84	11,7	7,01	1054	24,0	1886	1,69	223	85,1	3,30	8,99	6,03
5726	1275	30,5	2235	1,75	222	94,7	3,46	11,4	6,52	1053	26,8	2125	1,90	246	95,6	4,58	11,6	7,41
5733	1274	26,7	2203	1,77	227	84,6	2,77	11,2	6,06	1052	26,8	1840	1,90	224	94,2	4,40	10,3	6,71
5739	1273	24,9	1877	1,62	206	87,5	2,76	9,22	6,35	1051	31,3	2197	1,93	237	93,0	4,25	11,1	8,48
5745	1272	29,0	1988	1,68	217	91,0	2,70	11,0	6,94	1050	24,7	2031	1,79	263	82,6	3,54	9,52	5,61
5751	1272	27,7	1978	1,69	222	92,5	2,09	10,7	7,13	1049	26,2	2100	2,02	237	90,3	4,28	12,4	7,12
5757	1271	31,3	2114	1,54	215	153	3,63	18,9	6,16	1048	23,4	1708	1,79	211	79,1	4,51	10,3	6,30
5763	1270	28,1	2222	1,71	233	88,9	4,08	10,3	5,75	1047	24,2	1927	1,54	208	81,9	3,63	9,30	7,39
5769	1269	28,5	2034	1,73	214	93,2	2,59	9,97	5,56	1046	28,2	1946	1,88	243	93,0	4,22	11,3	7,62
5775	1268	27,6	2003	1,65	230	90,4	2,76	11,7	7,05	1045	27,7	2124	1,83	245	92,2	4,38	11,3	6,50
5781	1267	27,6	2068	1,62	215	85,5	2,18	11,4	6,35	1044	28,4	2152	1,97	235	90,3	4,27	10,8	7,48
5787	1266	30,1	2459	1,96	230	92,3	2,64	10,5	7,47	1043	25,3	1980	1,69	238	83,3	3,63	11,2	6,38
5793	1266	32,1	2377	2,14	229	89,5	2,90	13,0	7,96	1042	26,5	1858	1,62	236	84,0	3,48	9,50	6,65
5799	1265	25,8	1971	1,69	201	81,1	2,39	9,89	5,97	1041	24,0	1922	1,92	232	84,2	4,22	10,8	6,81
5805	1264	27,4	2078	1,71	219	88,1	2,67	9,65	6,39	1040	25,3	2157	2,03	228	82,7	4,14	10,6	7,20
5811	1263	27,8	1925	1,79	222	88,3	2,36	11,3	5,91	1039	24,3	1833	2,06	216	81,4	4,68	10,8	6,87
5817	1262	23,7	1935	1,62	209	76,0	2,02	8,93	5,49	1038	24,8	1899	1,91	206	81,0	3,93	10,1	6,96
5823	1261	30,1	1983	1,96	215	92,7	2,77	48,0	8,46	1037	24,9	2059	2,08	226	86,7	3,99	10,4	6,59
5829	1260	29,8	2335	2,23	225	78,8	3,14	9,57	6,36	1036	26,1	2131	2,08	208	86,8	3,95	11,3	6,87
5835	1260	30,5	2113	2,12	223	101	19,5	12,0	7,20	1035	23,7	2014	1,81	242	86,8	4,38	9,79	6,15
5841	1259	29,5	2234	2,04	201	91,9	2,17	9,52	6,61	1034	26,0	1911	1,83	236	83,1	4,09	10,8	7,71
5847	1258	26,5	2043	1,63	226	81,4	2,32	8,78	5,81	1033	28,4	2338	2,17	271	90,2	4,44	9,60	6,40
5853	1257	200	2185	1,91	200	84,8	2,03	11,4	6,51	1032	25,3	2036	1,94	223	81,3	4,02	10,4	6,28
5859	1256	27,4	1955	1,64	204	92,9	2,93	9,93	6,89	1031	23,5	2052	1,72	216	69,6	2,60	8,48	5,52
5865	1255	31,1	2467	2,33	230	91,0	2,22	12,5	7,10	1030	24,6	2048	1,80	210	79,2	3,81	9,84	6,04
5871	1254	30,1	2310	2,06	225	90,6	2,66	11,9	6,60	1029	26,1	1938	1,97	247	93,0	3,97	-	5,81
5877	1254	30,1	2155	2,19	264	95,6	3,88	11,8	8,61	1028	27,7	2121	1,81	239	93,1	3,20	12,6	6,52
5883	1253	28,8	2238	2,12	200	85,9	2,71	10,2	6,28	1027	27,0	2067	1,81	237	89,5	3,51	10,3	7,11
5889	1252	25,3	2028	1,98	219	81,5	5,70	10,4	7,26	1026	24,1	2047	1,50	230	79,1	2,99	10,3	6,79
5895	1251	30,2	2194	2,17	227	92,8	2,69	12,0	6,72	1025	29,0	2135	1,80	261	82,4	2,36	11,8	6,87
5901	1250	27,8	1997	1,97	216	87,6	2,46	9,81	11,8	1024	25,9	1868	1,68	222	83,6	3,24	10,5	6,91
5907	1249	28,2	2182	2,37	243	94,5	3,26	10,6	6,91	1023	26,0	1721	1,86	220	88,2	2,90	10,9	6,55
5913	1248	31,4	2136	2,20	213	90,3	2,74	11,8	6,94	1022	26,1	1839	1,77	216	88,4	3,39	11,8	7,19
5919	1248	27,6	1961	1,96	220	80,6	8,22	9,83	6,51	1021	30,1	2309	2,16	243	94,3	2,95	11,6	6,69
5925	1247	33,3	2340	2,23	235	96,2	4,71	12,6	7,32	1020	25,9	2155	2,10	220	81,3	2,62	11,2	6,73
5931	1246	34,1	2389	2,95	218	106	2,71	12,8	8,63	1019	26,6	2056	1,86	218	84,2	2,95	10,3	6,89
5937	1245	29,5	2118	2,17	212	102	1,88	9,71	5,87	1018	26,3	2140	1,78	222	81,7	2,50	10,9	6,86
5943	1244	28,2	2147	2,23	213	88,3	2,26	9,96	6,06	1017	29,8	2100	1,97	221	91,7	2,90	11,8	6,80
5949	1243	29,6	2134	2,10	198	90,8	2,27	9,67	6,75	1016	27,7	2208	1,82	213	88,1	2,71	11,5	7,20
5955	1243	27,3	2104	2,01	206	82,0	2,11	9,95	7,77	1015	26,0	1842	1,69	214	82,1	2,40	10,8	6,96
5961	1242	33,1	2601	2,33	242	97,9	2,71	12,4	7,42	1014	25,7	2085	1,86	242	89,1	2,81	10,1	7,10
5967	1241	31,2	2056	2,37	230	98,3	3,17	12,7	9,15	1013	27,5	2133	2,00	232	86,2	3,11	11,3	6,94
5973	1240	30,0	2353	2,10	225	106	2,61	10,8	7,37	1012	24,6	1982	1,96	218	78,2	3,60	9,53	6,22
5979	1239	39,5	2015	1,90	222	91,7	2,82	11,3	7,22	1011	25,6	2042	2,15	237	81,6	3,38	9,50	6,07
5985	1238	31,7	2339	2,49	233	89,6	2,93	10,2	6,67	1010	26,1	2231	1,85	238	81,2	2,42	9,29	7,76
5991	1237	27,8	1980	1,87	216	86,0	2,59	9,49	5,80	1009	36,7	2458	2,15	270	109	3,31	13,7	9,12

