
Sporelementer i speleothemer – klimasignal og markørhorisonter

Masteroppgave i kvartærgeologi og paleoklima

av

Helen Aase Rokkan



Institutt for geovitenskap
UNIVERSITETET I BERGEN
SEPTEMBER 2019

SAMMENDRAG

Speleothemer er etablert som viktige arkiv for paleoklima, hvor blant annet sporelementer kan brukes som proxy. Faktorer som bindingsform kan påvirke elementenes konsentrasjoner og variasjoner, og komplisere tolkningen. Ved bruk av en ITRAX XRF-skanner er to stalagmitter fra Nord-Norge og Sør-Afrika undersøkt for endringer i sporelementkonsentrasjonene, som kan gi større innsikt i områdenes paleoklima. Hittil ikke utprøvde laboratoriemetoder er benyttet på prøvebiter fra stalagmittene, i håp om å øke forståelsen av forskjellige sporelementers bindingsform i kalsitt.

Forholdet mellom Sr/Ca gir gode indikasjoner på endringer i nedbør. Et jevnt høyere forhold i sen-pleistocen indikerer generelt tørrere klima ved kysten av Sør-Afrika i perioden 48,4 – 44,4 ka BP, men i holocen veksler klimaet mellom tørrere våtere perioder mellom 5,6 – 0,95 ka BP. Resultatet styrkes av godt korrelerende data av $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$ fra samme stalagmitt. Brom-konsentrasjonen indikerer også et skifte i opprinnelsessted for nedbøren mellom glasial/interglasial tid. For Nord-Norge indikerer Sr/Ca-forholdet et brått tørrere klima mellom 8,17 – 8,06 ka BP, som linkes til katastrofetappingen av Lake Agassiz med tilhørende kuldeperiode (8,2-eventet). Ved hjelp av elementprofilen til jern er det også identifisert 17 leirlag i WA-1 som assosieres med paleoflomhendelser.

Etter oppvarming og koking kan endringer i bromkonsentrasjonen tyde på to forskjellige bindingsformer: høye konsentrasjoner som finnes i væskeinneslutninger som forsvinner ved varmebehandling, og lavere konsentrasjoner bundet til overflater i kalsitten, som ikke påvirkes av varmebehandling. Svovel ser ut til å opptre som sulfat bundet i overflater, som ved oppløsning av kalsitt, da sulfat bindes til positive divalente ioner ved kalsittoppløsning. Prosessen kan sammenlignes med ansamlinger av skitten snø. Utførelsen av laboratoriemetodene for å undersøke bindingsformen kan gi flere feilkilder, og har behov for optimalisering. Resultatene i denne studien gir grunnlag for videre utvikling og forskning innen dette feltet.

FORORD

Pappa, denne masteroppgaven dediseres til deg. Takk for alt du var, og alt du har lært meg. Hvert ord i denne oppgaven er skrevet med deg i tankene.

En stor takk rettes til hovedveileder Prof. Stein-Erik Lauritzen. Takk for utfordringen med en spennende oppgave som har ført til mye fortvilelse, men mest fornøyelse. Takk for at du viste meg karstverdenen, med lærerike turer til Mo i Rana og Slovenia. En stor takk må også rettes medveileder Prof. Haflidi Haflidason og Eivind Støren, som begge har vært til utilbørlig hjelp med XRF-skanneren. Takk også til Yves Krüger for god hjelp på laboratoriet. Jeg ønsker også å takke SapienCE som har støttet dette prosjektet.

Takk til alle mine medstudenter for fem fantastiske år, og spesielt takk til mine med-«grottere» Ragnhild, Victoria og Magnus, samt resten av gjengen på Hovedkvarteret for at humøret har holdt seg oppe i både gode og onde dager – dere har betydd mer for meg en dere tror. En stor takk rettes også til Christos Pennos for god hjelp med tips og innspill til oppgaven, men mest av alt det gode selskapet. Takk også til Vidar Valen som tok seg bryet med å sende meg sin doktorgradsavhandling om Sirijordgrotta.

Takk til øvrig familie og venner som har bidratt med ikke-faglige pauser, til Synne for fine turer med firbeinte venner, til Lisa for at du har holdt fortet hjemme mens jeg nesten bodde på lesesalen, og til Anne og mamma for korrekturlesing og nydelige, hjemmelagde take-away middager.



Oslo, September 2019

INNHOILDSFORTEGNELSE

1	INTRODUKSJON	1
2	OMRÅDEBESKRIVELSE	3
2.1	SØR-AFRIKA	3
2.1.1	<i>Geografisk beliggenhet</i>	3
2.1.2	<i>Geologiske forhold</i>	4
2.1.4	<i>Dagens klima</i>	5
2.1.5	<i>Paleoklima</i>	7
2.2	NORD-NORGE	9
2.2.1	<i>Geografisk beliggenhet</i>	9
2.2.2	<i>Geologiske forhold</i>	10
2.2.3	<i>Dagens klima</i>	12
2.2.4	<i>Paleoklima</i>	13
3	TEORETISK BAKGRUNN	15
3.1	SPELEOGENESE I KARBONATBERGARTER	15
3.1.1	<i>Oppløsningskjemi</i>	15
3.1.2	<i>Oppløsningskinetikk</i>	16
3.1.3	<i>Eksokarst, endokarst og epikarst</i>	17
3.2	SPELEOTHEMER	18
3.2.1	<i>Dannelse</i>	18
3.2.2	<i>Speleothemtyper</i>	20
3.2.3	<i>Sporelementer i speleothemer</i>	22
3.3	SPELEOTHEMER SOM PALEOKLIMA-INDIKATORER	23
3.3.1	<i>Stabilisotoper</i>	23
3.3.2	<i>Sporelementer</i>	24
3.3.3	<i>Uranserie-kronologi</i>	26
4	PRØVEMATERIALE OG METODER	27
4.1	PRØVE WA-1	27
4.2	PRØVE BL-3B	29
4.3	RØNTGENFLUORESCENS ANALYSE	31
4.3.1	<i>Prinsippet for røntgenfluorescens analyse</i>	31
4.3.2	<i>XRF-analyser av prøvematerialet</i>	33
4.4	KALIBRERING AV KONSENTRASJONER	36
4.4.1	<i>Nye referanseprøver</i>	36
4.5	LABORATORIEMETODER	39
4.5.1	<i>Oppvarming</i>	41
4.5.2	<i>Koking i destillert vann</i>	41
4.5.3	<i>Etsing med HCL</i>	41
4.5.4	<i>Etsing med EDTA-løsning</i>	42
4.6	URANSERIE-DATERING	42
5	RESULTATER	43
5.1	KALIBRERINGSKURVER	43
5.1.1	<i>Fra gamle referanseprøver</i>	43
5.1.2	<i>Fra nye referanseprøver</i>	47
5.2	ELEMENTKONSENTRASJONER OG -VARIASJONER	52

5.2.1	<i>Prøve WA-1</i>	52
5.2.2	<i>Prøve BL-3B</i>	58
5.3	LABORATORIEMETODER.....	63
5.3.1	<i>Oppvarming</i>	64
5.3.2	<i>Koking i destillert vann</i>	71
5.3.3	<i>Etsing med HCL</i>	76
5.3.4	<i>Etsing med EDTA-løsning</i>	79
6	DISKUSJON	94
6.1	KVALITETEN AV KALIBRERINGSKURVENE OG ELEMENTKONSENTRASJONENE	94
6.2	PALEOKLIMA.....	95
6.2.1	<i>Sør-Afrika</i>	95
6.2.2	<i>Nord-Norge</i>	99
6.3	PALEOFLOMHEDELSE I GROTTER	104
6.4	ELEMENTENES BINDINGSFORM I KALSITT	106
6.4.1	<i>Brom</i>	106
6.4.2	<i>Suovel</i>	108
6.4.3	<i>Kobber, jern, sink og selen</i>	110
6.4.4	<i>Datakvaliteten</i>	112
7	KONKLUSJON	115
8	VIDERE ARBEID	117
	REFERANSER	119
	VEDLEGG	127

1 Introduksjon

For å kunne forstå naturlig klimavariabilitet er det viktig å ha lange, kontinuerlige og veldaterte arkiv. I løpet av de siste fire tiårene er det vist en økende interesse for bruken av speleothemer (sekundære grottekarbonater) som arkiv for kontinentale paleomiljø. Speleothemer kan fungere som gode paleoklimaarkiv av flere grunner. Deres ofte høye innhold av uran gjør dem velegnet for uranserie-datering, slik at en svært presis, absolutt kronologi kan linkes til deres stratigrafi. Som terrestriske avsetninger kan de komplementere dypvanns- og iskjernearkiv, og deres sensitive respons til eksterne, klimadrevne prosesser gjør variablene som kan måles i speleothemer til gode proxy (Lauritzen & Lundberg, 1999).

En stor andel av studier hvor speleothemer er benyttet, har brukt endringer i $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$ som proxy for variasjoner i paleoklima (Holmgren et al., 1999, Mcdermott, 2004, Dreybrodt & Scholz, 2011), men bruken av sporelementer som proxy for klimaendringer øker i omfang (Belli et al., 2017, Scroxton et al., 2018, Fairchild & Treble, 2009, Fairchild et al., 2000, Kristen et al., 2007). Spormengder av elementer fraktes med vann og luftstrømmer i grotter, og kan inkorporeres i speleothemkalsitt som blant annet avsetninger i krystallagene og ved substitusjon i krystallgitteret. Inkorporeringen er derimot ikke en simpel prosess, men avhenger sterkt av vanntilførselen, som igjen er styrt av hydrologiske prosesser. Det gjenstår også mye forskning for å forstå hvordan de forskjellige sporelementene er inkorporert i kalsitten, som kan ha betydning for tolkning av klimasignal.

Kontinuerlige serier med høyoppløselig paleoklimatisk data, hovedsakelig med tanke på paleonedbør, er sjelden for den sørlige hemisfære generelt, og for sørlige Afrika spesielt (Holmgren et al., 1999). Ved hjelp av høyoppløselige elementprofiler av stalagmitter fra Bloukrantzgrotta i Sør-Afrika og Sirijordgrotta i Nord-Norge, vil denne studien undersøke paleoklimatiske variasjoner gjennom sein-pleistocen

og holocen, med hovedvekt på hydrologiske forhold. Resultatene kan føre til en bredere forståelse av paleoklima i de respektive områdene, og muligens komplementære eksisterende klimaarkiv. Det vil også gjøres et forsøk på å få dypere forståelse av sporelementenes bindingsform i kalsitt, med hittil uprøvde metoder. Adigun (2016) har gjort et tidligere arbeid fra Bloukrantzgrotta med hensyn på arkeologiske implikasjoner av miljøforandringer i midtre steinalderen, og Valen (1991) utførte sin doktorgradsavhandling om den sedimentologiske historien i Sirijordgrotta. Bruken av sporelementer som paleoklimaarkiv er altså ikke tidligere benyttet for hverken av lokalitetene. Forsknings spørsmål som skal undersøkes er:

- Kan sporelementprofiler gi høyoppløselige klimasignal fra speleothem-materiale?
- Er det mulig å identifisere markørhorisonter knyttet til allerede kjente og velstuderte hendelser?
- Har sporelementers bindingsform betydning for signalet de avgir ved XRF-analyser?
- Kan man, ved hjelp av forskjellige behandlingsmetoder, få en indikasjon på hvordan forskjellige sporelementer er bundet i kalsittmatriksen?

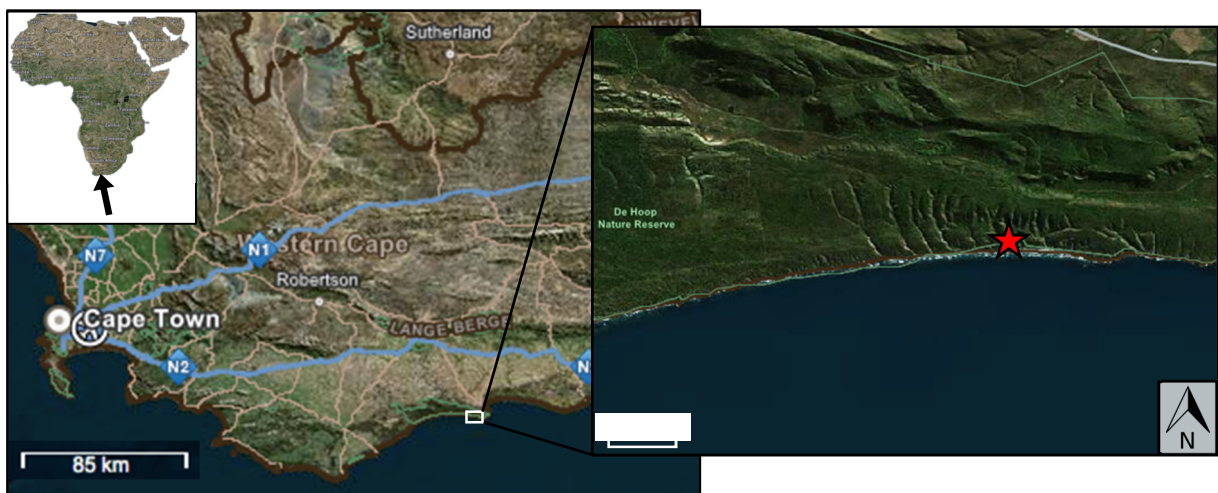
2 Områdebeskrivelse

Kapittelet gir en presentasjon av geografisk beliggenhet, berggrunnsgeologien, dagens klima og klima gjennom kvartær til områdene materialet brukt i denne oppgaven er hentet fra. Forfatteren har ikke vært fysisk til stede i områdene studiet konsentreres rundt, og derfor er en del beskrivelser hentet fra tidligere studier gjort i samme områder.

2.1 Sør-Afrika

2.1.1 Geografisk beliggenhet

De Hoop naturreservat er lokalisert langs kysten i Southern Cape¹, og befinner seg ca. 260 km øst for Cape Town i Sør-Afrika. Reservatet dekker et landområde på ca. 340 km² og strekker seg 5 km mot havet fra kystlinjen. Rundt 21 kalksteingrotter er dokumentert her, blant annet Bloukrantzgrotta, lokalisert ved kysten i den østlige enden av reservatet (Fig. 2.1). Grottens inngang er synlig ca. 15-20 moh. (Openstreetmap, 2019), ved basen av et overliggende platå. Inngangen leder ned en bratt bakke til grottens hovedkammer (Adigun, 2016).

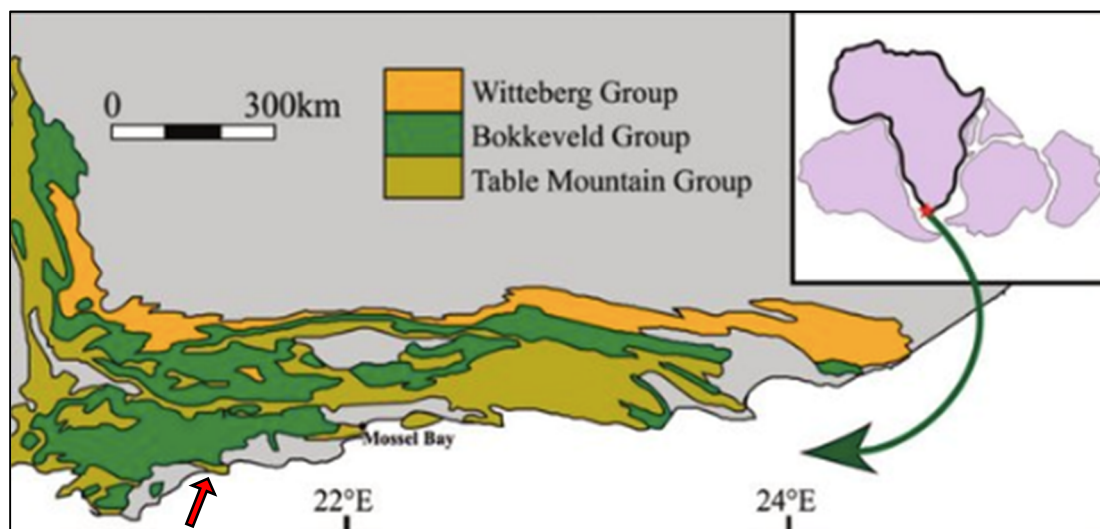


Figur 2.1: Kartutsnitt over Sør-Afrika, hvor den sørlige delen av de Hoop naturreservat er forstørret. Rød stjerne markerer omtrentlig plassering av Bloukrantzgrotta. Kartdata hentet fra Afrigis (2019).

¹ Definert av Adigun (2016) som regionen mellom Cape Town og Cape Recife, og inkluderer de Hoop naturreservat og områdene til Plettenberg og Tsitsikamma.

2.1.2 Geologiske forhold

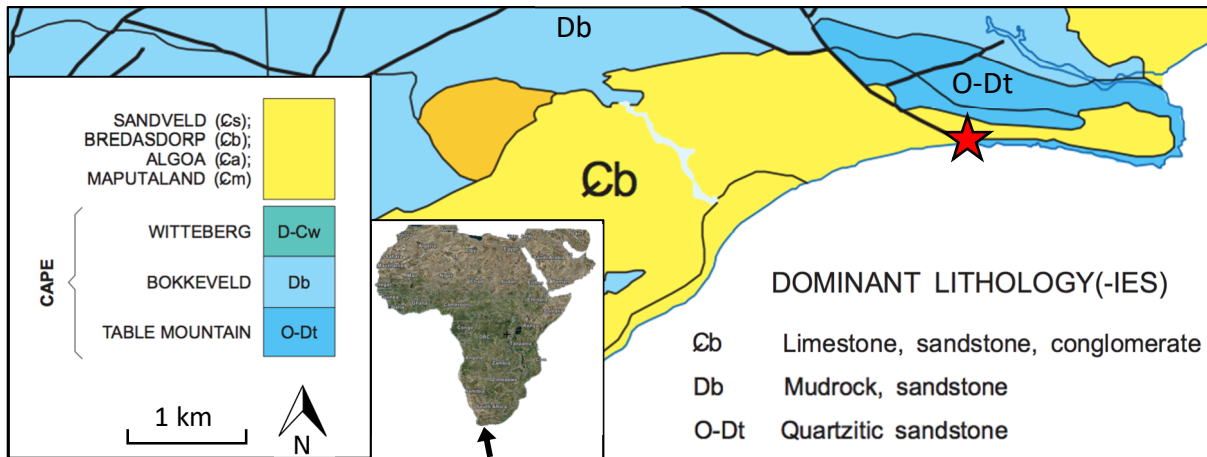
Geologien i Southern Cape og de Hoop reservatet består av komponenter fra Gondwana med en overliggende serie av sedimentære avsetninger (Holmes et al., 2007). Hvilende på et metasedimentært og granittisk grunnfjell fra sen-paleozoikum (Hinsbergen et al., 2011), er opp til 4000 m av konglomerat, kvartsarenitt og leirstein fra Table Mountain-gruppen. Overliggende er Bokkeveld-gruppen med leirstein og skifer, som igjen ligger under 2000 meter med terrigene klastiske sedimenter fra Witteberg-gruppen. Sammen danner de tre litostratigrafiske gruppene Cape Super-gruppen; over 8000 m med sedimenter avsatt langs en passiv kontinentalmargin mellom ca. 520 – 330 Ma (Booth et al., 1999, Tankard et al., 1982). De indikerer en progressiv endring fra grunnmarint til terrestrisk miljø i Table Mountain-gruppen, til deltaslette og grunnmarin hylle i Witteberg og Bokkeveld gruppene (Tankard et al., 1982). Avsetninger fra Table Mountain-gruppen dominerer i De Hoop-området (Fig. 2.2).



Figur 2.2: Forenklet geologisk kart av Cape Super-gruppen. Rød pil viser omtrentlig plassering av Bloukrantzgrotta i de Hoop naturreservat, hvor berggrunnen hovedsakelig består av avsetninger fra Table Mountain gruppen. Modifisert fra Bordy et al. (2016).

I De Hoop-området er sen-cenozoiske kalksteiner tilhørende Bredasdorp-gruppen avsatt over kvartsitt fra Table Mountain-gruppen (Fig. 2.3). De eldste kalksteinene er fra De Hoop Vlei-formasjonen bestående hovedsakelig av kalkarenitt (Malan, 1991), som igjen er overlagt av konsolidert eolisk sand fra Wankoe-formasjonen. Eoliske avsetninger er en viktig karakteristikk for landskapet i de Hoop-området,

og inkluderer blant annet barrieredyner og eolianitter (Bateman et al., 2004, Bateman et al., 2011). Ved De Hoop har kalksteinene en øst-vest orientering og inkluderer flere oppløsningsformer, blant annet grotter (Holmes & Meadows, 2012).



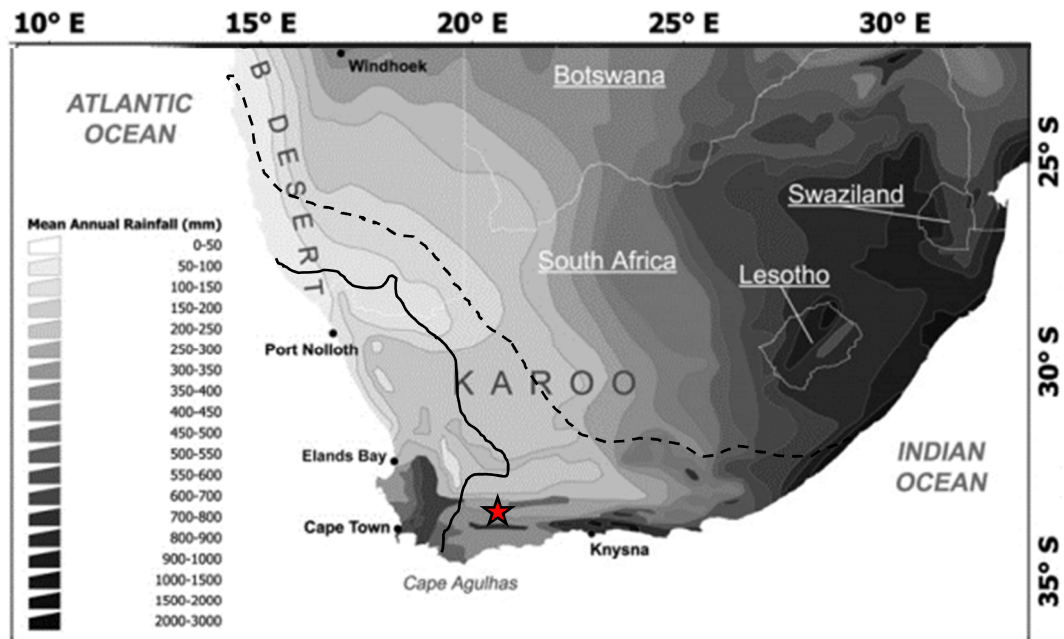
Figur 2.3: Geologisk berggrunnskart over Southern Cape. Bloukrantzgrotta er markert med en rød stjerne, og hvor den dominerende litologien er kalkstein, sandstein og konglomerat tilhørende Bredasdorp-gruppen avsatt i sen-cenozoikum. Kartdata hentet fra Johnson & Wolmarans (2008).

Bloukrantzgrotta er ikke et resultat av grottedannelse i kalkstein, men har oppstått i klippene ved kysten som følge av bølgeaktivitet fra havet. Grotter dannet under slike forhold kalles abrasjonsgrotter. Tilstedeværelsen av speleothemer i Bloukrantzgrotta forklares av det overliggende kalksteinlaget, som tilfører vann overmettet av kalsitt til grotten. Denne prosessen beskrives i kapittel 3.1.

2.1.4 Dagens klima

Sør-Afrikas klima blir av Giannini et al. (2008) beskrevet som et middelhavsklima hvor ekstratropisk atmosfærisk sirkulasjon har stor påvirkningskraft. Figur 2.4 viser store sesongmessige nedbørsvariasjoner over området, som derfor blir delt inn i nedbørsoner: vinternedbørsonen (VNS), helårsnedbørsonen (HNS) og sommer-nedbørsonen (SNS). Southern Cape blir plassert i HNS, som, i motsetning til VNS og SNS, mottar nedbør jevnt gjennom året med et gjennomsnitt på ca. 300 mm/år (Chase & Meadows, 2007). Lokal nedbør vil derimot variere med topografi og havsirkulasjonsmønstre, som for området ved De Hoop naturreservat vil gi gjennomsnittlig nedbør på rundt 380 mm/år (Adigun, 2016).

Data hentet fra Climate-Data.Org (2019) viser liten variasjon i temperatur langs kysten av Southern Cape, hvor gjennomsnittstemperaturen ligger på 19,5 °C. Gjennom den sørlige hemisfæres sommermånedene (november, desember og januar) kan temperaturen komme opp i 27 °C, mens for vintermånedene (juni, juli og august) blir det generelt kaldere og mengden nedbør øker.

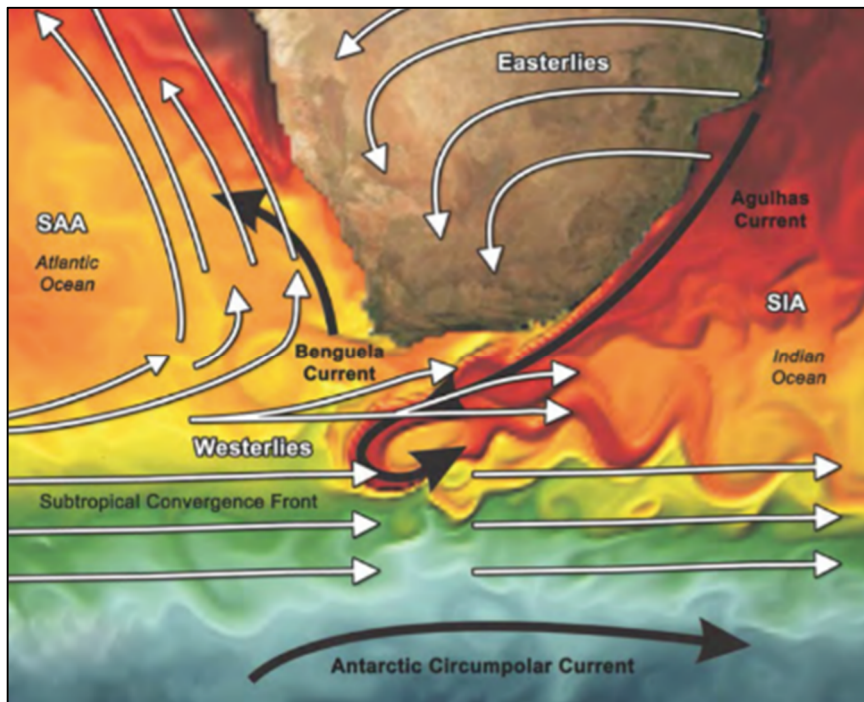


Figur 2.4: Gjennomsnittlig årlig nedbør over Sør-Afrika, og dagens omfang av VNS, HNS og SNS. Heltrukket linje markerer grensen mellom VNS/HNS, stiplet linje markerer grensen mellom HNS/SNS. Rød stjerne markerer omtrentlig plassering av Bloukrantzgrotta. Modifisert fra Chase og Meadows (2007).

Nedbør og temperatur blir hovedsakelig styrt av kombinasjonen lokal nedbørsdynamikk og havstrømmer. Southern Cape ligger ved sammenløpet av Det indiske hav og Atlanterhavet, og påvirkes av Agulhasstrømmen og Benguelastrømmen (Fig. 2.5). Benguelastrømmen skaper oppvelling langs Sør-Afrikas vestkyst, men det er den varme Agulhasstrømmen som i størst grad påvirker Southern Cape (Quick, 2013). Walker (1990) viser at økt havtemperatur i Agulhasstrømmen sammenfaller med sterkere pålandsvind, og varmere og fuktigere luftmasser rundt Southern Cape.

I den sørlige hemisfære ligger østavindene mellom 0° – 30°, og er av Tyson & Preston-Whyte (2000) beskrevet som et regnbærende system. Østavindene bringer

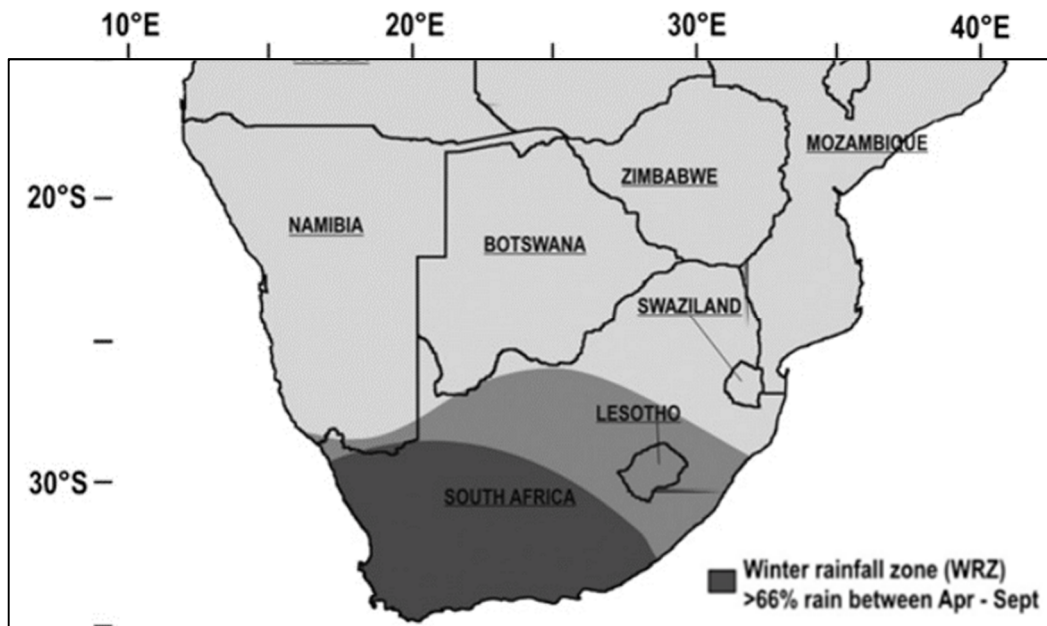
varm, fuktig luft fra Det indiske hav, og er ansvarlig for nedbøren i SNS når de tropiske østavindene er sterkest (Adigun, 2016). I tillegg spiller den Sør-Atlantiske antisyklonen en rolle for tørrere forhold med reduserte nedbørsmengder over Sør-Afrika, da antisykloner skaper en blokkade for de regnbærende østavindenes vei, og dermed reduserer mengden nedbør til SNS og kysten av Southern Cape (Chase et al., 2015).



Figur 2.5: Hovedtrekkene for atmosfærisk sirkulasjon (hvite piler) og oceanografisk sirkulasjon (svarte piler) utenfor kysten av Sør-Afrika. Hentet fra Quick (2013).

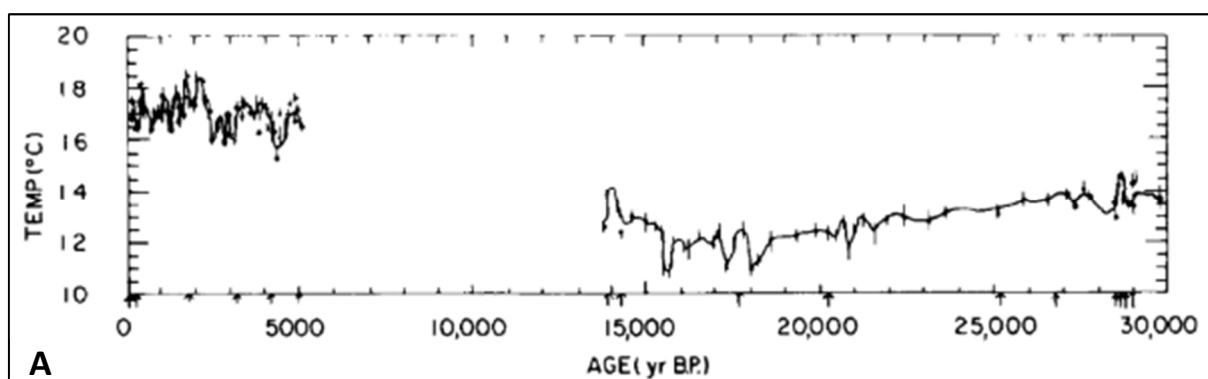
2.1.5 Paleoklima

Sør-Afrikas posisjon mellom tropiske og tempererte systemer gir et klima påvirket av endringer i den intertropiske konvergenssonen (ITKS), vestavinder og plassering og utvikling av oseaniske og kontinentale antisykloner. Endringer i mengde og sesongvariasjoner for nedbør har i løpet av den siste glasielle perioden (weichsel) vært linket til endringer i den relative dominansen av disse systemene. Omfanget av de forskjellige nedbørsonene antas å ha skiftet gjennom kvartær, med en ekspansjon av VNS mellom 32 – 17 ka (Fig. 2.6) hvor vinterstormene ble intensivert og oppsto hyppigere (Chase & Meadows, 2007).



Figur 2.6: Nedbørsoner for Sør-Afrika gjennom siste glacial, hvor De Hoop naturreservat ligger i VNS. Modifisert fra Heine (1981) gjengitt i Chase & Meadows (2007)

En studie gjort av Kristen et al. (2007) viser perioder med økt nedbør mellom 73 – 68 ka, 54 – 50 ka, 37 – 35 ka og 15 – 10 ka, som antagelig reflekterer en endring i havsirkulasjonen og/eller en forskyvning av ITKS mot sør. Chase & Meadows (2007) nevner noen av de få, men representative paleotemperatur-arkivene som eksisterer, hvor blant annet en stalagmitt fra Cangogrotta i Southern Cape, analysert av Talma & Vogel (1990), antyder temperaturer 4 – 7 °C lavere fra 30.000 til 13.800 år BP, med minimumstemperaturer mellom 19.000 og 17.000 år BP (Fig. 2.7).

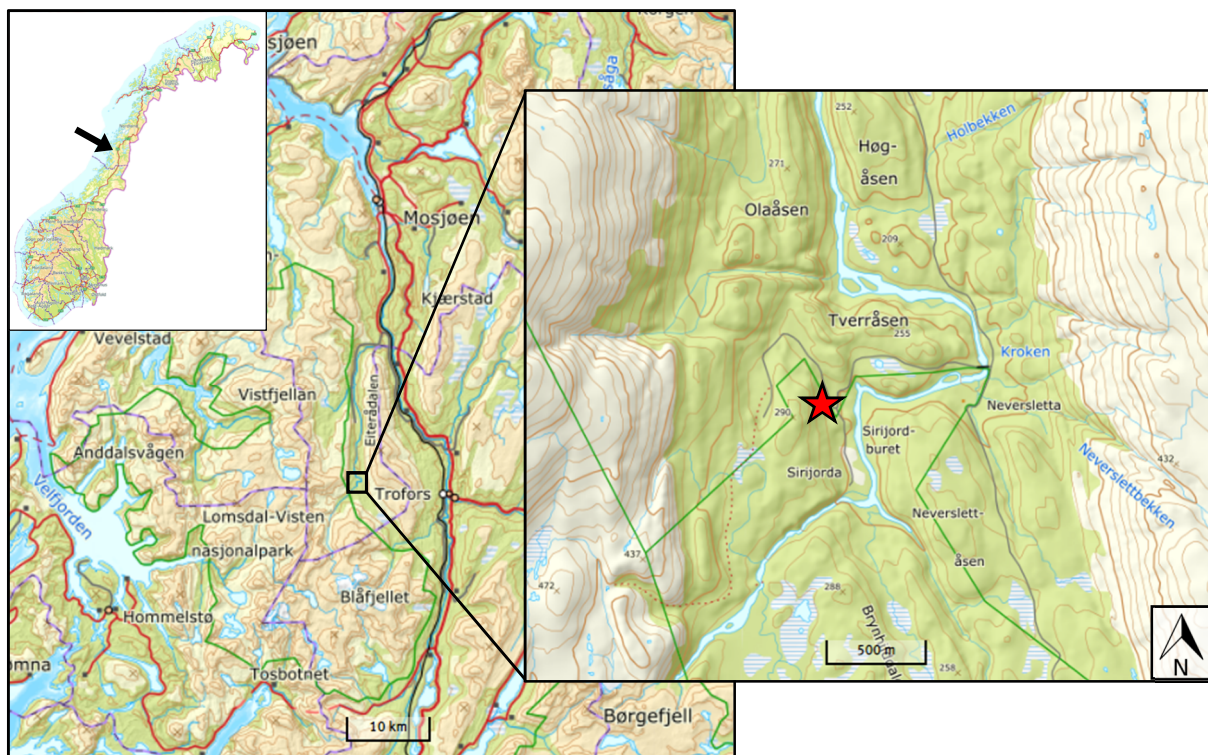


Figur 2.7: Temperaturkurve utledet fra en stalagmitt fra Cangogrotta for de siste 30.000 år BP. Temperatuere er beregnet fra karbonatutfellinger ved hjelp av ^{18}O estimat fra dryppvann i grotten. Heltrukken linje er kalkulert spline-kurve. Modifisert fra Talma & Vogel (1990).

2.2 Nord-Norge

2.2.1 Geografisk beliggenhet

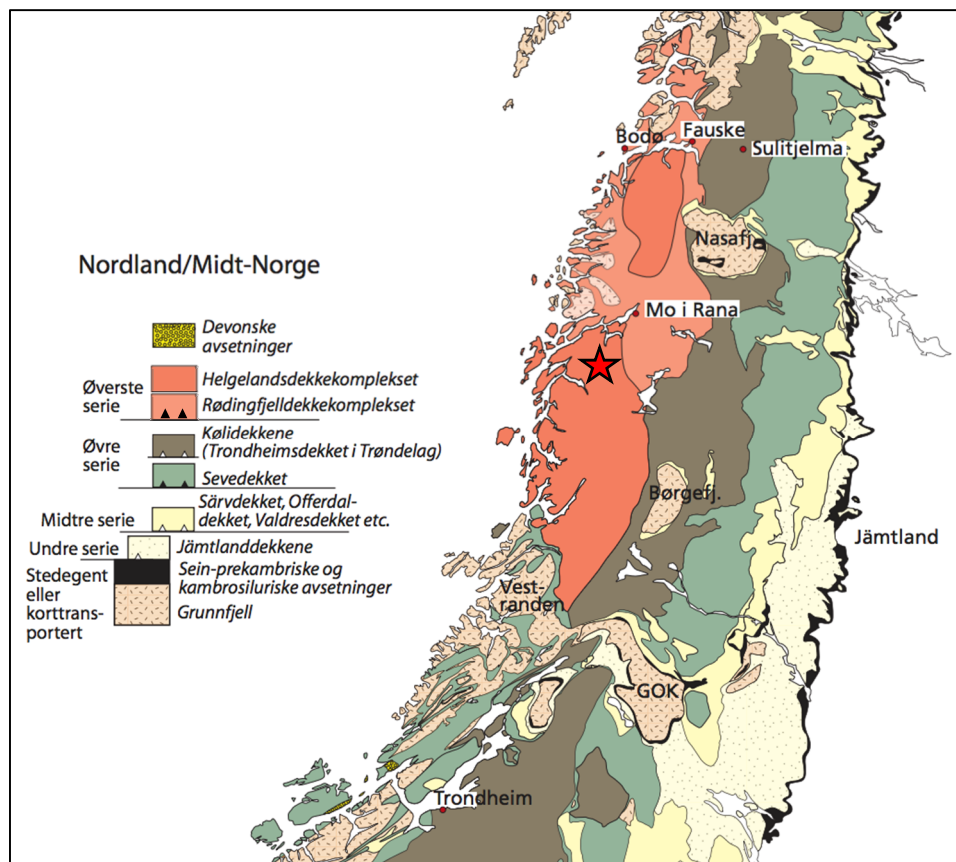
Sirijordgrotta ligger i Eiterådalen, en glasialt utformet dal ca. 32 km sør for Mosjøen i Nordland fylke. Sirijordgrotta ligger omtrent 200 m o.h. i den søre enden av dalen, vest for elven Eiteråga som renner gjennom dalen (Østbye et al., 2008). Den ble først oppdaget i 1978 av Trevor Faulkner, og er av Valen et al. (1997) beskrevet som en stor grotte med et komplekst system av passasjer og sjakter. Grotten har en total lengde på 1400 m og et vertikalt spenn på 90 m. Fra samme studie antyder U-seriedatering fra stalagmitter en minimumsalder på 127 900 år. Prøvematerialet til denne oppgaven ble samlet inn fra en passasje kalt Kvitgangen. Figur 2.8 viser Sirijordgrottas plassering i Eiterådalen.



Figur 2.8: Kartutsnitt over deler av Nordland, hvor den sørlige enden av Eiterådalen er forstørret. Rød stjerne markerer omtrentlig plassering av Sirijordgrotta. Kartdata hentet fra Kartverket (2019).

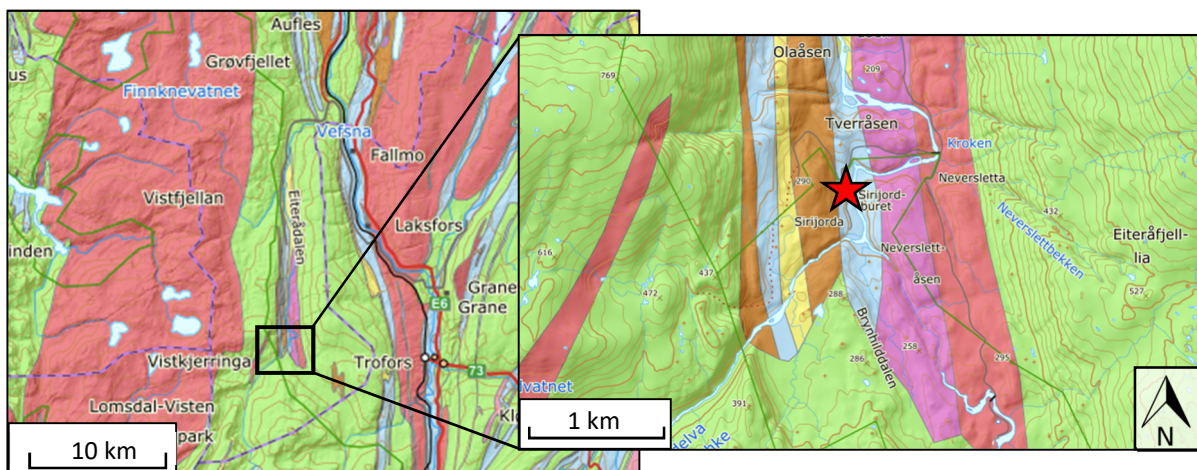
2.2.2 Geologiske forhold

Berggrunnen i området er en del av Helgelandsdekkekomplekset (Fig. 2.9). For omtrent 425 millioner år siden ble den kaledonske fjellkjeden dannet, da kontinentene Laurentia og Baltika kolliderte og lukket Iapetushavet. Under orogonesen gjennomgikk bergartene metamorfose og en serie dekkekomplekser ble dannet, hvor hvert dekkekompleks består av ett eller flere dekker, og ett dekke består av flere bergarter. Helgelandsdekkekomplekset er det øverste dekket i den øverste serien, hvor bergartene har gjennomgått metamorfose av middels grad (amfibolittfacies). Her er store massiver av intrusive bergarter med hovedsakelig kvartsdiorittisk og granittisk sammensetning typisk, men rundt Mosjøen finnes også store kropper av intermediære til basiske intrusiver. Blant metasedimentære bergarter er særlig kalkspatmarmor, glimmerskifer og glimmergneis viktige (Gustavson, 1981). Helgelandsdekkets overskyvning skjedde i silurisk tid (Valen, 1991).



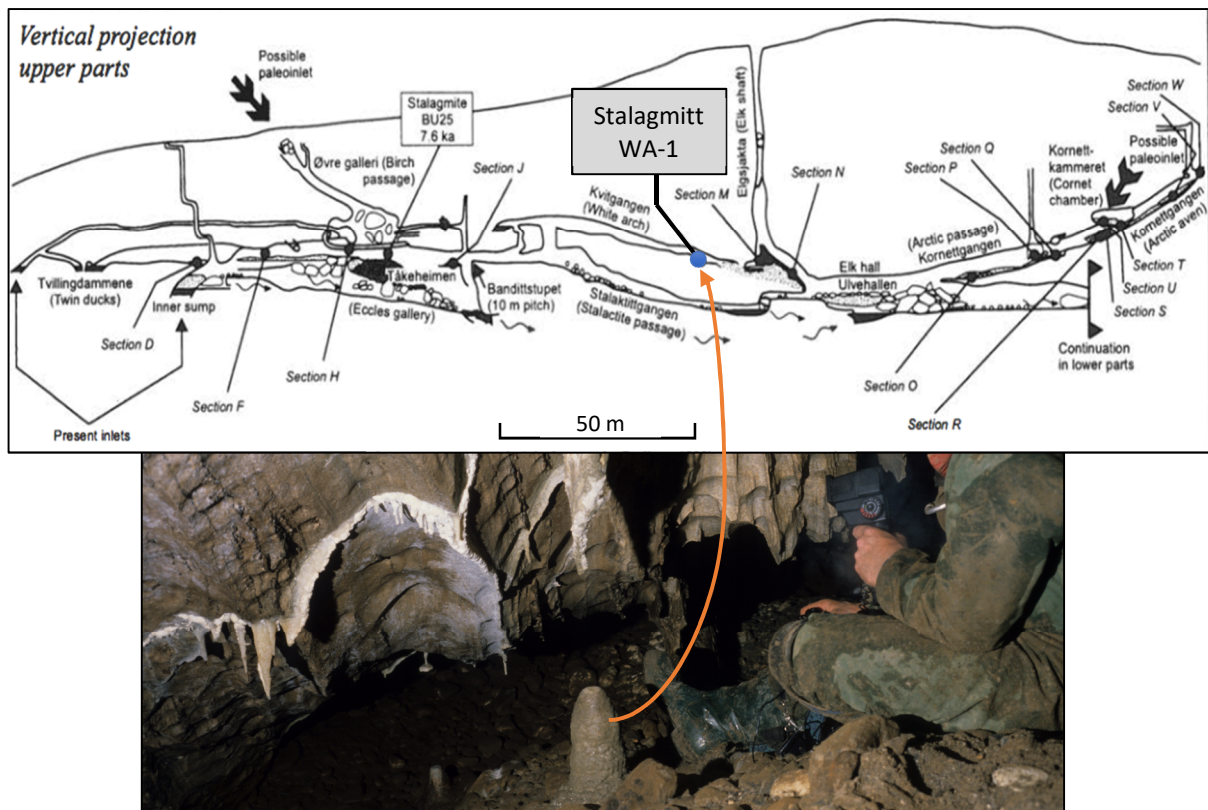
Figur 2.9: Kart som viser dekkeserien i Midt-Norge og Nordland. Rød stjerne markerer omtrentlig plassering av Sirijordgrotta. Modifisert fra Fossen et al. (2006).

Områdene rundt Eiterådalen domineres av glimmerskifer og glimmergneis, men selve dalbunnen har en mer kompleks geologi med smale årer av amfibolitt, kvartsskifer og kvartsitt, granitt og granodioritt, dioritt og kalkspatmarmor som strekker seg nord-syd i dalens lengderetning (Fig. 2.10). Under kartleggingen av Sirijordgrotta utført av Valen (1991) ble det funnet allogene steiner med spor av dolomittmarmor, men opphavet til disse ble ikke funnet i nærheten av grotten. Bergartene er av Gustavson (1981) antatt å ha prekambrisk og kambro-silurisk alder. Slike tynne lag av marmor er karakteristisk for Norge, og kalles stripekarst (se kapittel 3.1.3) (Lauritzen, 2001). Området har blitt sterkt påvirket av istidene i pleistocen, hvor vekten av innlandsisen presset landet ned og erosjon endret topografien. Eiterådalsens vertikale posisjon (N-S orientering) i forhold til innlandsisens bevegelsesretning har ført til forholdsvis slake dalsider (Østbye et al., 2008). Beregninger gjort av Andersen et al. (1981) antyder at området var deglasiert mellom 9700 – 9500 ^{14}C år BP.



Figur 2.10: Geologisk berggrunnskart over områdene rundt Sirijordgrotta, hvor den sørligste delen av Eiterådalen er forstørret. Den omkringliggende berggrunnen består hovedsakelig av glimmergneis og glimmerskifer (grønn), mens geologien i dalbunnen er mer kompleks med smale årer av amfibolitt (brun), kvartsitt og kvartsskifer (gul), granitt og granodioritt (rosa), dioritt (lys lilla) og kalkspatmarmor (lys blå). Rød stjerne markerer omtrentlig plassering av Sirijordgrotta. Kartdata hentet fra NGUs nasjonale berggrunnsdatabase .

Stalagmitten WA-1 ble samlet i 1988 fra en passasje kalt Kvitgangen i Sirijordgrotta, omtrent 50 meter under overflaten. Figur 2.12 viser en kartprofil over Sirijordgrotta, og et bilde av den *in-situ* plasseringen til stalagmitten før den ble samlet.



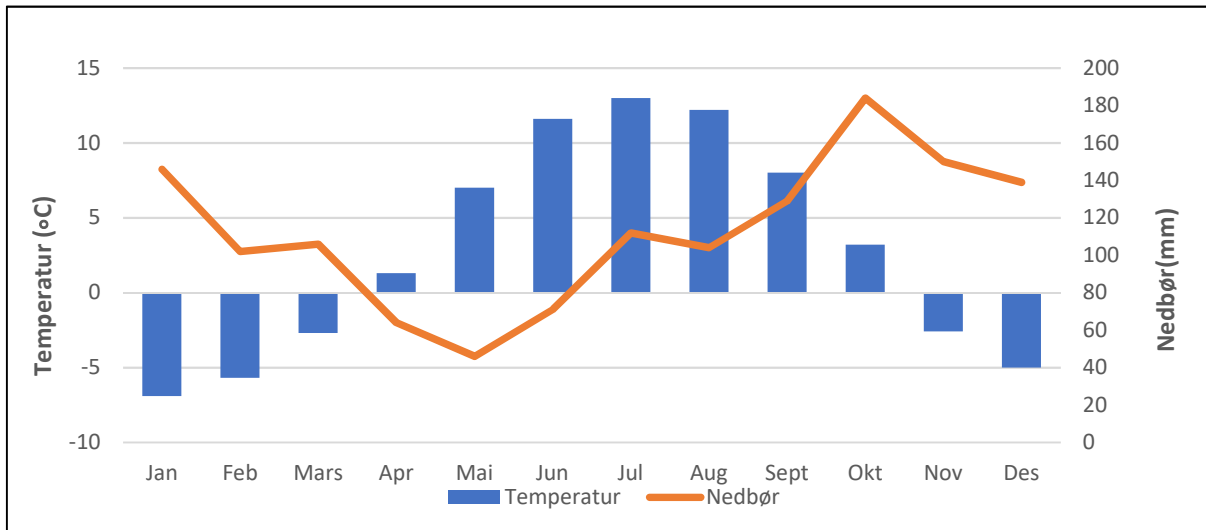
Figur 2.11: Vertikalt kartprofil av øvre del av Sirijordgrotta, hvor stedet for innsamling av stalagmitten er markert med oransje punkt. Bildet viser stalagmitten *in-situ* før den ble samlet inn. Foto: Stein-Erik Lauritzen, 1988. Kart modifisert fra Valen et al. (1997).

2.2.3 Dagens klima

Områdets breddegrad og nærhet til kysten gir kalde vintre og milde somre med store variasjoner i temperatur og nedbør gjennom året, og blir av Øvrevik (2002) betegnet som en kombinasjon av maritimt og subarktisk klima. Dagens klima er sterkt påvirket av havsirkulasjonen, da den nordatlantiske strømmen bringer varmt vann til Norge, som gir et mildere klima enn hva breddegraden skulle tilsi. Den nærmeste offisielle målestasjonen til Eiterådalen er Mosjøen Lufthavn, som ligger 72 moh. og rundt 26 km fra Sirijordgrotta. Alle dataene i dette delkapittelet er hentet fra Meteorologisk Institutt (2019).

Figur 2.12 viser månedlig normaltemperatur og normalnedbør fra Mosjøen Lufthavn beregnet fra normalperioden, som i dag er fra 1961 til 1990. Juli er den varmeste måneden med en normaltemperatur på 13 °C, mens den kaldeste måneden er januar med -6,9 °C som normaltemperatur. Sammenlignet med

middeltemperaturene for perioden 2010 – 2016 kan man se en trend hvor den varmeste måneden er varmere, og den kaldeste måneden er kaldere: juli er varmest med 19,3 °C, mens februar er kaldest med -10,6 °C. Normaltemperaturen for normalperioden er 2,8 °C, mens middeltemperaturen for perioden 2010 – 2016 er 4,1 °C. Dette viser en positiv trend for årsmiddeltemperaturen i området.



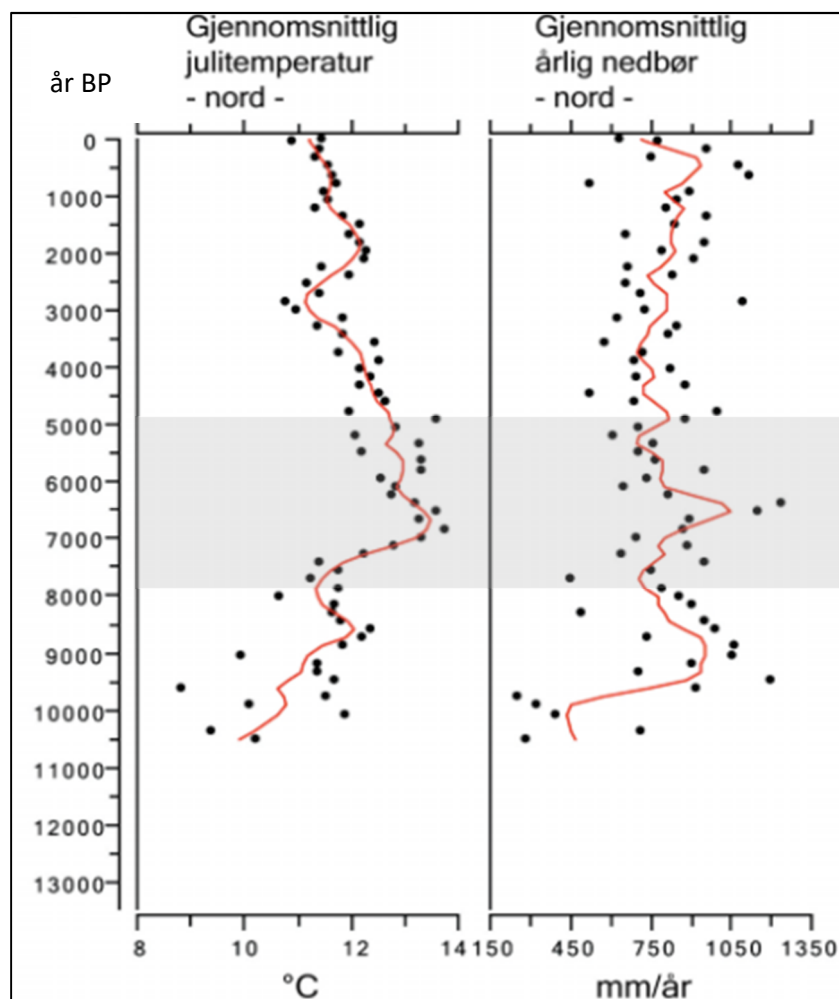
Figur 2.12: Månedsnormaler for temperatur og nedbør basert på normalperioden 1961 - 1990, registrert på målestasjonen Mosjøen Lufthavn. Data er hentet fra Meteorologisk Institutt gjennom eKlima.

I normalperioden var årsnormalen for nedbør 1353 mm, hvor det kom mest nedbør i oktober med en normalnedbør på 184 mm, mens mai var den tørreste måneden med 46 mm som normalnedbør. For perioden 2010 – 2016 er årsmiddelnedbøren 1522,8 mm, en økning på over 300 mm. Den tørreste måneden i denne perioden var mai med en middelnedbør på 59 mm, mens den våteste måneden var desember med middelnedbør på 200 mm. Dette viser at mengden nedbør har økt i både den tørreste og våteste måned.

2.2.4 Paleoklima

I løpet av kvartær har det vært over 40 glasielle perioder, som har bidratt til store klimavariasjoner i Norge. Det relativt varme klimaet forårsaket av den nordatlantiske strømmen har vært karakteristisk for nord-vest Europa og Norge gjennom de siste 11 500 årene (holosen). Det er imidlertid tegn på at klimaet i holosen varierte betydelig, men med en mye mindre amplitude i forhold til de ekstreme svingningene i de glasielle periodene.

En stor temperaturøkning fra yngre dryas til preboreal tid ga varme og fuktige forhold i Nord-Norge, og maksimum sommertemperaturer rundt 9 000 kal. år BP ble estimert fra pollen og makrofossiler i Lyngen-området, med en årlig temperaturøkning på 0,01 °C (Hald et al., 2007). En studie gjort av Seppä et al. (2009) viser at den varme og fuktige perioden atlantikum (også kalt det holocene klimaoptikum) varte fra ca. 8000 – 4800 år BP i Nord-Europa, mens de kaldeste periodene gjennom holosen er 8,2 ka hendelsen og «Den lille istiden» fra 500 – 100 år BP. Studiet viste også temperaturvariasjoner med kaldere anomalier 3800 – 3000 år BP, med en varmeperiode rundt 2000 år BP. Figur 2.13 gjenspeiler resultatene fra studiene nevnt over, som viser gjennomsnittlig julitemperatur og årlig nedbør for Nord-Norge de siste 10 500 år. Man kan se korrelasjon mellom temperatur og nedbør fra ca. 10 000 – 4 000 og 1 200 – 0 år BP, men i perioden ca. 4 000 – 1 200 år BP har temperatur og nedbør ikke lik trend.



Figur 2.13: Variasjoner i gjennomsnittlig årsnedbøren og julitemperatur i Nord-Norge de siste 10 500 år BP, basert på vegetasjonshistoriske undersøkelser. Grått område markerer den varme atlantikum-perioden. Modifisert fra Nesje et al. (2009)

3 Teoretisk bakgrunn

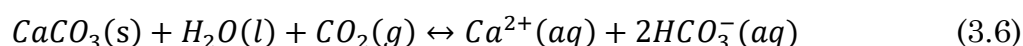
En kort introduksjon om grottedannelse i karbonatbergarter og grottenes innhold blir gitt i dette kapittelet. I tillegg blir speleothemer benyttet som paleoklima-indikatorer gått gjennom, og hvilke proxy som kan brukes til å rekonstruere paleoklima.

3.1 Speleogenese i karbonatbergarter

Speleogenese (dannelse av grotter) involverer komplekse interaksjoner mellom geologi, kjemi og mekanikken til underjordisk vannstrømning. Grotter dannet i karbonatbergarter omtales som karstgrotter. Begrepet karst blir av Ford & Williams (2007) brukt for et spesielt type landskap dannet fra lettoppløselig berggrunn som marmor, kalkstein og gips, og består av grotter og store vannsystem under overflaten. Flertallet av overflateformer i dette landskapet er et resultat av drenering i bergartsmassen, innsynkning eller kollaps trigget av en underliggende grotteutvikling (Palmer, 1991).

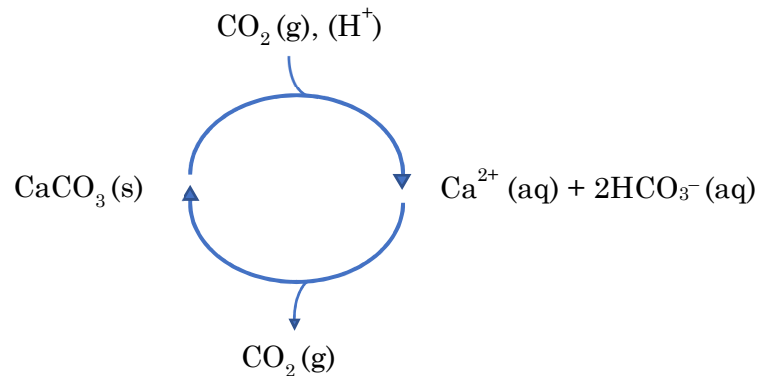
3.1.1 Oppløsningskjemi

De fleste store grotter er dannet i kalkstein, som hovedsakelig består av mineralet kalsitt (CaCO_3). Kalsitt reagerer med vann og karbondioksid (CO_2), hvor det spaltes av bikarbonat (HCO_3^-) og kalsium (Ca^{2+}) fra kalsittoverflaten. Denne reaksjonen er den drivende kraften for dannelse av karstgrotter og speleothemer, og kan summeres til totalreaksjonen;



Totalreaksjonen betegnes av Lauritzen (2017a) som trefasesystemet $\text{CaCO}_3(\text{s})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{CO}_2(\text{g})$. For karstifisering er trefasesystemet fundamentalt, og kan oppfattes som en syklus (Fig. 3.1) da prosessen er avhengig av CO_2 -tilførselen

som kilde til H^+ -ioner, noe surt meteorisk vann kan bidra med. Ved tilførsel av CO_2 blir kalsitt løst opp, men hvis CO_2 drives ut av systemet vil kalsitt felles ut (Lauritzen, 2017a).

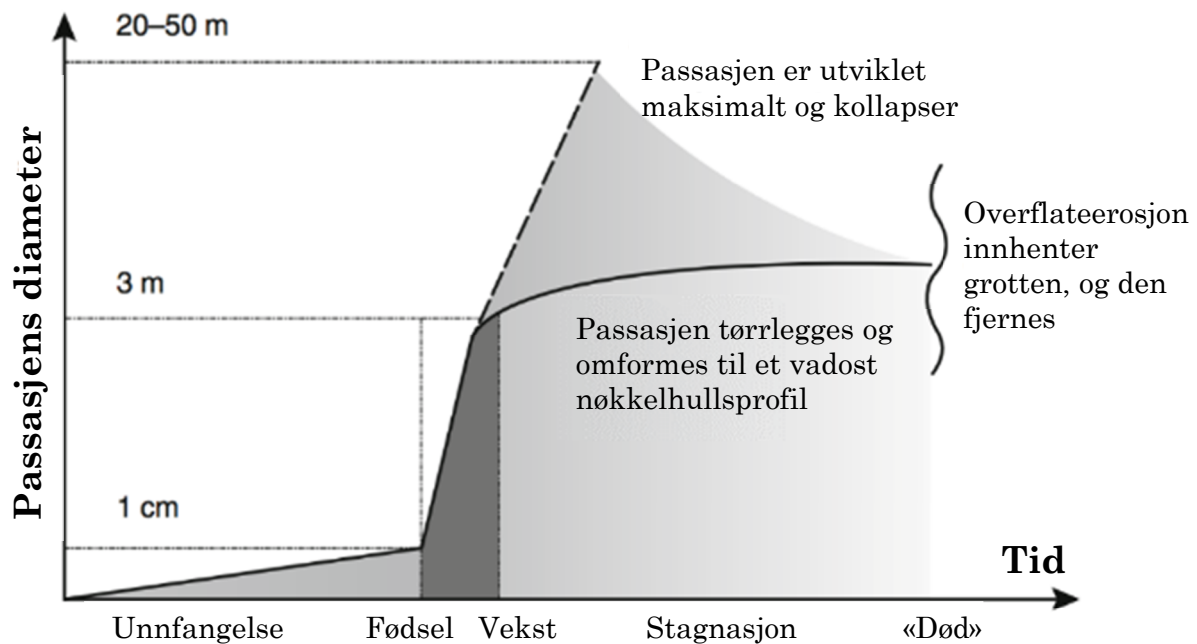


Figur 3.1: Oppløsning og utfelling av kalsitt ($CaCO_3$) kan sees på som en syklus hvor drivkraften er CO_2 som enten tilsettes eller fjernes fra systemet. Basert på Lauritzen (2017a).

3.1.2 Oppløsningskinetikk

Mengden oppløst CO_2 er en viktig faktor for oppløsningshastigheten av kalsitt, i tillegg til hvor raskt oppløst materiale transporteres bort fra kalsittoverflaten, som kontrolleres av diffusjon og turbulens (Palmer, 2007). Det aggressive vannet som strømmer fra jordsmonnet og ned i bergartens sprekker og porer vil begynne å løse opp kalksteinen straks det får kontakt, men oppløsningshastigheten avtar etterhvert som vannet går mot likevekt, og vil stanse når vannet er mettet.

Distansen vannet kan trenge inn i en kalksteinsprekk før det blir mettet blir av Lauritzen (2017a) kalt for den *effektive penetrasjonsdistansen*, og har stor betydning for utviklingen av en grotte, da det avhenger av en forbindelse mellom et nedløp og et utløp. Sprekkesystemet oppnår et *kjemisk gjennombrudd* når den effektive penetrasjonsdistansen er lengre enn vannveien og vannstrømmen går over fra laminær til turbulent. Sprekkesystemet utvider seg da videre med maksimal hastighet hvor aggressivt vann arbeider gjennom hele dets lengde (Fig. 3.2) (Lauritzen, 2018).



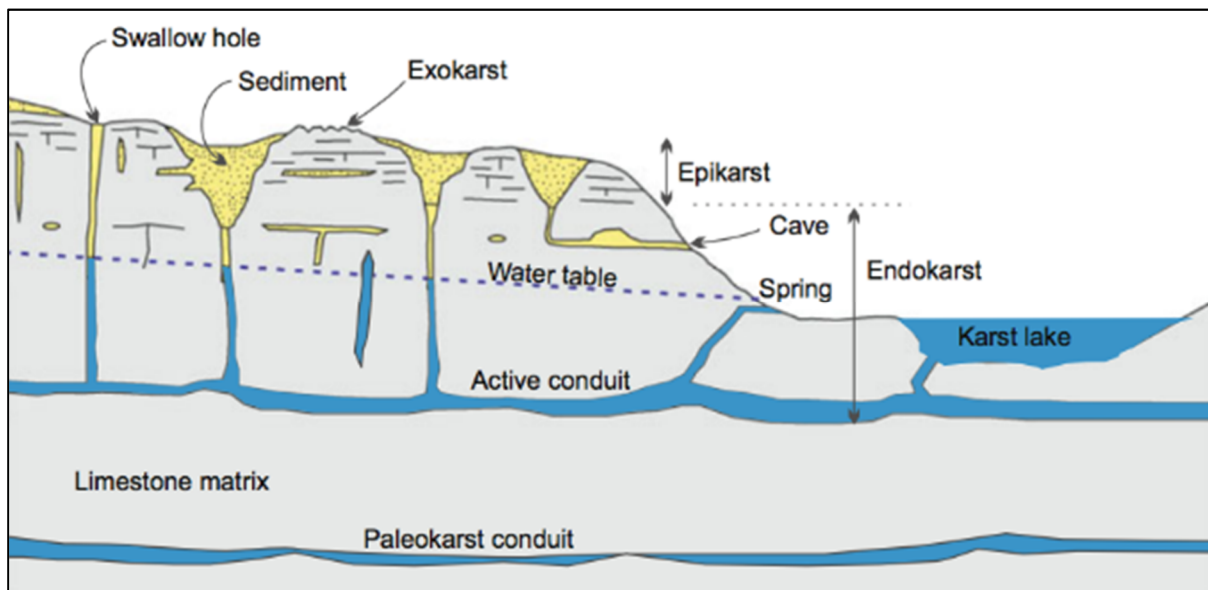
Figur 3.2: Illustrasjon av "livsløpet" til en grotte; fra "unnfangelsen" hvor en sprekk starter å utvides til den er stor nok til å romme et menneske, og videreutvikles frem til passasjen enten tørregges eller raser sammen. Utviklingen fra "unnfangelse" til "fødsel" kan ta opp til 10^4 - 10^5 år. Modifisert fra Lauritzen (2018)

3.1.3 Eksokarst, endokarst og epikarst

Et karstsystem har to overflater: en indre (endokarst) og en ytre (eksokarst) (Fig. 3.3). Den ytre overflaten er i kontakt med biosfæren, atmosfæren og overflatevann, mens den indre overflaten er i kontakt med luft, vann og sedimenter inne i bergmassen (Lauritzen, 2017c). Eksokarstsonen består av karstformer på landoverflaten som enten er direkte eller indirekte relatert til korrosjon. I endokarstsonen foregår oppløsningsprosessene på alle overflater, men med ulik intensitet. Dette fører til dannelsen av et relieff som følge av differensiell korrosjon (Lauritzen, 2017c).

Berggrunnen under eksokarstsonen er sterkt korrodert og oppsprukken ned til ca. 10 meter, hvor de fleste sprekkene deretter blir trange og kiler ut (Lauritzen, 2017c). Dette blir kalt den subkutane sonen, eller epikarstsonen hvis den også inkluderer den ytre overflaten, og utgjør grensen mellom endo- og eksokarst (Fig. 3.3). Den høye sprekketettheten gjør det mulig å lagre store mengder vann, hvor drenering til den underliggende endokarstsonen skjer vekselvis via foretrukne

baner (Ford & Williams, 2007). Grensen mellom epikarst- og endokarstsonen er som oftest markert med en nedgående minking i porøsitet (Maliva, 2016).



Figur 3.3: Tverrsnitt av et grottesystem, som inkluderer eksokarstsonen med karstformer på overflaten, epikarstsonen som inkluderer sterkt oppsprukken berggrunn, og endokarstsonen som inkluderer både den nedre vadose og den freatiske sone. Fra Maliva (2016).

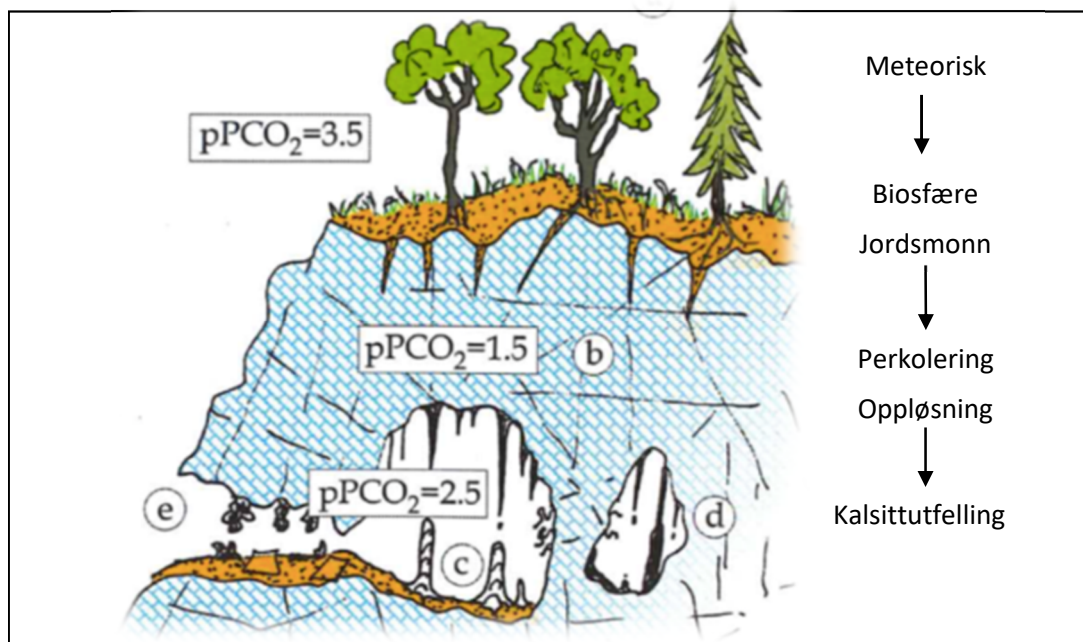
3.2 Speleothemer

Speleothemer er en fellesbetegnelse på alle krystalline avsetningsformer som er dannet inni en grotte. De kan ikke klassifiseres som grottemineraler (mineraler dannet inni en grotte, etter at grotten var dannet) selv om de er dannet av dem, men er derimot en ytre form av grottemineraler (Hill & Forti, 1997, Lauritzen, 2017b). Speleothemer forekommer i størst variasjon i karstgrotter, men kan også forekomme i andre grottetyper. De dannes i miljø med ulik temperatur, vanninnhold og kjemi, hvor spesielt flythastighet og vanninnhold ansees som viktig, også for klassifikasjon av morfotyper (Lauritzen, 2017b).

3.2.1 Dannelse

Dersom CO_2 blir fjernet fra trefasesystemet (Fig. 3.1) vil ikke vannet klare å holde Ca^{2+} og CO_3^{2-} i løsning, som fører til at reaksjonen i ligningene 3.3, 3.4 og 3.5 vil gå mot venstre og CaCO_3 felles ut. Dette oppstår blant annet ved endring i pH (tilkomst av base) og endring av trykk (avgassing), hvor sistnevnte er ifølge

Lauritzen (2017b) den vanligste situasjonen for dannelse av speleothemer i kalkstein. Meteorisk vann siger ned i jordsmonnet og tar opp CO_2 , som videre perkolerer gjennom sprekkesystemer i epikarstsonen hvor kalkstein løses opp til nær likevekt og fraktes bort. Ventilasjonen i en grotte sørger for at $p\text{CO}_2$ (grotte) \ll $p\text{CO}_2$ (jord), som fører til avgassing av CO_2 og overmetning i sigevannet når det når grotterommet, og utfelling av CaCO_3 . Dannelsesprosessen ved avgassing er illustrert i Figur 3.4.



Figur 3.4: Konseptuell modell for avsetningen av kalsittspeleothemer som følge av endring i $p\text{CO}_2$. **a)** det atmosfæriske CO_2 -innhold er på rundt 350 – 400 ppm, mens **b)** i jordsmonnet er innholdet mye høyere på grunn av respirasjon. Grotten **c)** har derimot lavere $p\text{CO}_2$ grunnet utlufting, som fører til avgassing og dannelse av speleothemer. Lukkede grotterom **d)** påvirkes ikke av utlufting i like stor grad, som gir høyere $p\text{CO}_2$ og langsommere speleothemvekst. Inngangen **e)** har mye ventilasjon og fordamping som gir speleothemene en porøs tekstur og ujevn vekst. Kolonnen til høyre viser komponentene som overfører (og modulerer) klimasignal fra meteorisk vann faller på bakken til dannelse av speleothemer. Modifisert fra Lauritzen (2017b).

Speleothemer kan også dannes ved fordamping i grottens inngangsparti eller i passasjer med trekk. De aller fleste speleothemene er dannet vadost (i luftfylte passasjer) (Lauritzen, 2017b). Differansen mellom $p\text{CO}_2$ (grotte) og $p\text{CO}_2$ (jord) er hovedfaktoren som kontrollerer mengden Ca^{2+} som fjernes fra vannet, og da også utfellingsraten for CaCO_3 . For speleothemvekst kreves det tilgang av vann overmettet på CaCO_3 , og luftsirkulasjonen som fører bort karbondioksid. Vekstraten i fuktige, varme regioner kan ha en størrelsesorden på mm/år, men for kaldere regioner er den som oftest under 100 $\mu\text{m}/\text{år}$ (Ford & Williams, 2007).

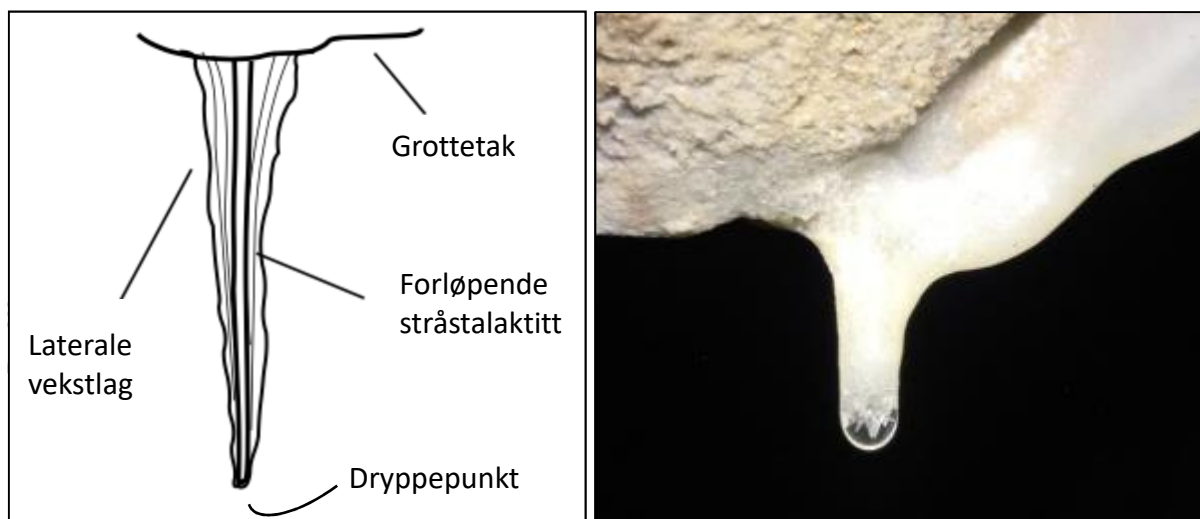
3.2.2 Speleothemyper

En speleothemype blir av Hill & Forti (1997) definert som en kategori eller gruppe av speleothemer som har en felles dannelse forskjellig fra andre speleothemyper, og deler en eller flere morfologiske kjennetegn. Det finnes utallige typer og subtyper av speleothemer, hvor to av de vanligste beskrives videre.

Stalaktitter

Stalaktitter dannes i grottetak hvor vann renner gjennom sprekkeåpninger og former en dråpe. I kontakt med grottens atmosfære vil avgassing skape overmetning og utfelling av kalsitt fra dråpen. Initialt dannes en rørformet stalaktitt, hvor kalsitt felles ut rundt dråpen før den faller ned. Etterhvert som nye dråper kommer til og feller ut kalsitt, vil stalaktitten vokse og danne en stråstalaktitt med et tynt, hult rør med diameter omtrent lik dråpen som renner gjennom senterkanalen (Fig. 3.5) (Lauritzen, 2003). Kalsitt kan også felles ut gjennom stråstalaktittens vegger, som kan føre til delvis eller fullstendig blokkering av senterkanalen. Vannet blir da tvunget til å bevege seg som en film på utsiden av stråstalaktitten, hvor utfelling av kalsitt vil foregå (Hill & Forti, 1997, Ford & Williams, 2007). Dette fører til utviklingen av en istapp-formet stalaktitt med laterale vekstbånd (Fig. 3.5).

Dersom stalaktittveksten foregår på et skrående tak, vil vanddråpen bevege seg langsmed overflaten og kalsitt vil felles ut som stripe med omtrent lik bredde som vanddråpen (Lauritzen, 2017b, Ford & Williams, 2007). Videre krystallvekst foregår vinkelrett på nedre kant av stripen, som med tiden danner en tynn krystallplate voksende ned fra taket. Dersom vannsporet langs taket har et svingete forløp vil stalaktitten få dannet tilsvarende svinger, og kan minne om en gardin. Slike stalaktitter har dermed fått navnet slørstalaktitt (Fig. 3.6).



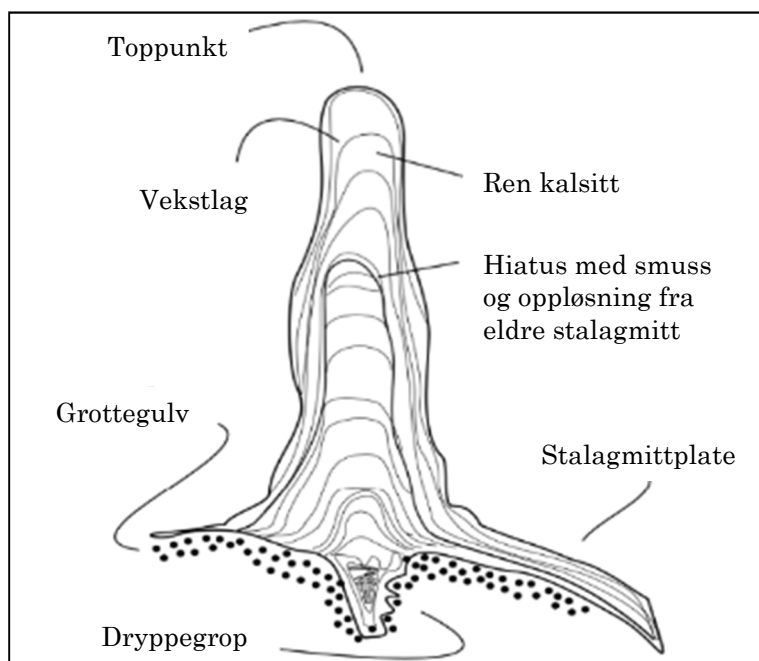
Figur 3.5: (Venstre) Den interne strukturen av en stalaktitt. Inkluderer de laterale vekstlagene og forløpende stråstalaktitt. Modifisert fra Lauritzen (2003).

Figur 3.6: (Høyre) Vanndråpe på tuppen av en stråstalaktitt, dannet på enden av en slørstalaktitt i grotten Tukthuset i Rana kommune. Krystalliseringen i dråpen på tuppen av stråstalaktitten er tydelig. Foto: Helen Aase Rokkan, 2017

Stalagmitter

Stalagmitter er kalkavsetninger som vokser opp fra gulvet i grotten, og dannes av dryppende vann fra en overhengende stalaktitt eller fra grottetaket. Det dannes først en dryppegrøp i underlaget dersom det består av ukonsoliderte sedimenter. Denne vil etter hvert fylles med krystaller og få en konveks kul av materiale, som siden vil danne en stalagmitt. Dersom underlaget er fast vil en stalagmitt begynne å vokse direkte (Lauritzen, 2017b).

Stalagmittens form og størrelse bestemmes av flere faktorer; måten dråpen treffer underlaget, drypperaten, distanse på fallet, fordamping og mengde bikarbonat i løsningen (Hill & Forti, 1997). Ved høy drypperate vil vannet fremdeles være mettet når det renner ned langs flankene, som tillater kalsittutfelling også her. Ved lav nok drypperate vil som regel all overmetning være felt ut på toppen før vannet renner ned langs flankene, som fører til utelukkende vertikal vekst (Palmer, 2007). Kort fortalt; stalagmittens diameter holdes konstant ved konstante vekstbetingelser, og vil endres ved endring i vekstbetingelsene (Allison, 1923).



Figur 3.7: Oppbygningen av en stalagmitt og stalagmittplate, hvor den interne strukturen med vekstlag og mulig hiatus vises. Modifisert fra Lauritzen (2003).

Stalagmittplater dannes hvor vann strømmer uniformt over en skrående eller horisontal flate, hvor CO_2 fjernes fra vannet og karbonatmineral felles ut (Hill & Forti, 1997, Lauritzen, 2017b). Stalagmittplater kan dannes over store arealer og har en lagdeling omtrent parallell til overflaten den vokser på. Vann rennende ned skrånende grottevegger kan danne stalagmittplater som ligner frosne fossefall (Hill & Forti, 1997, Lauritzen, 2017b, Ford & Williams, 2007).

3.2.3 Sporelementer i speleothemer

Hovedkilden for sporelementer (elementer med mengde $< 0,1\%$) i speleothemer er via vadost vann som transporteres inn i en grotte som dryppvann for speleothemer. Under vekst av kalsittkrystaller kan sporelementene fra vannet bli inkorporert som fast stoff, enten ved overflateadsorpsjon eller ved aksept i krystallgitteret. En annen kilde for sporelementer er luftstrømmer gjennom grotten, hvor luftbårne støvpartikler avsettes på kalsittoverflaten og kan inkorporeres i kalsittstrukturen. Uløselig og organisk materiale avsettes som oftest på krystallgrenser (James, 1997, Lauritzen, 2003).

Prosesser i jordsmonnet og epikarstsonen bestemmer vannkjemien som hører til karst, men større oppløsningsmengder er forventet i varmere klima, utenom hvor jordfuktigheten er lav (Fairchild & Baker, 2012). Sporelementenes avtrykk i speleothemer er derimot variabel og kompleks, da det kan variere *mellom* prøver, innenfor *samme* prøve og over tid på samme lokalitet (Ford & Williams, 2007).

3.3 Speleothemer som paleoklima-indikatorer

Speleothemer er etablert som viktige paleoklimatiske arkiv, da de inneholder flere forskjellige og passende proxy for studier av paleoklima. Både oksygenisotoper, karbonisotoper og sporelementer benyttes som proxy, selv om sistnevnte er benyttet i mye mindre omfang. Variasjonen til proxyer over tid blir brukt til å tolke endringer i miljø eller klima.

3.3.1 Stabilisotoper

Oksygenisotoper

Oksygenisotoper er den vanligste og mest brukte proxyen for studier av paleoklima i stalagmitter, men det er dog ikke enkelt å tolke dataene. Oksygenisotop-signalet er bestemt av den isotopiske sammensetningen av regnvannet som tilføres speleothemen (Dreybrodt & Scholz, 2011). $\delta^{18}\text{O}$ i regional nedbør kontrolleres av flere faktorer, som fuktighetens opprinnelsessted, atmosfærisk transport og miksing, atmosfærisk temperatur og grottetemperatur, havtemperatur, prosesser i epikarstsonen, samt regional og lokal fordamping (Liu et al., 2013, Mcdermott et al., 2006). Også isvolum påvirker $\delta^{18}\text{O}$ i stalagmitter, da effekten representerer endringer i den isotopiske sammensetningen i havet under glasialer og interglasialer (Lauritzen & Lundberg, 1999).

Den relative effekten av de overnevnte faktorene avhenger av størrelsesordenen til klimaendringene. Isvolumeffekten utgjør relativt store endringer og kan være den dominante påvirkeren under glasiale/interglasiale sykluser. Ved

klimaendringer med mindre størrelsesorden kan grottetemperatur og "rainout" (nedbør "tapper" fuktig luft for den lette ^{16}O -isotopen, som øker $\delta^{18}\text{O}$ til det når nedbørsfeltet) være den dominante faktoren (Lauritzen & Lundberg, 1999). Det er vanskelig å avgjøre hvilke faktorer som inngår, og hver situasjon må vurderes individuelt.

Karbonisotoper

Sammensetningen av karbonisotoper skapes av miljøfaktorer, som intensiteten og typen vegetasjon over grotten, som igjen bestemmer mengden CO_2 i jordsmonnet (Dreybrodt & Scholz, 2011). Produkter av planters fotosyntese og respirasjon er isotopisk lettere enn atmosfærisk CO_2 , og en liten del av jordens CO_2 inkorporeres i kalsitt. Dersom klimatiske endringer påvirker plantenes biologiske prosesser, kan isotopsammensetningen til karbon i speleothemer reflektere klimaendringer (Lauritzen & Lundberg, 1999).

De observerte variasjonene i $\delta^{13}\text{C}$ i speleothemer varierer med flere forskjellige komplekse prosesser, som fører til vanskeligheter med å tolke dem. En prosess som kan påvirke $\delta^{13}\text{C}$ er forholdet mellom fotosyntese av C3 (planter relatert til fuktige områder) og C4 (planter relatert til tørrere områder) plantesystem. I tørre områder er endringer i $\delta^{13}\text{C}$ tolket som respons på endringer i vegetasjonstype drevet av klima. Høyere $\delta^{13}\text{C}$ -verdier kan tolkes som større mengder "tung" karbon dannet ved fotosyntese av C4 plantesystem, og kan dermed indikere en tid med tørrere klima (Mcdermott et al., 2006, Lauritzen, 2003). Andre prosesser som kan påvirke $\delta^{13}\text{C}$ er biologisk aktivitet, bergartens karbonmengde, nedbør og drypperate i grotten. En mer spesifikk tolkning av $\delta^{13}\text{C}$ gjennomføres dersom enkelte prosesser eller miljø kan utelukkes eller antas som irrelevant (Lauritzen & Lundberg, 1999)

3.3.2 Sporelementer

Endring i speleothemers kjemiske sammensetning over tid er den viktigste årsaken til deres bruk som proxy i paleoklima-analyser. Variasjoner i sporelementkonsentrasjoner gir et detaljert klimaarkiv som bør korrelere med

variasjoner i temperatur og nedbør på landoverflaten (White, 2004). Den viktigste klimatiske kontrollen for sporelementer i speleothemer er tilgjengeligheten på vann, altså mengden effektiv nedbør (mengden vann som gjenstår i jordsmonnet etter fordamping og avrenning) hvor tørrere perioder i et område fører til en økning av Me^{2+}/Ca -forholdet² (Verheyden, 2004). Det er ofte tilfelle at dryppvann som "mater" speleothemer ved kalsittutfelling, allerede har felt ut noe kalsitt som følge av avgassing på veien ned til speleothemen. Denne prosessen kalles "tidlig kalsittutfelling", og forkortes PCP (fra engelsk: prior calcite precipitation). Magnesium (Mg) og strontium (Sr) er blant de viktigste sporelementene i paleoklimatisk sammenheng da de danner divalente ioner i løsning som kan substituere Ca i krystallgitteret ved PCP.

Sporelementvariasjoner i stalagmitter er ofte tolket som indikatorer for endring i paleonedbør og hydrologiske forhold. Sporelementforhold, som Mg/Ca og Sr/Ca, er mye brukt i studier av paleoklima, hvor spesielt Sr/Ca-forholdet har vært foreslått og brukt som en proxy i paleoklimatologiske studier av speleothemer (Scroxton et al., 2018, Cruz et al., 2007, Fairchild et al., 2000, Verheyden, 2004, Lauritzen, 2003, Allison, 1923, Goede et al., 1998), da PCP som oftest forekommer ved lite tilførsel av nedbør, som kan føre til sterk anrikning av Mg og Sr. I tillegg kan sporelementer i kalsitt forekomme som sporelementer absorbert på overflaten av voksende krystaller, være konsentrert i væske-inneslutninger, som en del av organisk materiale inkorporert i krystallen eller partikulært materiale inkludert i mellomrommene mellom voksende krystaller (Goede & Vogel, 1991, Fairchild & Treble, 2009). Distribusjonen av elementene kan variere i større og mindre grad med nedbør, temperatur, krystallmorfologi og andre aspekter av løsningens sammensetning (Fairchild & Treble, 2009).

² Forholdet mellom et positivt divalent ion (f.eks. Be, Mg, Sr eller Ba) og Ca.

3.3.3 Uranserie-kronologi

U-Th datering har lenge vært grunnlaget for kronologi, som er fundamentet for studier av paleoklima- og miljøstudier ved hjelp av speleothemer. Via grunnvannet blir uran fraktet til speleothemen hvor det blir felt ut og inkorporert i et lukket system. Uran vil deretter radioaktivt brytes ned til flere datterisotoper, blant annet thorium (Fig. 3.1). Det antas at ingen Th er til stede i grunnvannet grunnet dets lave løselighet, og derav ingen primær Th i speleothemen (Fairchild & Baker, 2012). Rekkevidden for U-serie datering avhenger av hvilke nuklider som anvendes, men for $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ vil den nedre grensen være mindre enn 100 år og den øvre opp til 500 ka (Lowe & Walker, 2015). Økt presisjon til U-serie datering de seinere år er ifølge Fairchild & Baker (2012) grunnet fokuset på «detrital» Th transportert i grunnvannet med blant annet organisk materiale og fine sedimenter, som potensielt kan gi svært overestimerte aldre. Hovedkilden til usikkerheten er, ifølge dem, spekteret av verdiene av radiogen «detrital» Th til stabil Th ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$), som varierer med vertsbjergart og jordkarakteristikk.

4 Prøvemateriale og metoder

Dette kapitlet gir en beskrivelse av prøvematerialet og metodene som er brukt på laboratoriene. Noe teori bak metodene samt et detaljert eksempel på utførelse av den ene metoden er også inkludert. Dette for å gi en bedre forståelse for arbeidet som er utført, og øke muligheten for gjentakelse av metodene med et likt resultat som i denne oppgaven.

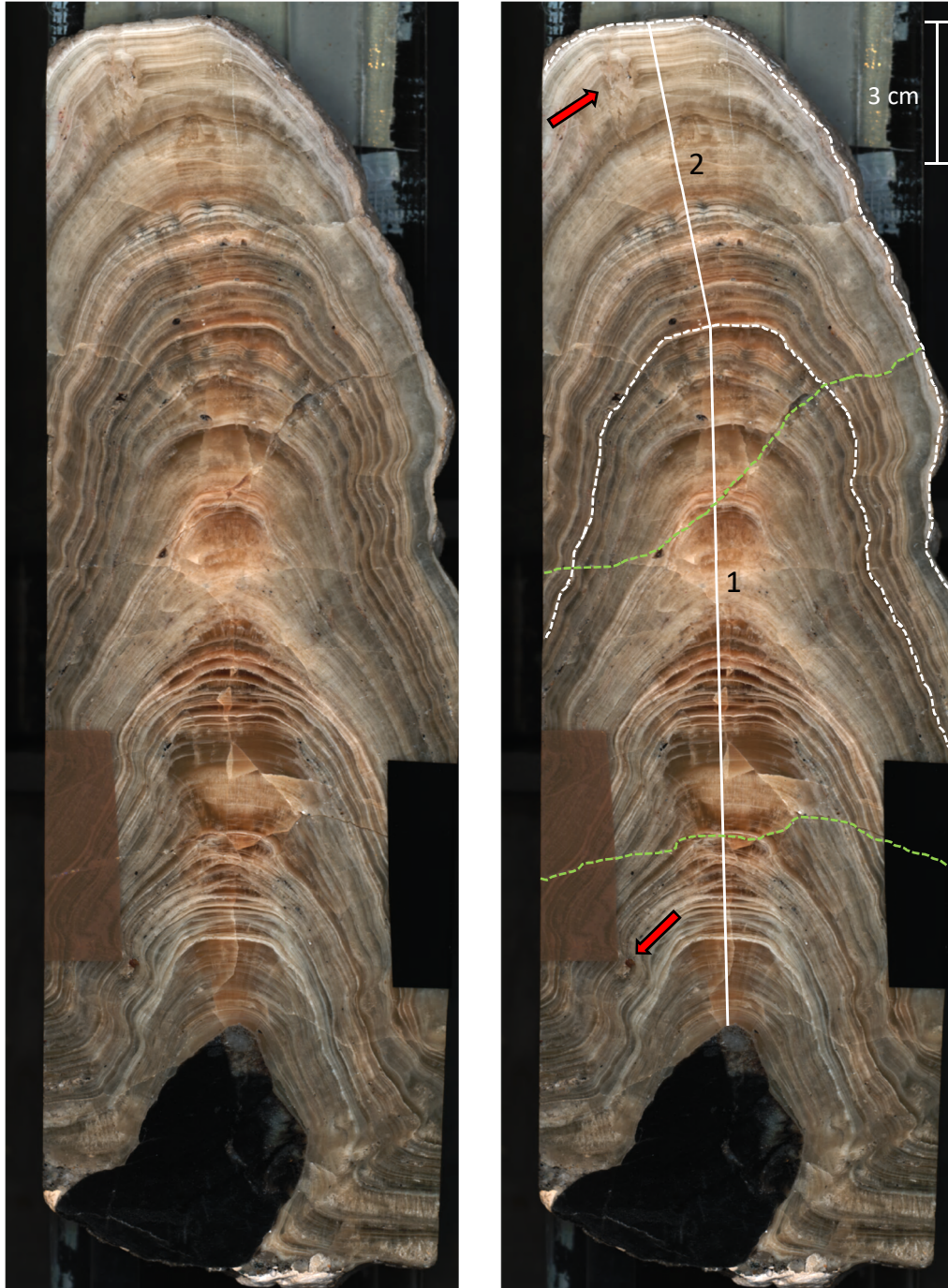
4.1 Prøve WA-1

Fra Sirijordgrotta i Nordland hentet Stein-Erik Lauritzen ut den inaktive stalagmitten WA-1 i 1988. Prøven som benyttes i denne oppgaven er en skive av den originale stalagmitten. Prøven er 276 mm lang, har en bredde på 87 mm og er 12 mm tykk. Stalagmitten er originalt sylinderformet med avrundet topp (Fig. 2.11), men selve skiven har noe avkuttete sider. Prøven har knekket to steder – ett brudd går diagonalt fra midten av prøven og oppover (limt sammen), og ett brudd krysser prøven på langs (Fig. 4.1).

Bunnen av prøven består av sandkorn og grus fra underlaget hvor stalagmitten ble samlet, og en svart ikke-kalkholdig klast som stalagmitten har vokst på og rundt. Fra 55 – 89 mm består prøven av synlige, eggehvite vekstlag i en translucent kalsitt med brun farge i senter av prøven, som går over til en lys gråbrun opak kalsitt nedover flankene. Mellom 89 – 131 mm blir vekstlagene flere og mindre tydelig, og formen blir noe spissere. Fra 131 – 180 mm blir de lyse vekstlagene tydeligere og i en mørkere gråbrun kalsitt som er opak. Mellom 180 – 276 mm blir vekstlagene igjen hyppigere men mindre tydelig i en lys gråbrun translucent kalsitt (Fig. 4.1).

Det er en diffus endring i vekstretningen rundt 185 – 215 mm fra bunnen. En overgang mellom to vekstretninger ble bestemt ved 202 mm, og skiller dermed

seksjon 1 og 2 (Fig. 4.1). Flere steder på prøven er det tydelige sandkorn. Disse er infiltrert i kalsitten og ligger langs et vekstslag, og befinner seg enkelte steder i små hulrom i kalsitten hvor flere små sandkorn er samlet. Det er også to områder hvor kalsitt har rekrystallisert i hulrom i stalagmitten (Fig. 4.1).



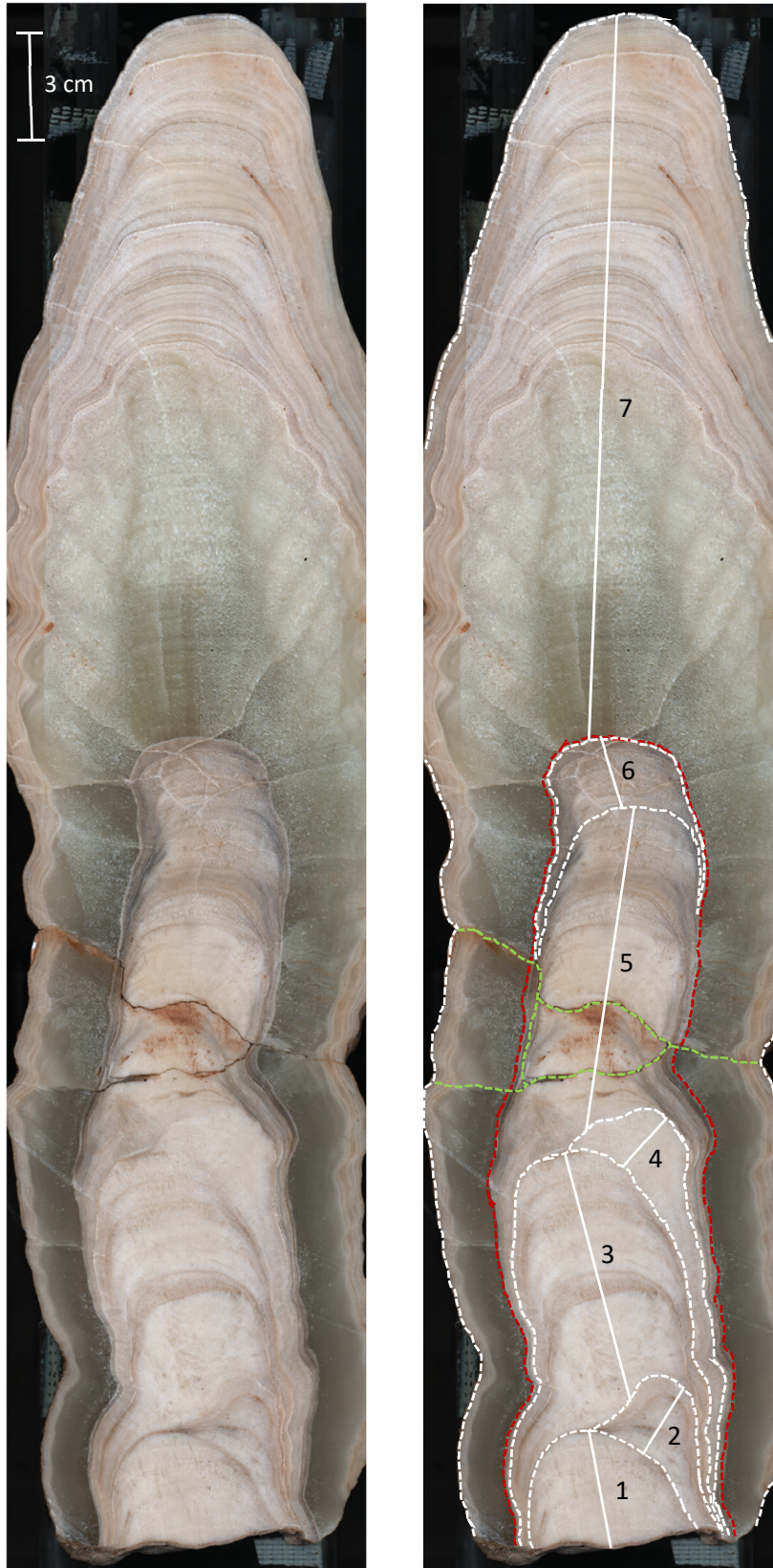
Figur 4.1: Optisk «line scan» bilde av prøve WA-1 tatt med XRF-kjerneskaner maskinen. Hvide linjer viser vekstaksen, som her har skiftende retning (betegnet som seksjon 1 og 2). Hvide stiplede linjer illustrerer grensen mellom start og stopp for de to vekstretningene. Grønne stiplede linjer viser hvor prøven er knekt opp (bruddet illustrert ved øverste stiplet linje er limt sammen). Et svart steinfragment er tydelig nederst i figuren, og utgjør basen for stalagmitten.

4.2 Prøve BL-3B

I forkant av Adigun (2016) sin doktorgradsavhandling ble det i 2011 samlet inn flere speleothemer, blant annet en inaktiv stalagmitt kalt BL-3, fra Bloukrantzgrotten i De Hoop naturreservat i Sør-Afrika. Stalagmitten ble skåret i flere longitudinale seksjoner og polert, hvor prøve BL-3B er ett av midtstykkene (Adigun, 2016). Prøven har en lengde på 424 mm, er 116 mm på det bredeste og tykkelsen varierer fra 9 – 13 mm. Konturen ligner en kaktus med avrundet topp og har bølgete sider på enkelte områder av prøven. Den har knekket i fire biter som deler prøven på langs og tvers ca. 130 – 170 mm fra bunnen (Fig. 4.2).

Prøven består av flere partier med synlige vekstlag og en tydelig hiatus. Toppen av hiatusen er 224 mm målt fra bunnen av prøven, og skiller en yngre stalagmitt fra resten av prøven som omgir den, og vil videre bli kalt del 1 av prøve BL-3B (Fig. 4.2). Fra 0 – 172 mm består del 1 av en kremfarget opak kalsitt med vekstlag i lys brun og lys grå farge. Enkelte steder skilles lagene av en lysere kremhvitt farge fra fine sandkorn. Fra 172 – 224 mm består del 1 av en lys gråbeige kalsitt med flere og tettere vekstlag. Vekstlagene fortsetter vertikalt og går ca. 115 – 125 mm nedover sidene til del 1 hvor de går over til en mørkere grå farge. Vekstlagene bidrar til å at man ser tydelige parti med varierende vekstretninger, som totalt utgjør 7 forskjellige seksjoner av prøven (Fig. 4.2).

Fra hiatusen ved 224 mm og opp til toppen ved 424 mm består prøven av en yngre stalagmitt som omgir del 1, og kalles videre for del 2 av prøve BL-3B. Partiet fra 224 – 334 mm i del 2 består av en lys gulbeige, translucent kalsitt uten synlig laminering. Dette partiet vokser også nedover langs del 1, men i et komprimert format hvor fargen blir mørkere. Partiet fra 334 – 424 mm i del 2 består av en opak kremfarget kalsitt med laminering i fargene hvit, eggehvitt og lys gråbrun. Lamineringen vokser også nedover langs sidene av stalagmitten og gir et bølgete mønster (Fig. 4.2).

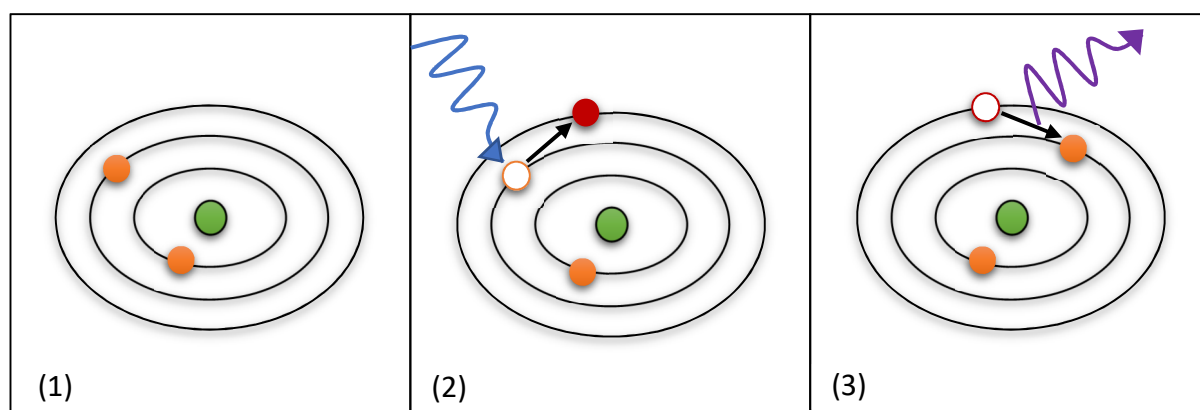


Figur 4.2: Optisk «line scan» av prøve BL-3B tatt med XRF-maskinen. Hvite linjer viser vekstaksen til partiene med forskjellige vekstretninger (delt inn i seksjon 1-7), hvor de stiplede hvite linjene illustrerer hvor grensen mellom start og stopp for de forskjellige partiene går. Rød stiplet linje markerer hiatusen mellom del 1 (innenfor rød stiplet linje) og del 2 (utenfor rød stiplet linje) av stalagmittens. Grønn stiplet linje viser hvor prøven er knekt opp. Bildeformatet var ikke bredt nok til å få med hele bredden av prøven.

4.3 Røntgenfluorescens analyse

4.3.1 Prinsippet for røntgenfluorescens analyse

Røntgenfluorescens, på engelsk X-ray fluorescence (XRF), er en analytisk metode som gir kvantitative beskrivelser av elementvariasjonen og -sammensetningen i forskjellige prøvematerialer. Metoden er flittig brukt på blant annet marine og terrestriske sedimentkjerner og mineraliserte bergarter. I tillegg til de høyoppløselige geokjemiske dataene genereres også et høyoppløselig fargebilde av hele prøven, samt et mikroradiografiske bilde. XRF-analyser er ikke-destruktive, som gir mange muligheter til videre analyser og arbeid med prøven. Dataene fra XRF-skanning blir karakterisert som semi-kvantitative og bør derfor tolkes med forsiktighet (Croudace et al., 2006). Weltje and Tjallingii (2008) nevner blant annet at inhomogenitet og ujevnheter i prøvens overflate kan påvirke kvaliteten på resultatet.



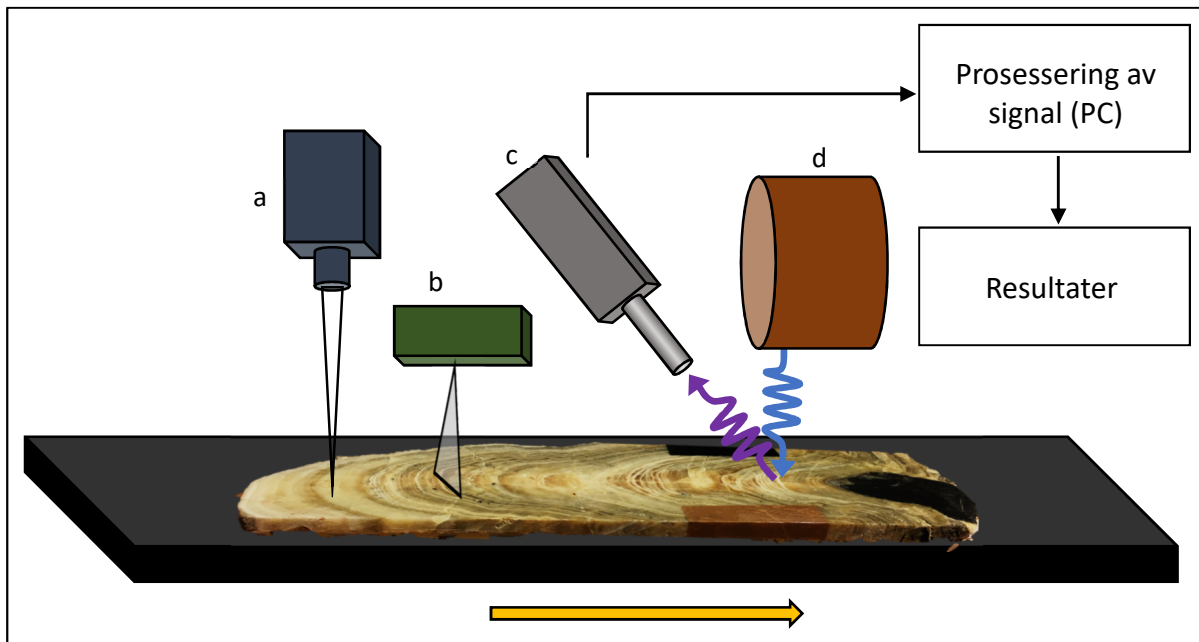
Figur 4.3: Prinsippet for fluorescens. (1) En forenklet oppbygging av et atom er illustrert, hvor elektroner (oransje sirkler) går i bane i forskjellige atomskall rundt kjernen (grønn sirkel). (2) Primære røntgenstråler brukt ved XRF-analyser, illustrert som blå stråle, blir sendt mot atomet, hvor elektronet absorberer energien og eksiteres (kommer i en høyere energitilstand). (3) Emisjon (utstråling av energi), illustrert som lilla stråle, skjer når elektronet som ble eksitert kommer tilbake i sitt opprinnelige energinivå. Dette er den sekundære røntgenstrålingen detektoren på XRF-maskinen fanger opp (Bounakhla and Tahri, 2014).

XRF-analyser baserer seg på den fotoelektriske fluorescensen av sekundære røntgenstråler fra en prøve. Høy-energiske primære røntgenfotoner fra røntgenrøret bestråler prøven, som videre genererer sekundære røntgenstråler i grunnstoffene inni prøven (Fig. 4.3). De sekundære røntgenstrålene blir emittert

fra prøven, og den tilhørende energien er karakteristisk for kildegrunnstoffet. Dermed vil gitte energinivåer/bølgelengder av sekundære røntgenstråler være karakteristisk for gitte elementer (Boyle, 2000). Energien (E) til de emitterte røntgenstrålene bestemmes av energiforskjellen mellom orbitalene før og etter elektronet eksiterer. Dette kan beskrives med formelen

$$E = hc\lambda^{-1} \quad (4.1)$$

hvor h er Plancks konstant, c er lysets hastighet og λ er den karakteristiske bølgelengden til den emitterte røntgenstrålen (EQUIPCO, u.å., Bounakhla and Tahri, 2014).



Figur 4.4: Forenklet fremstilling av noen av hovedkomponentene til en ITRAX XRF-skanner; (a) optisk kamera tar høyoppløselige bilder av prøven, (b) lasersystem som gir høydeprofil, (c) motorisert detektor som kan beveges opp og ned i forhold til topografien og som registrerer de emitterte sekundære røntgenstrålene fra prøven (lilla), og (d) et røntgenrør som genererer og sender ut primære røntgenstråler (blå). Signalene fra detektoren blir prosessert på dataen tilhørende XRF-maskinen, og resultatet blir presentert i et tekstdokument som gir cps for hver måling av hvert element. Gul pil viser bevegelsesretningen. Figur basert på Croudace et al. (2006).

Ved å måle de forskjellige energiene emittert fra prøven kan man avgjøre hvilke elementer som er til stede. Dette steget kalles kvalitativ analyse. Videre blir intensiteten til de emitterte energiene målt, som gjør det mulig å fastslå hvor mye av hvert element som er til stede i prøven. Dette steget kalles kvantitativ analyse

(Brouwer, 2003). Resultatet fra den kvalitative og kvantitative analysen blir fremstilt som målinger per sekund for hvert element, forkortet til cps (fra engelsk: counts per second). Dette gir en første indikasjon på konsentrasjonen av elementene i prøven (Bounakhla and Tahri, 2014). Videre kan cps konverteres til nøyaktige konsentrasjoner i form av prosentandel (oksyder) eller ppm. Figur 4.4 illustrerer prinsippet til en XRF-skanner.

4.3.2 XRF-analyser av prøvematerialet

For alle XRF-analyser gjort til denne oppgaven ble en ITRAX XRF kjerneskaner fra Cox Analytical Systems (Göteborg, Sverige) benyttet, lokalisert på kjerneloggerlabben ved Institutt for geovitenskap ved Universitetet i Bergen. Et 3 kW Molybden(Mo)-røntgenrør ble brukt hvor spenningen ble satt til 28 kV, strømmen til 28 mA, steglengde til 200 μm og eksponeringstiden ble satt på 20 sekunder. Disse innstillingene ble brukt til samtlige XRF-skanninger av prøvene.

Grunnet forskjellige vekstretninger ble prøvene delt inn i flere seksjoner før skanningene. For BL-3B ble seksjon 5, 6 og 7 slått sammen til én seksjon (seksjon 5). Lengde på hver seksjon ble bestemt og sentersporet markert med teipbiter med fargete langsider (Fig. 4.5). Flere hensyn ble tatt da sporene for hver seksjon skulle bestemmes. Retningen for sporene burde være vinkelrett på de synlige laminaene, slik at elementvariasjonen ble korrekt i forhold til prøvens lengde. Sporene burde unngå å treffe porer eller korn av annen opprinnelse i overflaten, da dette kunne påvirke resultatet negativt. Det ble også tatt hensyn til ujevn overflate på prøvene, da skanning over slike områder ville føre til ulik spredning av sekundære røntgenstråler, som dermed ville gitt et svakere resultat (Scroxtton et al., 2018).

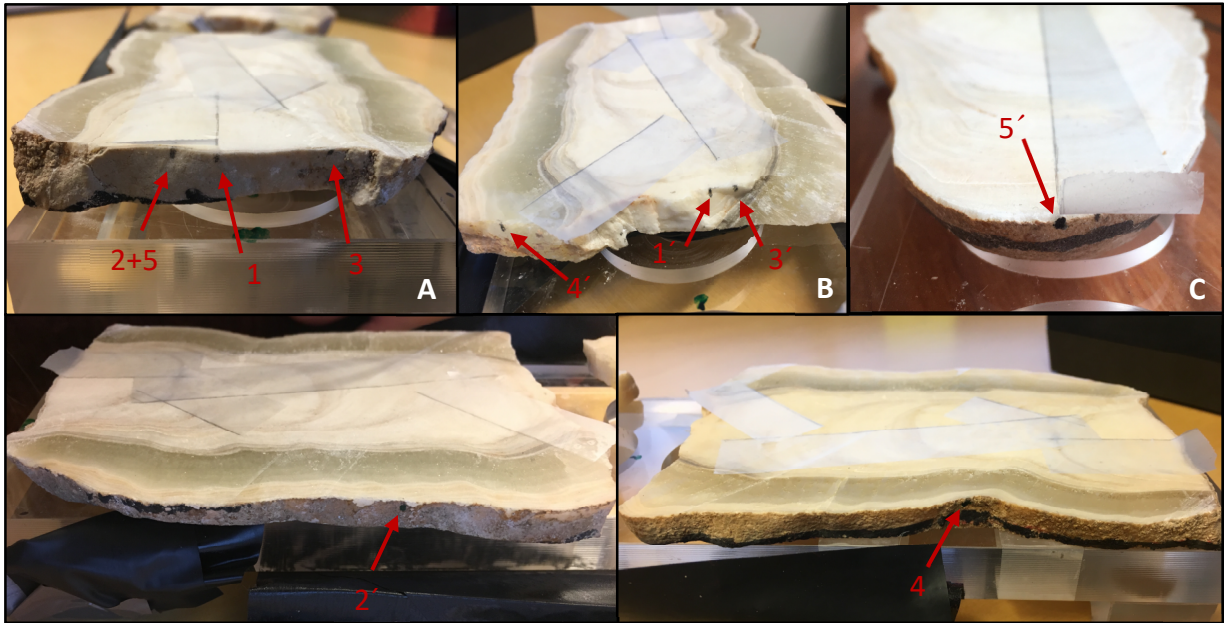
Det ble foretatt 3 parallelle skanninger for hver seksjon for å teste reproduserbarheten, altså en skanning både til høyre og venstre for sporet som ble bestemt i hver seksjon. Parallelle skanninger kan ikke utføres med en avstand mindre enn ca. 2 mm fra hverandre. Derfor måtte det midterste sporet plasseres slik at det var nok plass på begge sider til at alle de overnevnte hensynene kunne

overholdes for alle de parallelle skanningene. Teipbitene kan ikke være på prøvene når de skal skannes. For å finne tilbake til de bestemte vekstretningene ble sporene ekstrapolert og start- og sluttpunktene ble markert på prøvene (Fig.4.6 og 4.7).

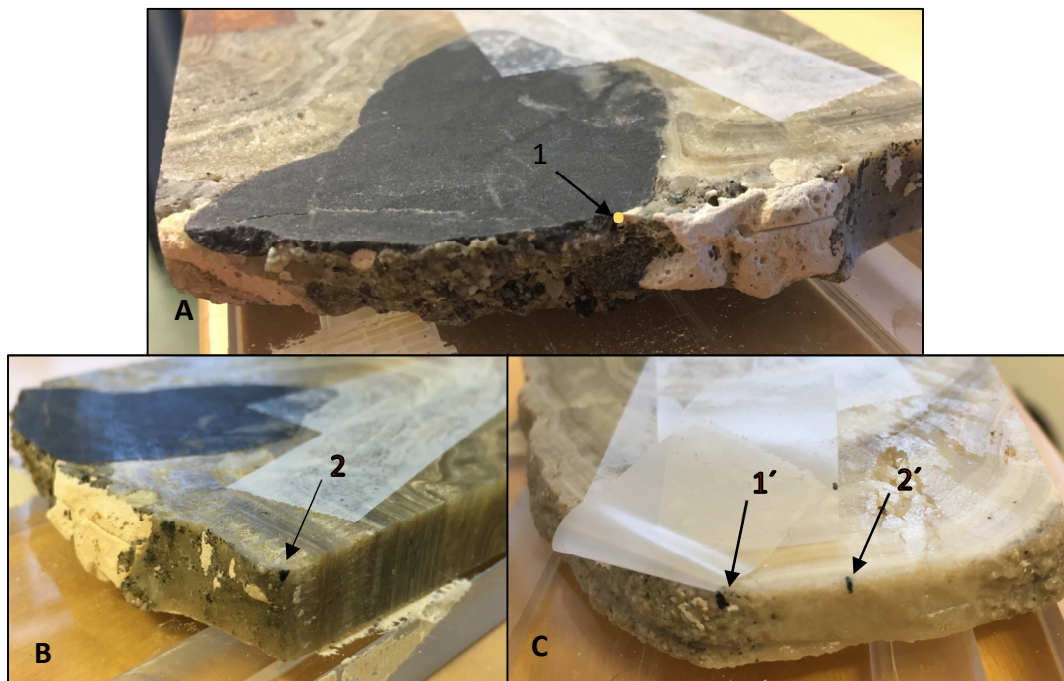


Figur 4.5: Markerte vekstretninger for **A)** prøve WA-1 ; seksjon 1 og 2, og **B)** prøve BL-3B; seksjon 1, 2, 3, 4 og 5. Linjene er ikke representable for lengden av seksjonene.

Prøvene ble plassert på skinnen som føres inn i XRF-skanneren, og rotert slik at sporet tilhørende seksjonen ble plassert nøyaktig på midten av skinnen. Prøven ble så teipet fast for å unngå bevegelse. En gjennomsiktig teipbit ble plassert mellom start- og sluttpunktet for den respektive seksjonen som skulle skannes for å markere sporet. Skinnen ble til slutt justert til å ligge horisontalt før skanningen ble igangsatt.



Figur 4.6: Prøve BL-3B med markeringen for å finne tilbake til de bestemte sporene. (A) viser bunnen av prøven hvor seksjon 1, 2, 3 og 5 har start. Seksjon 2 og 5 deler startpunkt. (B) er toppen av den nederste delen av prøven som er knekt av. Her har seksjon 1, 3 og 4 endepunkt. (C) er toppen av hele prøven hvor seksjon 5 har endepunkt. Hele prøven må være satt sammen med alle bitene for at linjen skal bli riktig. (D) viser høyre side av prøven med seksjon 2 sitt endepunkt, og (E) viser venstre siden av prøven med seksjon 4 sitt startpunkt.



Figur 4.7: Prøve WA-1 med markeringer for å finne tilbake til de bestemte sporene. (A) og (B) er bunnen av prøven som viser henholdsvis seksjon 1 (punktet er tydeliggjort med gul prikk) og 2 sitt startpunkt. (C) er toppen av prøven som viser begge seksjonenes endepunkt.

For utførelsen av XRF-skanningene ble «Procedure for XRF-scanner ITRAX – Cox Analytic» skrevet av Haflidi Haflidasjon og Bjørn Kvisvik fulgt. Første punkt i prosedyren var å utføre en overflateskanning. En rød laserstråle treffer prøven hvor også røntgenstrålene vil treffe, og ved å beholde teipbiten på kan man sjekke at prøven er plassert riktig på skinnen i forhold til sporet som skal skannes. Overflateskanningen repeteres til prøven er korrekt plassert. Teipbiten blir så forsiktig fjernet fra prøven før prosedyren blir fulgt videre. For hver seksjon som ble skannet, ble start- og stoppestedet satt til å være noen millimeter før og etter bestemt lengde, for å skape noe overlapping mellom seksjonene. Dette forenkler arbeidet med å sette sammen og korrelere dataene fra hver seksjon. To parallelle skanninger ble utført med en avstand på 2,5 mm til høyre og venstre for senteret, med lik lengde og start- og stoppested.

4.4 Kalibrering av konsentrasjoner

For å konvertere cps fra XRF-analysene til konsentrasjoner i form av ppm eller % trenger man et sett med standard referanseprøver. I disse må konsentrasjonen til elementene i materialet være kjent, og bli analysert under samme oppsett for kV, mA og telletid som ble benyttet for prøvene BL-3B og WA-1. Fra 2012 hadde professor Haflidi Haflidason 20 referanseprøver som ble benyttet til dette formålet. Hver referanseprøve ble skannet med en lengde på 10 mm over senteret av prøvene, og resultatet ble prosessert i Q-spec programmet med samme «spectra» (innstillinger) som prøvene WA-1 og BL-3B ble kjørt med. Det ble så laget kalibreringskurver av gjennomsnittet av cps for hvert element mot den kjente konsentrasjonen av elementet i referanseprøven.

4.4.1 Nye referanseprøver

To nye skinner ble laget hvor de nye referanseprøvene kunne prepareres. For hvert element med behov for ny kalibreringskurve ble det laget en løsning med en kjent konsentrasjon av det respektive elementet. Konsentrasjonen ble regnet ut med

utgangspunkt i konsentrasjonsintervallet fra de tidligere lagde referanseprøvene (videre kalt de gamle referanseprøvene) for elementet. For hvert element ble løsninger med forskjellige konsentrasjoner blandet med 1 g kalsiumkarbonat (CaCO_3). Blandingen ble rørt godt sammen før prøven ble satt i tørkeskap, hvor kalsiumkarbonatet trakk til seg den tilsatte væsken. Når massen av pulver og løsning var ferdig tørket, ble den knust til pulverform igjen og blandet godt for å få en så homogen blanding som mulig. Pulveret ble så hellet oppi hullene i skinnen og presset hardt sammen for å få en jevn overflate. For hvert element ble det laget tre prøver av hver løsning med forskjellig konsentrasjon.

Total absorpsjon av væsken i pulveret er viktig for å oppnå ønsket konsentrasjon i ferdig prøve. Ved for mye væske vil konsentrasjonen i prøven bli for lav i forhold til mengden tilsatt løsningen vil tilsi. En prototype av hullene med like dimensjoner ble brukt for å finne nødvendig mengde væske til mengden pulver.

Regneeksempel for Cu^{2+}

Kalibreringskurven til kobber (Fig. 5.3) viser en stor spredning av datapunktene, hvor regresjonslinjen ikke krysser origo og $R^2 = 0,48899$. Lignende resultater gjaldt for flere elementer. Fra Figur 5.3 finner man konsentrasjonsintervallet til Cu til å være mellom 0 – 200 ppm (for elementene uten eksisterende kalibreringskurve ble forskjellige konsentrasjoner testet). Prøver med henholdsvis 200 ppm, 100 ppm, 50 ppm og 0 ppm skulle derfor lages for kobber. Dette ble utgangspunktet for de videre kalkuleringene, og ved bruk av ligning (4.2)

$$ppm = mg/kg \quad (4.2)$$

ble ppm konvertert til mg. Ligning (2) ble løst for 1 g CaCO_3 (nødvendig mengde til én prøve) som ved utregning viste at for 200 ppm-prøvene var det nødvendig med

$$[Cu] = \frac{200 \text{ mg}}{kg} * \frac{1}{1000} kg = 0,2 \text{ mg/g} \quad (4.3)$$

0,2 mg Cu i 1 g CaCO_3 . 2 mL løsning i hver prøve, som ga at konsentrasjonen for 200 ppm-prøvene derfor måtte være 0,1 mg/mL, og henholdsvis 0,05 mg/mL og

0,025 mg/mL for 100 ppm-prøvene og 50 ppm-prøvene. Til Cu-løsningen ble kobber(II)sulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) benyttet, som har en molarmasse på

$$M = 63,55 u + 32,07 u + (4 * 16 u) + 5 * ((2 * 1,008 u) + 16 u) = 249,72 u \quad (4.4)$$

249,72 g/mol. Cu utgjør 63,55 g/mol. Dette tilsvarer 25,449 % Cu. Man tok utgangspunkt i en løsningen med Cu-konsentrasjon på 2 mg/mL, som vil trenge 7,859009 g kobbersulfat løst i 1 L destillert vann. Nøyaktig 7,8823 g kobbersulfat ble veid inn og løst opp i en 1000 mL målekolbe. Cu-konsentrasjonen i målekolben var 2,0059665 g/L. Ligning (4.5) ble brukt til videre fortynning

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2, \quad (4.5)$$

hvor C_1 er konsentrasjonen ved start, V_1 er volum ved start, C_2 er konsentrasjon ved slutt og V_2 er volum ved slutt. Løsning 1 ble laget ved å fortynne 10 mL av den initielle løsningen til 200 mL, løsning 2 ved å fortynne 25 mL av løsning 1 til 50 mL og løsning 3 ved å fortynne 25 mL av løsning 1 til 100 mL.

Det ble veid inn 1 g CaCO_3 i 12 dramsglass hvor 2 mL av løsning 1, 2 og 3 ble tilsatt i tre prøver hver (Tabell 4.1). Prøvene av CaCO_3 -pulver og løsning ble godt blandet sammen før de ble satt i tørkeskap ved 50 °C. Redskapet brukt til å blande ble vasket og skylt i destillert vann mellom hver prøve for å unngå kontaminering. Da prøvene var ferdig tørket ble de nøye hakket opp til pulver igjen med en spatel og blandet godt, dette for å sørge for at prøvene hadde homogene Cu-konsentrasjoner. Pulveret fra hver prøve ble så overført til hvert sitt «hull» i skinnen med tilsvarende nummer og presset hardt sammen med en plastbeholder tilpasset hullenes størrelse (Fig. 4.8).

Plastfilmen ble dekket med plastfolie som ble skiftet mellom hver prøve, for å unngå kontaminering. Det ble så utført en XRF-analyse av de ferdiglagde referanseprøvene hvor steglengden ble satt til 200 μm , eksponeringstiden til 20 sekunder, spenningen til 28 kV og strømmen til 28 mA. Skanningsintervallet var 10 mm over senterpunktet for hver referanseprøve.

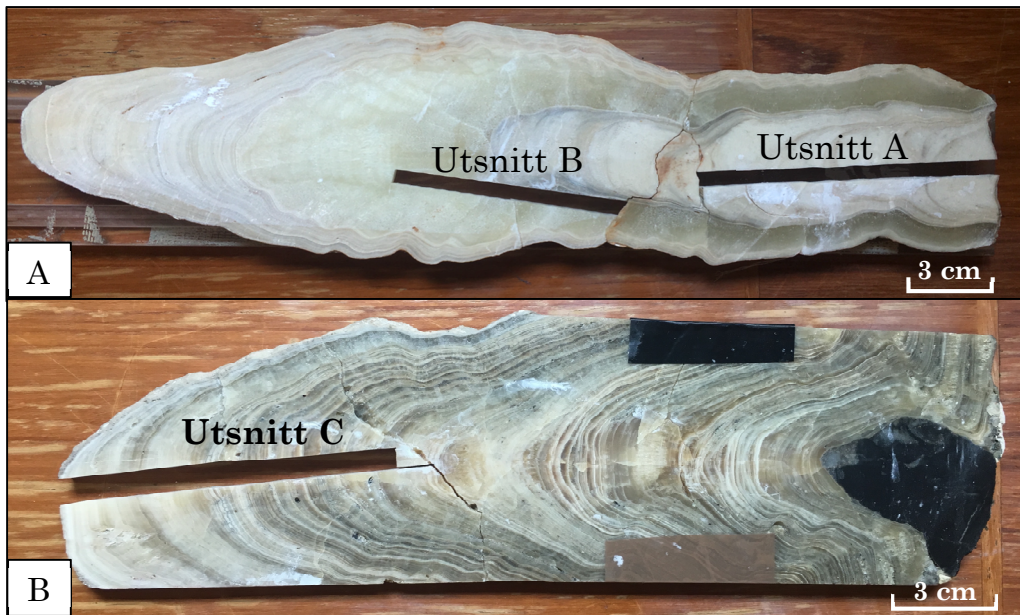


Figur 4.8: Preparering av referanseprøver. Etter tørking og blanding ble pulveret i prøvene plassert i sine respektive «hull» i skinnen, hvor det ble presset sammen med en liten plastbeholder (tilpasset med en blå pappbit for å få en jevn overflate). Plastfilm beskyttet resten av hullene mot pulver fra andre prøver med ulik konsentrasjon, for å unngå kontaminering.

Prosedyren beskrevet over ble gjentatt i detalj for hvert element med behov for ny kalibreringskurve. Et unntak gjaldt elementene som ikke var inkludert i de gamle referanseprøvene, og dermed ikke hadde en kalibreringskurve man kunne ta utgangspunkt i for å bestemme konsentrasjonsintervallet. For elementene dette gjaldt måtte det gjerne to forsøk til for å finne konsentrasjonsintervallet som ga kalibreringskurver av god nok kvalitet.

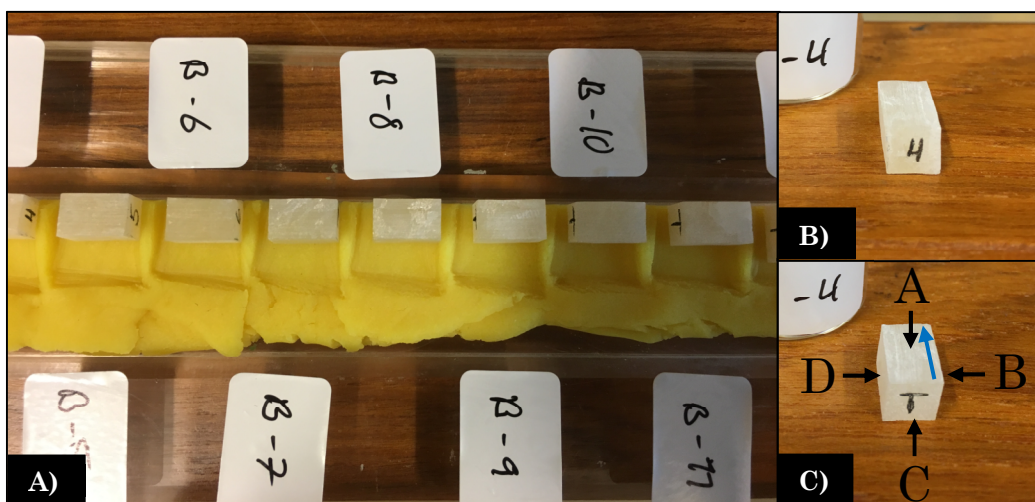
4.5 Laboratoriemetoder

Både BL-3B og WA-1 ble brukt for å prøve og fjerne enkelte elementsignal. To utsnitt ble kuttet fra BL-3B (ett fra ikke-translucent kalsitt (utsnitt A), og ett fra translucent kalsitt (utsnitt B)) og ett utsnitt fra WA-1 (utsnitt C), som videre ble delt opp i 12 biter hver (Fig. 4.9). For kutting av utsnittene ble Diamond Wire Saw (DMS) med 0,3 mm tråddykkelse ved knuselaben benyttet, og for videre oppdeling til kuber ble Precision Diamond Wire Saw (PDWS) med 0,3 mm tråddykkelse ved presisjonslaboratoriet brukt. Begge maskinene er lokalisert ved Universitetet i Bergen.



Figur 4.9: A) Prøve BL-3B med utsnitt A fra ikke-translucent kalsitt, og utsnitt B fra translucent kalsitt. B) Prøve WA-1 med utsnitt C.

XRF-analysene utført i prosedyrene ble utført langs de lengste lengdeaksene til prøvene (aksen «inn» i stalagmitten). Hvert spor ble skannet to ganger for å teste reproduserbarhet, totalt 8 skanninger per prøve (2 skanninger x 4 prøveoverflater). Prøvene ble plassert på en skinne med tilpassede prøvehull i plastilina for å sikre god kvalitet på dataresultatet (Fig. 4.10). Prøvene ble ID-merket med et T-tegn og nummer, slik at riktige prøver og sider kunne sammenlignes før og etter prosedyrene (Fig. 4.10).



Figur 4.10: A) Skinnen laget til XRF-skanning av prøvene, hvor en glassbit pålimt et sprøytetempel har utformet de kvadratiske prøveformene i plastilina. B) og C) viser eksempel på en prøvebit benyttet til laboratoriemetodene, og dens sider. Blå pil indikerer retning analysen utføres.

4.5.1 Oppvarming

Prøvene 1-6 fra alle utsnitt ble benyttet til oppvarming. Prøvene ble varmet opp på følgende måte:

1. 0-100 °C over 30 minutter, 100 °C i 4 timer
2. 0-200 °C over 45 minutter, 200 °C i 4 timer
3. 0-400 °C over 90 minutter, 400 °C i 2 timer
4. 0-600 °C over 120 minutter, 600 °C i 1,5 time

Etter oppvarming til 200, 400, og 600 grader ble prøvene avkjølt og deretter XRF-analysert.

4.5.2 Koking i destillert vann

Prøve 7 og 8 fra alle utsnitt ble benyttet til koking. Hver prøve ble lagt i et begerglass fylt med 150 mL destillert vann, og plassert på en kokeplate. Vannet ble gradvis varmet opp til kokepunktet, og videre svak koking i 1 time. Hver prøve ble deretter vasket i destillert vann og lufttørket. Alle prøvene ble veid før og etter prosedyren, og ny XRF-analyse ble utført etter lufttørring.

4.5.3 Etsing med HCL

Prøve 9 og 10 fra alle utsnitt ble benyttet til etsing i 1M HCl. Hver prøve ble senket til litt over bunnen i et beger med 1 M HCl, først i 30 sekunder, deretter 60 sekunder. Prøvene ble holdt av en pinsett med et diagonalt grep på sidene av kubene, slik at ingen overflater ble dekket til. Etter etsingen ble prøvene vasket i destillert vann og lufttørket. Det ble utført XRF-analyse mellom hver etsing, samt veiing før og etter prosedyren.

4.5.4 Etsing med EDTA-løsning

Prøve 11 og 12 fra alle utsnitt ble benyttet til etsing med EDTA-løsning. En 0,6342 M EDTA-løsning ble fortynnet til 0,1 M EDTA-løsning med 25 mL ammoniumbuffer og destillert vann, som gav løsningen en pH på mellom 9 og 9,5. Prøvene ble plassert på høykant i et begerglass fylt med EDTA-løsningen i 2 timer. Prosedyre før og etter etsing var ellers lik som ved HCl-etsing.

4.6 Uranserie-datering

U-serie datering for prøve BL-3B ble utført av Adigun (2016). Supplerende U-serie datering ble utført våren 2019 på Uran-serie dateringslaboratoriet ved Universitetet i Bergen, av Jenny Maccali. 11 prøver tatt langs vekstaksene ble brukt til å lage en aldersmodell for prøven.

Det ble foretatt U/Th datering av WA-1 av Valen et al. (1997). 10 prøver er tatt fra prøven, men det eksisterer lite informasjon om fremgangsmåte eller hvor på prøven de forskjellige prøvene ble tatt. Som grunnlag for aldersmodell antas det at yngste og eldste prøve ble tatt i topp og bunn av prøven, hvor de resterende prøvene ble tatt med lik distanse langs senter-vekstaksen. Antagelsene kan resultere i dårligere kvalitet på aldersmodellen til WA-1.

5 Resultater

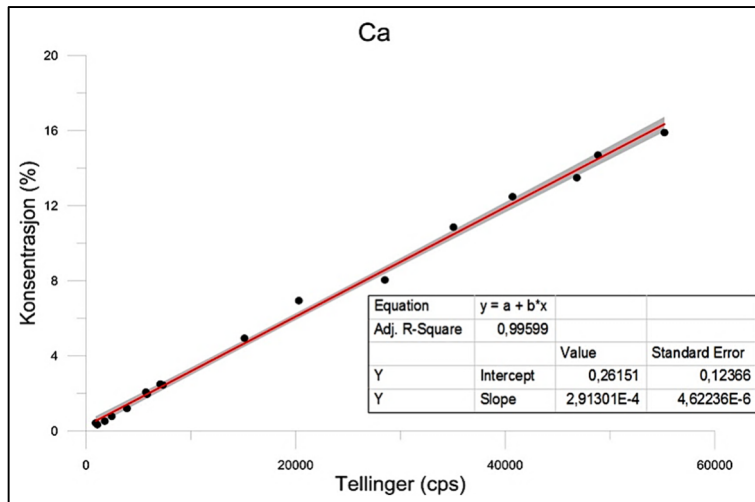
I dette kapitlet presenteres kalibreringskurver og elementkonsentrasjoner og -variasjoner til Ca, K, Se, Si, S, Cu, Br, Zn, Sr, Cl og Fe, samt resultatet fra utførte laboratoriemetoder med hensyn på Br, S, Se, Cu, Zn, og Fe. Kalibreringskurver for øvrige elementer finnes i Vedlegg 3.

5.1 Kalibreringskurver

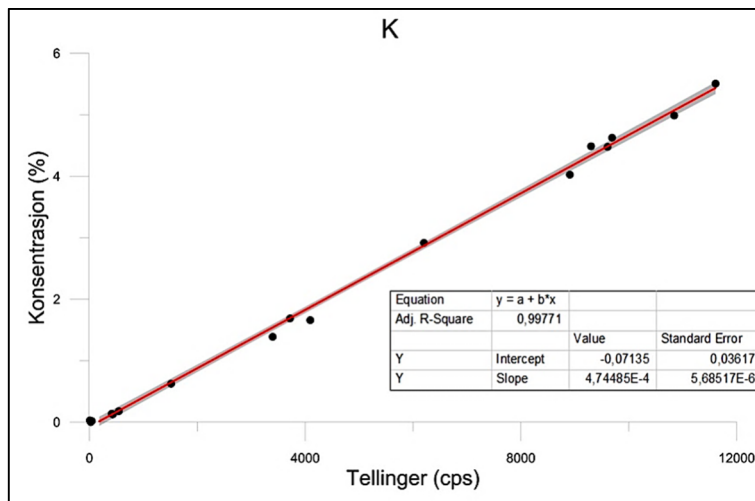
Kalibreringskurvene basert på XRF-analyser av referanseprøver er presentert i de to neste underkapitlene. Kalibreringskurvene for hvert element ble laget ved å plote den kjente konsentrasjonene av det respektive elementet mot gjennomsnittlig cps i hver referanseprøve. Gjennomsnittlig cps for de gamle referanseprøvene er basert på 20 målepunkt, for de nye referanseprøvene er gjennomsnittet basert på 50 målepunkt. Rød linje i Figur 5.1 – 5.13 viser datasettets regresjonslinje og grått område dens 95 % konfidensområde. For hvert element er datasettets R^2 , samt regresjonslinjens krysningstall, stigningstall og deres standardfeil listet i tilhørende felt i figurene.

5.1.1 Fra gamle referanseprøver

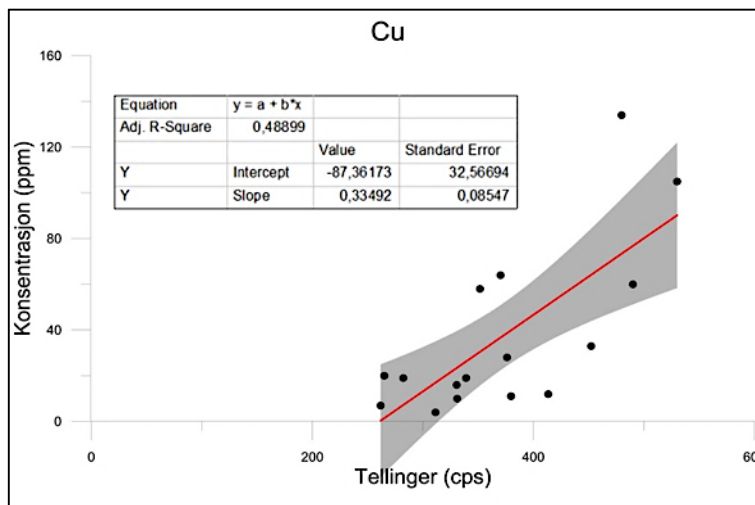
19 referanseprøver danner datagrunnlaget for kalibreringskurvene. Kalibreringskurvene til kalsium (Ca) og kalium (K) (Fig 5.1 og 5.2) viser god lineær sammenheng og jevn spredning, hvor datasettenes R^2 er henholdsvis 0,996 og 0,998. Regresjonslinjenes stigningstall er for Ca $2,91 \cdot 10^{-4}$ og $4,75 \cdot 10^{-4}$ for K, hvor stigningstallenes standardfeil, heretter forkortet SE (fra engelsk: standard error), er henholdsvis $4,62 \cdot 10^{-6}$ (1,6%) og $5,69 \cdot 10^{-6}$ (1,2%). Skjæringspunktet for Ca er 0,262 og -0,0714 for K, med SE på henholdsvis 0,127 (48,5%) og 0,0367 (51,4%). To og tre punkt ble fjernet fra datasettet til henholdsvis Ca og K, da punktene avvek stort fra resten av datasettets punkter, og dermed tolket som feilaktige.



Figur 5.2: Kalibreringskurve for K. To sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet.

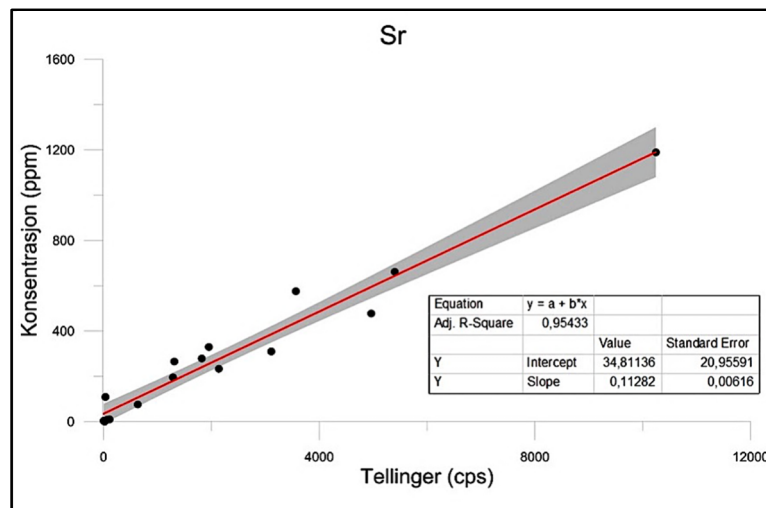


Figur 5.1: Kalibreringskurve for Ca. Tre sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet.

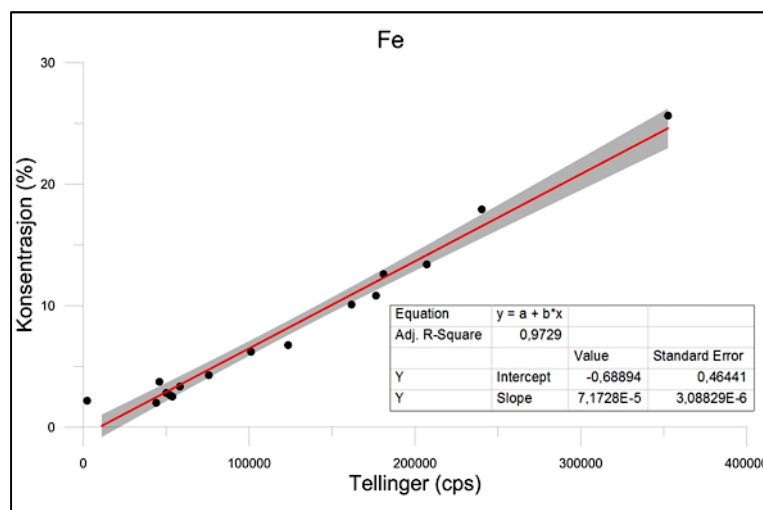


Figur 5.3: Kalibreringskurve for Cu. Tre sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet, uten forbedring av R² eller spredningen av 95 % konfidensintervallet.

Kalibreringskurven til kobber (Cu) (Fig. 5.3) viser større lineær spredning i datasettet, hvor $R^2 = 0,489$. Regresjonslinjens stigningstall er 0,335 med SE på 0,0855 (25,5%). Skjæringspunktet er -87,4 med SE på 32,6 (37,3%). Tre punkt med store avvik ble fjernet fra datasettet, uten positiv effekt. For strontium (Sr) viser kalibreringskurven en lineær spredning av datasettet, med $R^2 = 0,954$ (Fig.5.4). Ett punkt avviker fra resten av datasettet, men ligger på regresjonslinjen. Regresjonslinjens stigningstall er 0,113 med SE på 0,00616 (5,5%), og skjæringspunktet er 34,8 med SE på 21 (60,4%). Ett datapunkt sterkt avvikende fra regresjonslinjen ble fjernet.

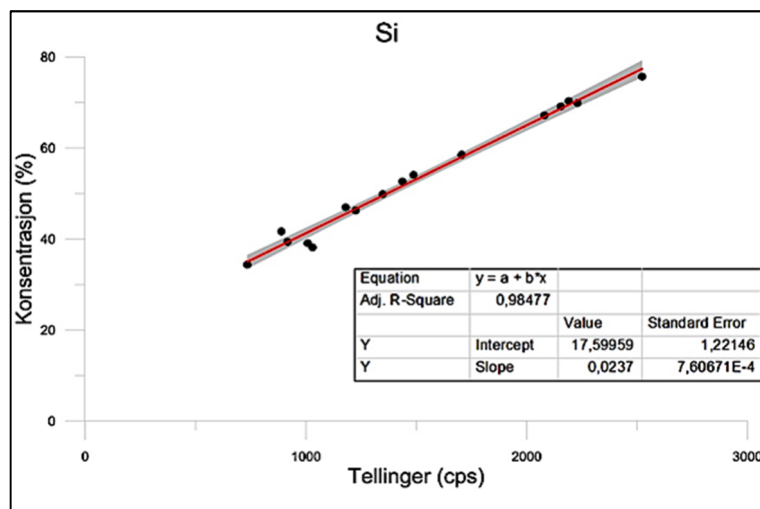


Figur 5.4: Kalibreringskurve for Sr. Ett sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet.

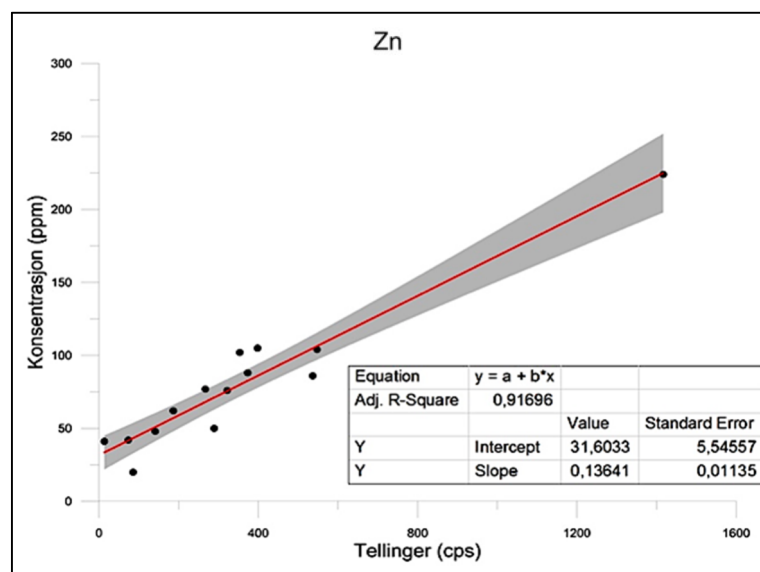


Figur 5.5: Kalibreringskurve for Fe. Tre sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet.

Jerns (Fe) kalibreringskurve har en lineær, men noe ujevn spredning av datasettet, hvor $R^2 = 0,973$ (Fig. 5.5). Regresjonslinjens stigningstall er $7,17 \cdot 10^{-5}$ og har skjæringspunkt ved $-0,689$, hvor SE er henholdsvis $3,09 \cdot 10^{-6}$ (4,3%) og $0,464$ (67,3%). Tre avvikende punkt er fjernet fra datasettet. Kalibreringskurven for silisium (Si) viser alle datapunkt samlet mellom en konsentrasjon på ~ 40 -60 %, men med lineær og jevn spredning (Fig. 5.6). Datasettets $R^2 = 0,985$, og regresjonslinjen har et stigningstall på $0,0237$ og skjæringspunkt ved $17,6$. SE er på henholdsvis $7,61 \cdot 10^{-4}$ (3,2%) og $1,22$ (6,9%). Tre datapunkt er fjernet fra datasettet grunnet store avvik fra regresjonslinjen.

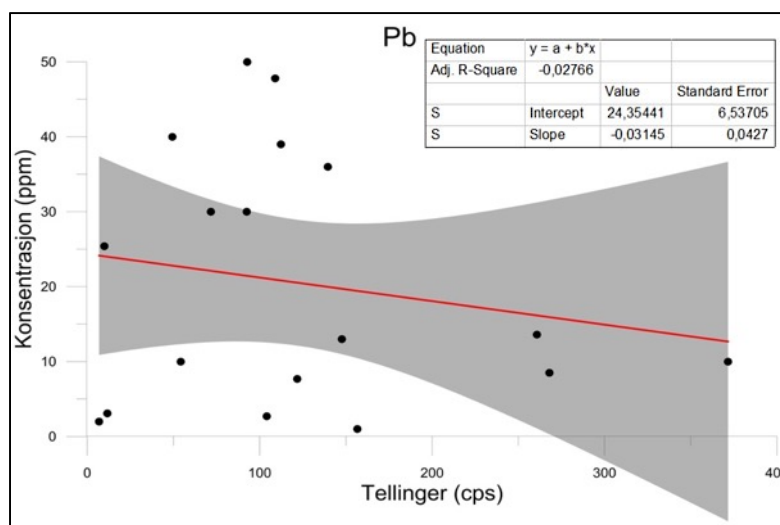


Figur 5.6: Kalibreringskurve for Si. Tre sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet.



Figur 5.7: Kalibreringskurve for Zn. Fire sterkt avvikende datapunkt er fjernet fra datasettet.

Kalibreringskurven til sink (Zn) viser datapunkt hovedsakelig spredt mellom 20-100 ppm, hvor ett datapunkt er perifert men plassert på regresjonslinjen (Fig. 5.7). Fire datapunkt som avviker sterk fra resten av datasettet er fjernet, hvor nå $R^2 = 0,917$. Regresjonslinjen har et stigningstall på 0,136 med SE på 0,0114 (8,4%), skjæringspunktet er 31,6 med SE på 5,55 (17,6%). Bly (Pb) kalibreringskurve består av et svært spredt datasett hvor $R^2 = -0,0277$ (Fig. 5.8). Regresjonslinjens stigningstall er -0,0315 og skjæringspunkt er 24,4, hvor SE henholdsvis er på 0,0427 (135,6%) og 6,54 (26,8%).

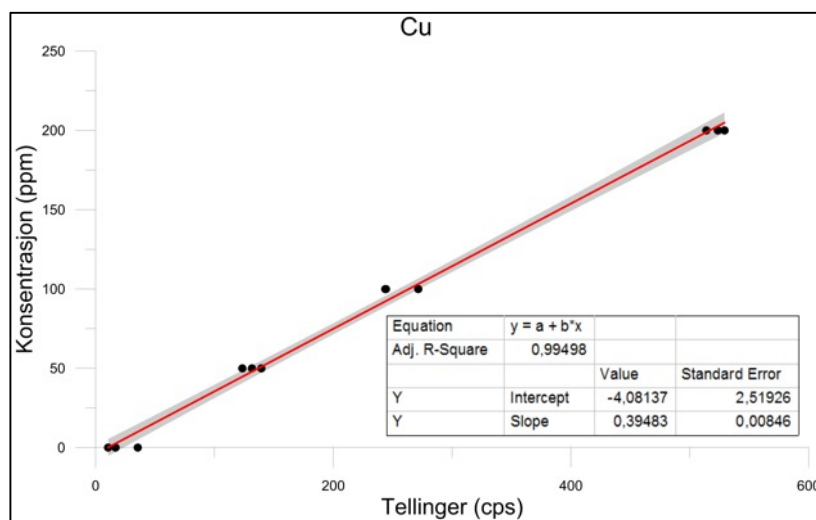


Figur 5.8: Kalibreringskurve for Pb. Omfanget av spredning av datapunkter gir negativt stigningstall og svært høy SE.

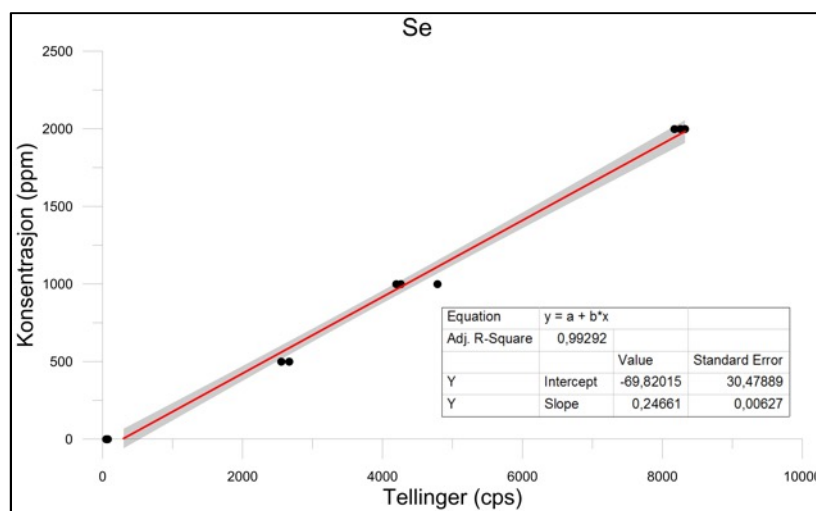
5.1.2 Fra nye referanseprøver

Flere av kalibreringskurvene fra de gamle referanseprøvene viser stor spredning av datapunkter hvor R^2 er for lav og SE for stor til at resultatet kunne brukes til videre arbeid. For enkelte elementer av stor interesse var det ikke kjente konsentrasjoner til i de gamle referanseprøvene. Derfor ble nye referanseprøver laget til elementer med de overnevnte problemene. Dette gjaldt for flere, men Cu, S, Cl, Se og Br ble prioritert.

For kalibreringskurven til kopper (Cu) ble kopper(II)sulfat-pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) benyttet til prøvene (Fig. 5.9). Datasettets $R^2 = 0,995$, og regresjonslinjen har et stigningstall på 0,395 med SE på 0,00846 (2,1%). Skjæringspunktet er på -4,08 med SE på 2,52 (61,7%). Prøvene med 0 ppm Cu har tellinger på 10,6, 16,7 og 35,4 cps. For kalibreringskurven til selen (Se) ble natriumselenitt (Na_2SeO_3) brukt til prøvene med Se (Fig. 5.10). Datasettet har en R^2 på 0,993. Regresjonslinjens stigningstall er 0,247 og skjæringspunkt er -69,8, hvor SE henholdsvis er på 0,00627 (2,54%) og 30,5 (43,7%). Prøvene med 0 ppm Se gir tellinger på 50,6, 56 og 75,4 cps.

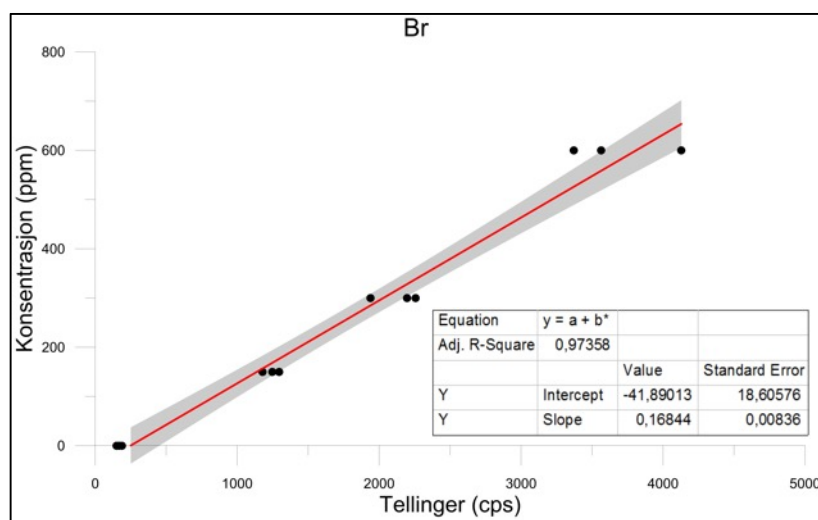


Figur 5.9: Kalibreringskurve for Cu. En tydelig forbedring av R^2 og 95 % konfidensintervallet sammenlignet med kalibreringskurver for de gamle referanseprøvene (Fig. 5.3). Dannet av prøver med 200, 100 og 0 ppm Cu.

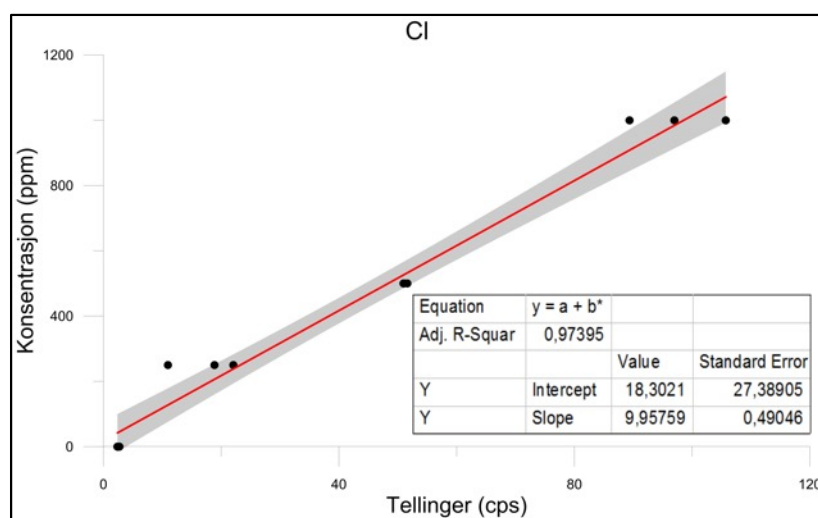


Figur 5.10: Kalibreringskurve for Se. Dannet av prøver med 2 000, 1 000 og 500 ppm Se.

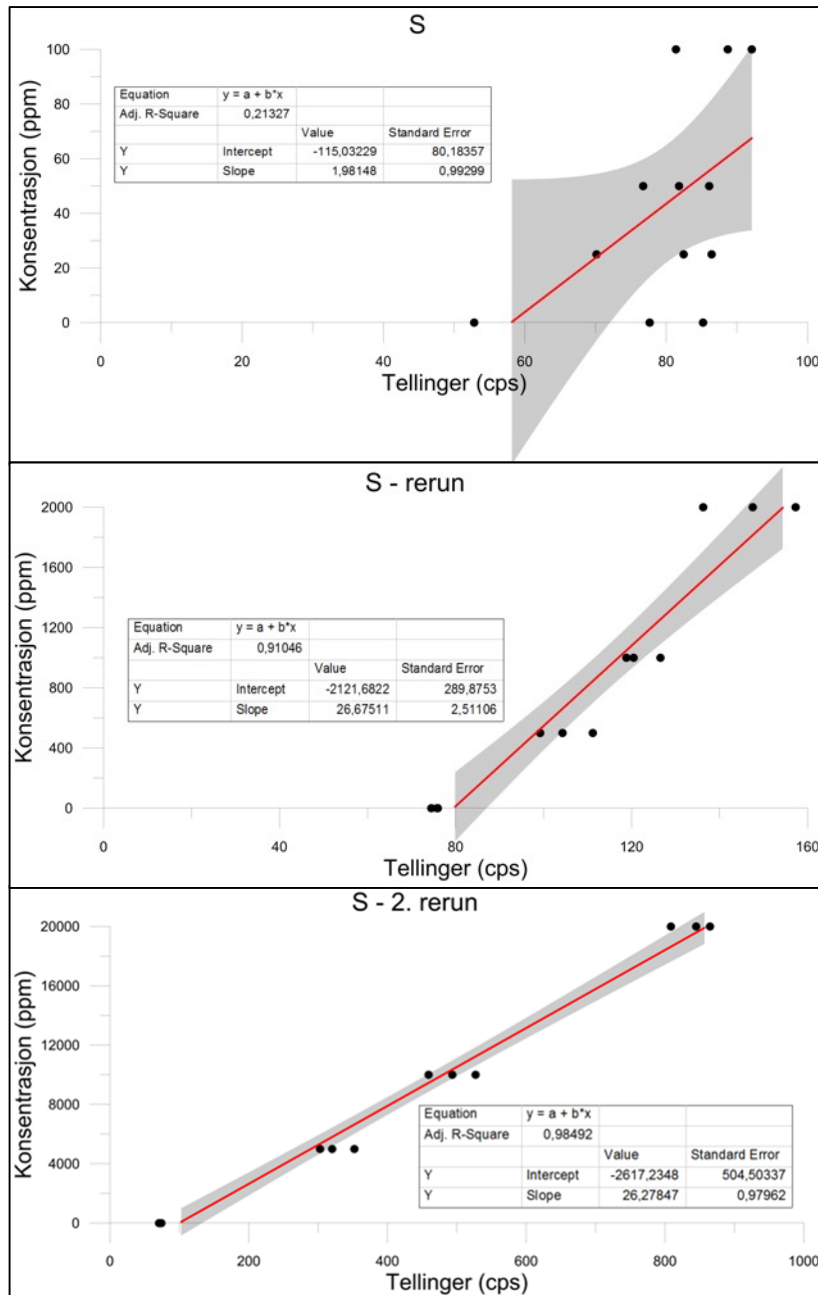
For broms (Br) kalibreringskurve (Fig 5.11) ble kaliumbromid (KBr) brukt til løsningene. Datasettets $R^2 = 0,974$, og regresjonslinjen har et stigningstall på 0,168 med SE på 0,00836 (5%). Krysningspunktet er ved -41,9 og har SE på 18,6 (44,4%). For prøvene med 0 ppm Br er tellingene på 188, 150 og 168 cps. For kalibreringskurven til klor (Cl) ble natriumklorid (NaCl) brukt til løsningene (Fig. 5.12). Datasettets $R^2 = 0,974$, og den tilhørende regresjonslinjens stigningstall er 9,96 med ES på 0,491 (4,9%). Skjæringspunktet til regresjonslinjen er 18,3 med SE på 27,4 (150%). Datasettets prøver med 0 ppm Cl gir tellinger på 2,38, 2,46 og 2,72 cps.



Figur 5.11: Kalibreringskurve for Br. Dannet av prøver med 600, 300 og 150 ppm Br.



Figur 5.12: Kalibreringskurve for Cl. Dannet av prøver med 1 000, 500 og 250 ppm Cl.



Figur 5.13: Kalibreringskurver for S. Øverst: Kalibreringskurve laget med 100, 50 og 25 ppm S. Midten: Kalibreringskurve laget med 2 000, 1 000 og 500 ppm S. Nederst: Kalibreringskurve laget med 20 000, 10 000 og 5 000 ppm S. R^2 blir tydelig forbedret ved høyere konsentrasjoner, og 95 % konfidensintervallet blir mindre.

Kopper(II)sulfat-pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) også benyttet til løsningene for svovel (S). Tre forsøk var nødvendig før kalibreringskurven oppnådde ønsket kvalitet (Fig. 5.13). Første forsøk med 100, 50 og 25 ppm S løsninger gir et datasett med $R^2 = 0,213$, hvor regresjonslinjens stigningstall er 1,98 med SE på 0,993 (50,2%). Skjæringspunktet er -115 med SE på 80,2 (69,7%). Andre forsøk med 2 000, 1 000 og 500 ppm løsninger gir et datasett med $R^2 = 0,911$. Regresjonslinjens

stigningstall og skjæringspunkt er 26,7 og -2121, med SE på henholdsvis 2,51 (9,4%) og 289 (13,6%). Løsninger med 20 000, 10 000 og 5 000 ppm S gir et datasett hvor $R^2 = 0,985$. Regresjonslinjens stigningstall er 26,3 med SE på 0,98 (3,7%), og skjæringspunktet er -2617 med SE på 504 (19,3%). For alle forsøkene hadde 0 ppm-prøvene tellinger på mellom 52,8 – 85,2 cps. Data for alle kalibreringskurver er oppsummert i Tabell 5.1.

Tabell 5.1: Oversikt over kalibreringskurvenes data, både fra gamle og nye referanseprøver. For S er data hentet fra 3. forsøk. SE for stigningstall og skjæringspunkt er angitt i prosent til høyre for hver enkelt verdi.

Element	R^2	Stigningstall	SE	Skjæringspunkt	SE
Ca	0,996	$2,91 \cdot 10^{-4}$	1,6%	0,262	48,5%
K	0,998	$4,75 \cdot 10^{-4}$	1,2%	-0,0714	51,4%
Cu	0,489	0,335	25,5%	-87,4	37,3%
Sr	0,954	0,113	5,5%	34,8	60,4%
Fe	0,973	$7,17 \cdot 10^{-5}$	4,3%	-0,689	67,3%
Si	0,985	0,0237	3,2%	17,6	6,9%
Zn	0,917	0,136	8,4%	31,6	17,6%
Pb	-0,0277	-0,0315	135,6%	24,4	26,8%
Cu (ny)	0,995	0,395	2,1%	-4,08	61,7%
Se	0,993	0,247	2,54%	-69,8	43,7%
Br	0,974	0,168	5%	-41,9	44,4%
Cl	0,974	9,96	4,9%	18,3	150%
S	0,985	26,3	3,7%	-115	69,7%

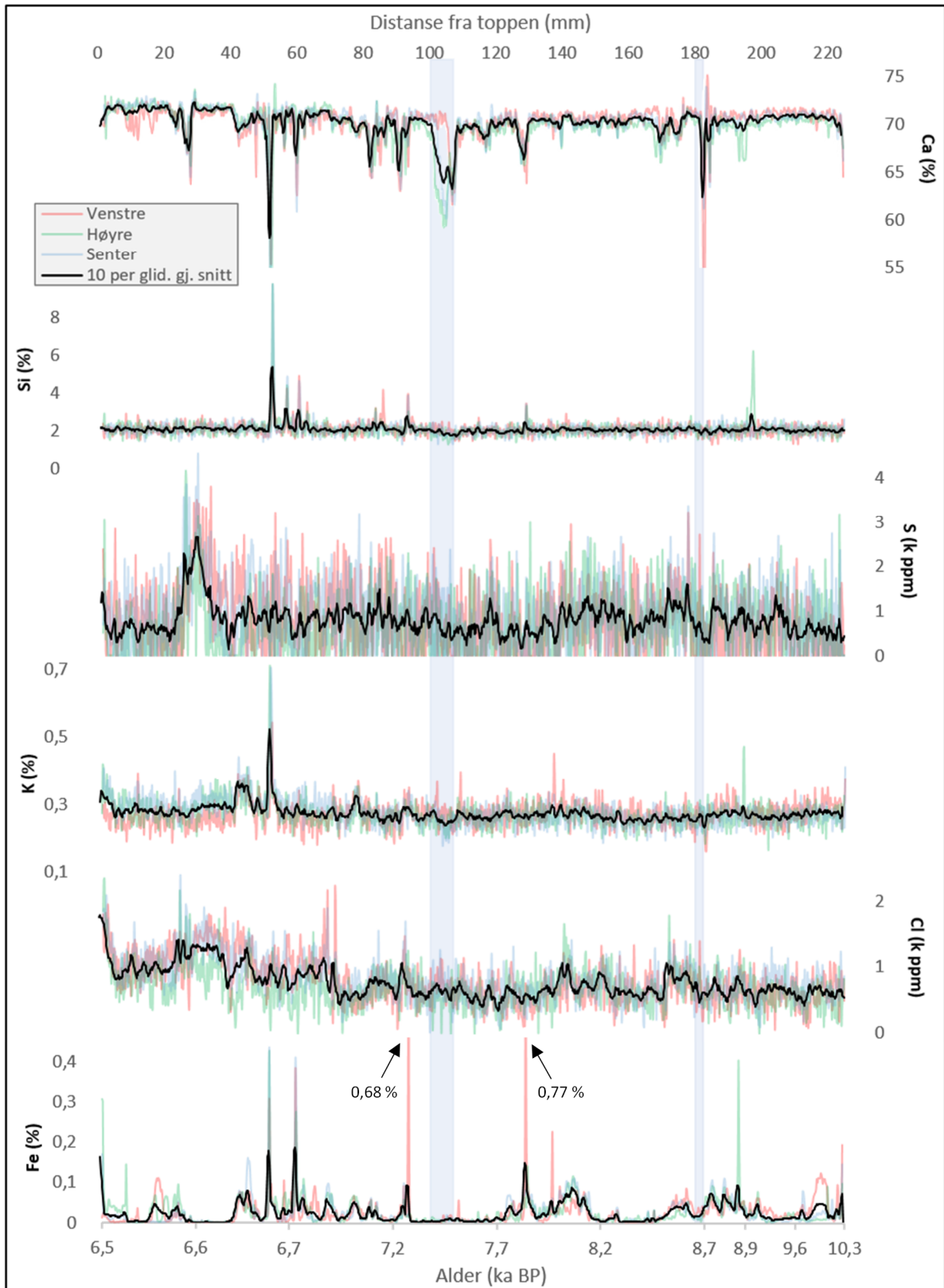
5.2 Elementkonsentrasjoner og -variasjoner

Informasjonen fra kalibreringskurvene i kapittel 5.1 er brukt til å konvertere rå, kvalitative data fra XRF-analysene, til kvantitative data i form av ppm eller %. Konsentrasjonene til elementene er plottet mot alder og distanse fra toppen av prøven. Programmet ModAge (Hercman and Pawlak, 2012) er brukt til å modellere alder-lengde forholdet. Aldersmodeller til WA-1 og BL-3B er tilgjengelig i Vedlegg 1 og 2.

De separate XRF-analysene av seksjon 1 og 2 for WA-1 (Fig. 4.5), og seksjon 1-5 for BL-3B (Fig. 4.6) er ved hjelp av overlappende XRF-analyser og elementvariasjonen til Ca, satt sammen til én seksjon for hver av stalagmittene. Ca gir utslag ved bruddene i prøvene og ved enkelte tydelige lamina, som dermed gir en sikker sammenslåing av seksjonene. Figurer fra sammenslåingene er å finne i Vedlegg 4.

5.2.1 Prøve WA-1

Elementkonsentrasjonene og -variasjonene for Ca, Si, S, K, Cl og Fe for WA-1 er samlet og presentert i Figur 5.14. For Ca ligger konsentrasjonsintervallet hovedsakelig mellom 67 - 71 %, med unntak av bruddsonene (103 – 109 og 181 – 185 mm), for enkelte lyse lamina hvor konsentrasjonen er lavere, og ved peaker (30, 49, 84, og 186 mm) hvor konsentrasjonen er opp mot 75 %. Reproduserbarheten er god, foruten enkelte områder med forskjøvede utslag og peaker med forsterkede utslag for ett spor.

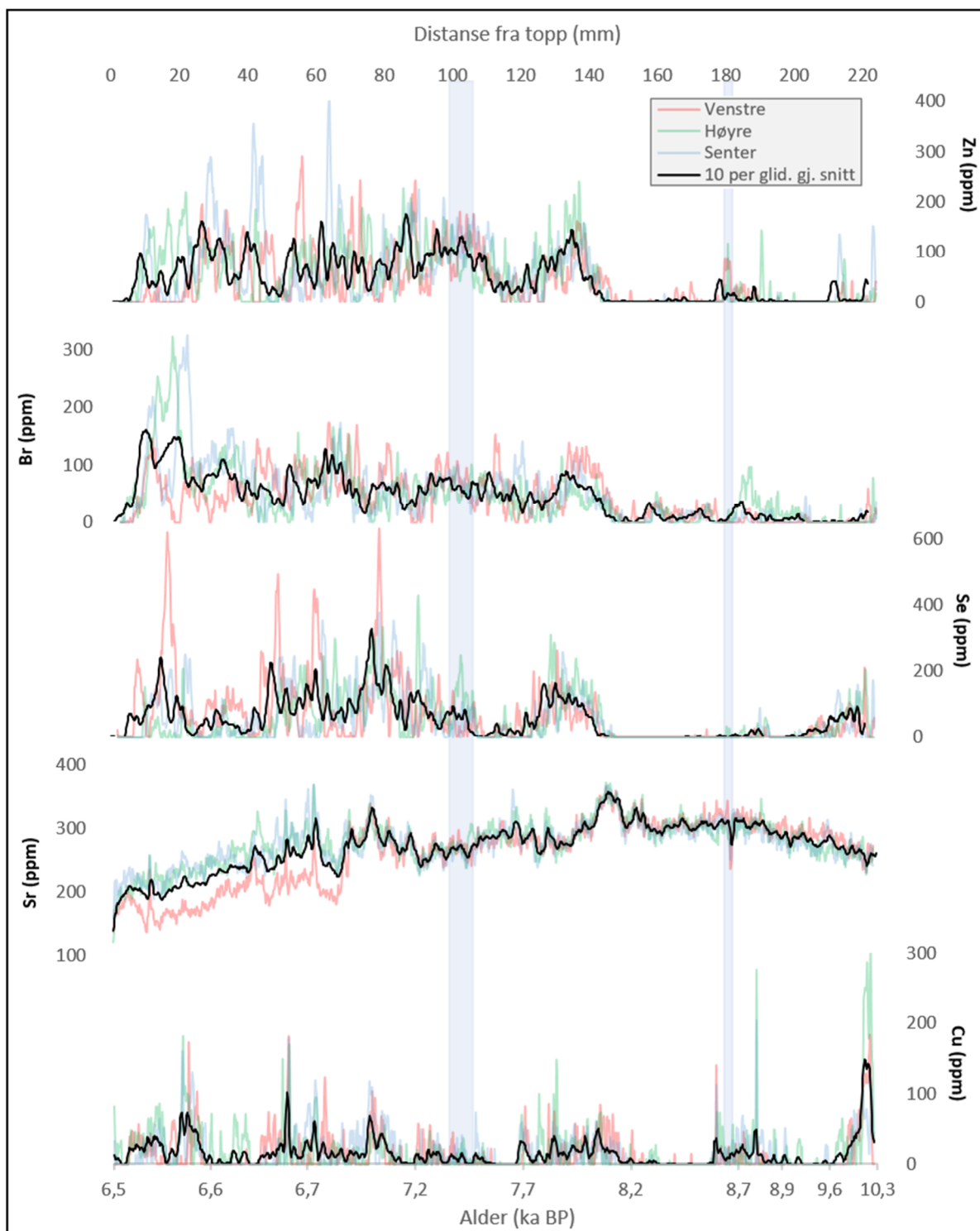


Figur 5.14: Elementkonsentrasjoner for Ca, Si, K Cl og Fe fra tre parallelle XRF-analyser for WA-1 i tidsrommet 10,3 – 6,5 ka BP. Skillet mellom seksjon 1 og 2 er ved 155 mm. De lyseblå områdene illustrerer posisjonen til prøvens to brudd. WA-1 endrer vekstrate ved 6,7 ka og 8,9 ka. Derfor har ikke aksemerkene på x-aksen lik avstand for tidsintervallene 6,5 – 6,7 ka BP, 6,7 – 8,9 ka BP og 8,9 – 10,3 ka BP.

Konsentrasjonen for Si ligger jevnt mellom 1,6 – 2,5 %, med unntak av peaker ved 52, 57, 61 og 85 (venstre spor), og 92, 127 og 195 mm (høyre spor). Foruten peakene viser sporene god reproduserbarhet. Signalet til S er preget av mye støy, med et konsentrasjonsintervall mellom 0 – 3000 ppm. Mellom 25 og 37 mm høynes konsentrasjonen for samtlige spor opp til mellom 3800 og 4600 ppm. For K samvarierer sporene jevnt mellom 0,22 – 0,32 %, med en forhøyet konsentrasjon på 0,4 – 0,45 %, i området ca. 43 – 47 mm fra toppen. 52 mm fra toppen synes en markant peak for samtlige spor, med en konsentrasjon på 0,71 %. Venstre spor har lavere peaker ved 102, 109, 137 og 140 mm, høyre spor har én peak ved 194 mm.

For Cl varierer konsentrasjonen mellom 50 og 1790 ppm fra 71 – 224 mm, med lik variasjon mellom alle sporene. Konsentrasjonsintervallet øker fra 71 mm til toppen av prøven, med konsentrasjoner mellom 350 og 1950 ppm. Peaker for både venstre og midtsporet opptrer her, med konsentrasjoner på opptil 2400 ppm. Signalet til Fe viser konsentrasjoner i tre forskjellige nivå; en jevn konsentrasjon på 0,03 – 0,08 %, områder med høyere konsentrasjoner på opptil 0,16 %, og distinkte peaker for alle spor med konsentrasjoner på opp til 1,11 %.

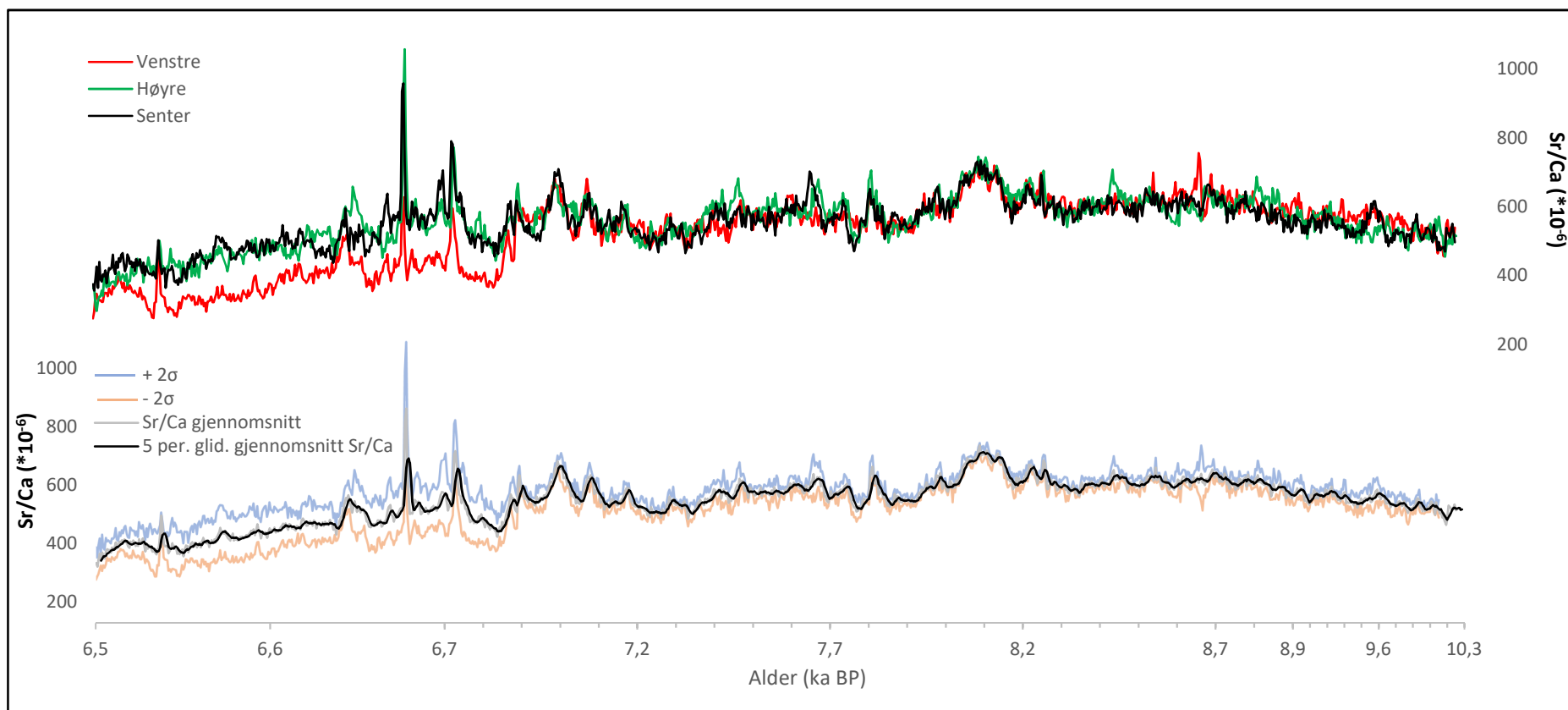
Elementkonsentrasjonene og -variasjonene for Zn, Br, Se, Sr og Cu for WA-1 er samlet og presentert i Figur 5.15. En tydelig likhet vises mellom Zn, Br og Se, som alle har et markant skille ved 148 mm, fra høyere konsentrasjoner med hyppige og store utslag av varierende styrke mellom sporene, til jevnt lavere konsentrasjoner og utslag med mindre variasjoner mellom sporene. Reproduserbarheten for Zn er svak med tanke på konsentrasjon, men variasjonen i områdene 25 – 38, 90 – 115 og 124 – 148 mm er bedre. Konsentrasjonen varierer fra 0 – 405 ppm. For Br er korrelasjonen mellom variasjonene relativt god, dog med ulik styrke og enkelte forskyvninger på utslagene. Konsentrasjonen varierer hovedsakelig mellom 0 – 175 ppm, men med peaker opp til 330 ppm. Områder med bedre korrelasjon mellom både variasjon og konsentrasjon for sporene er 52 – 71, 90 – 117 og 128 – 147 mm.



Figur 5.15: Elementprofiler for Zn, Br, Se, Sr og Cu fra tre parallelle XRF-analyser for WA-1 i tidsrommet 10,3 – 6,5 Ka BP. Skillet mellom seksjon 1 og 2 er ved 155 mm. De lyseblå områdene illustrerer posisjonen til prøvens to brudd. WA-1 endrer vekstrate ved 6,7 ka BP og 8,9 ka BP. Derfor har ikke aksemerkene på x-aksen lik avstand for tidsintervallene 6,5 – 6,7 ka BP, 6,7 – 8,9 ka BP og 8,9 – 10,3 ka BP.

Se har en svakere korrelasjon mellom sporene, men samvarierer i områdene 90 – 110 og 126 – 146 mm. Venstre spor skiller seg ut med flere høye peaker opp til 600 ppm, men konsentrasjonen ligger hovedsakelig mellom 0 – 220 ppm. Sr har, foruten lavere konsentrasjon for venstre spor mellom 6 – 71 mm, god korrelasjon mellom både konsentrasjon og variasjon for sporene. Også her vises en endring ved 148 mm, som for Sr er et tydelig fall i konsentrasjonen for samtlige spor. Konsentrasjonsintervallet er mellom 10 – 360 ppm. Konsentrasjonen til Cu ligger for det meste mellom 0 – 180 ppm, med peaker opp til 300 ppm. Reproduserbarheten for konsentrasjon er god, men er noe svak for variasjonen mellom sporene. Det kan ikke observeres en markant endring i konsentrasjonen ved 148 mm, som for Zn, Br og Se.

Sr/Ca-forholdet for WA-1 er illustrert i Figur 5.16. Gjennomsnittet av Sr/Ca-forholdet til sporene varierer fra $320 \cdot 10^{-6}$ til $860 \cdot 10^{-6}$. Reproduserbarheten for sporene er god, foruten venstre spor som gir lavere forhold enn senter og høyre spor – i likhet med signalet for Sr (Fig. 5.15). Gjennomsnittet av sporene blir derfor nokså likt som de individuelle sporene, og det 5-punkts glidende gjennomsnittet viser tydelige variasjoner. Den storskala trenden for tidsperioden Sr/Ca-forholdet representerer, viser en svak stigning fra 10 300 ka BP til ca. 9 500 ka BP, etterfulgt av en gradvis nedgang frem til 6 500 ka BP. Med et mindre perspektiv preges Sr/Ca-forholdet av små variasjoner.



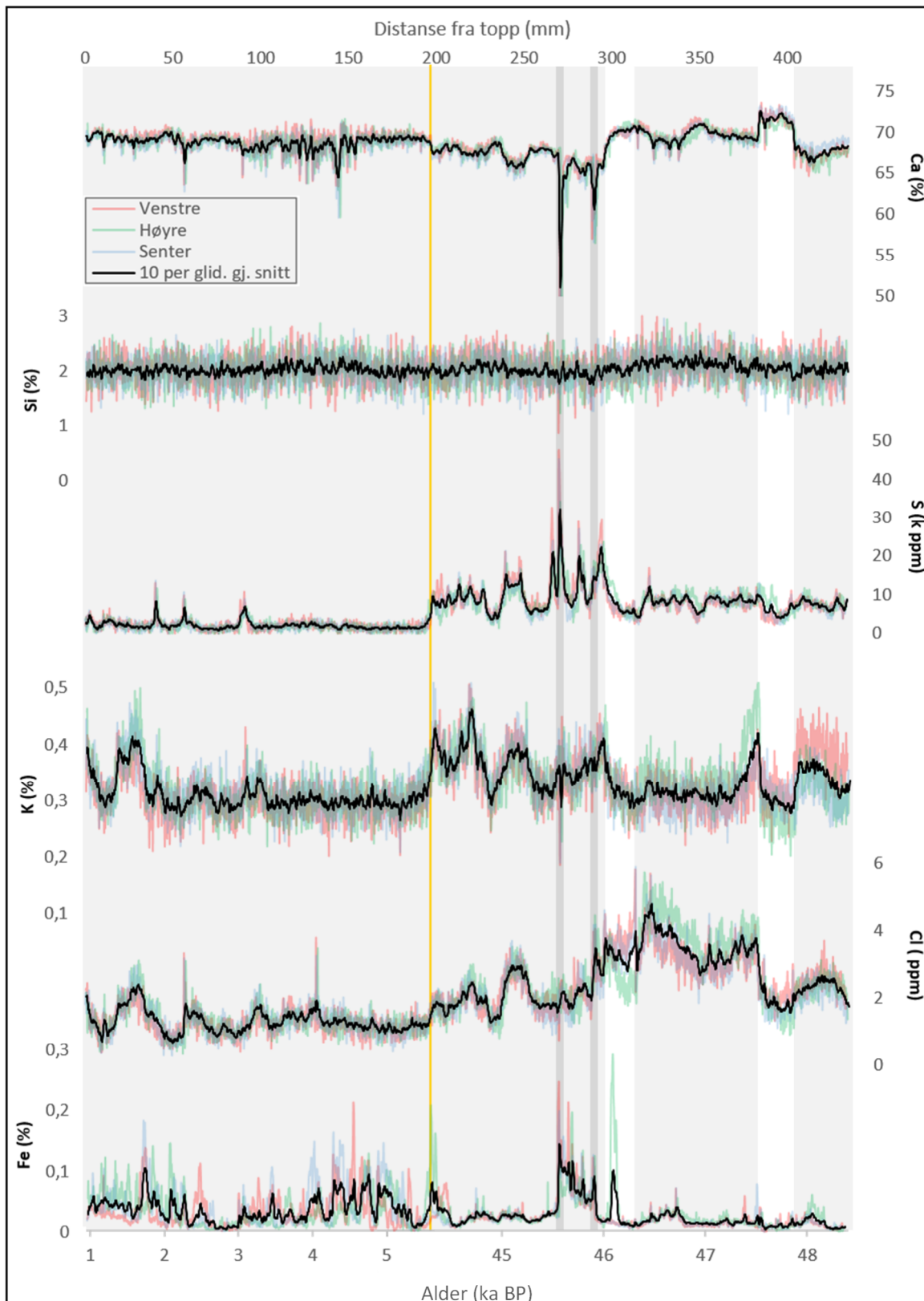
Figur 5.16: Øverst: Sr/Ca-forholdet til WA-1, for de tre parallelle XRF-analysene. Nederst: Det gjennomsnittlige Sr/Ca-forholdet av de tre parallelle XRF-analysene (grå linje), $\pm 2\sigma$ standardavvik og det tilhørende 5 punkts glidende gjennomsnittet (svart linje). WA-1 endrer vekstrate ved 6,7 ka BP og 8,9 ka BP. Derfor har ikke aksemerkene på x-aksen lik avstand for tidsintervallene 6,5 – 6,7 ka BP, 6,7 – 8,9 ka BP og 8,9 – 10,3 ka BP.

5.2.2 Prøve BL-3B

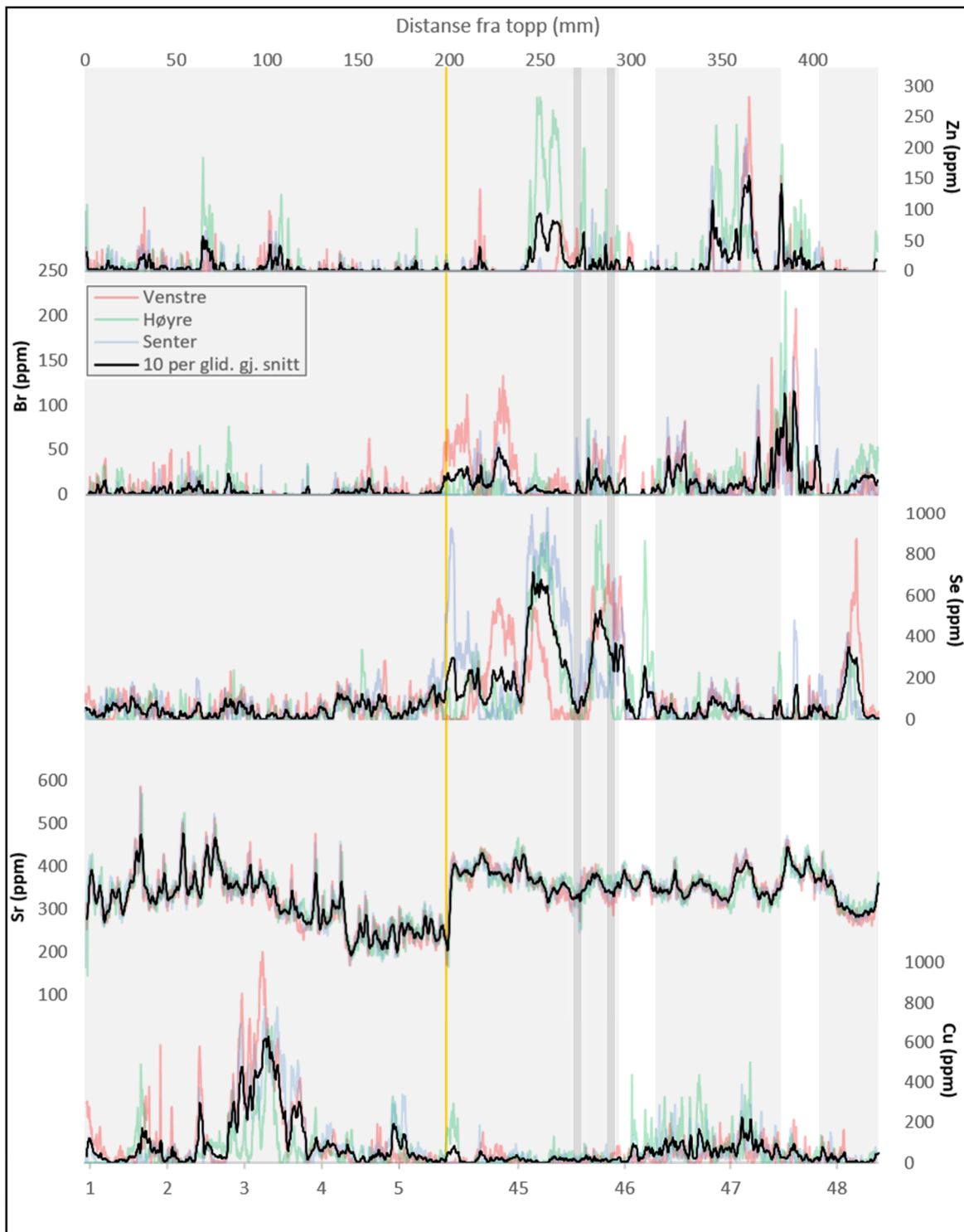
Elementkonsentrasjonene og -variasjonene for Ca, Si, S, K, Cl og Fe for BL-3B er samlet og presentert i Figur 5.17. Konsentrasjonen av Ca varierer mellom 59 og 73 %, med en tydelig nedgang ved bruddsonene. Sporene viser god reproduserbarhet. Overgangen mellom den eldste og yngste delen vises ved 148 mm. Den yngste delen har nokså jevn konsentrasjon, med større utslag og amplituder fra 92 – 260 mm, hvor kalsitten er noe porøs og kornete. Den eldre delen viser større svingninger i konsentrasjonen, hvor det er tydelig høyere konsentrasjon for seksjon 2. Si viser en jevn konsentrasjon på 1,5 – 2,5 %, men er noe preget av støy og punktvis utslag.

S viser en god reproduserbarhet, og har i den yngste delen en jevn konsentrasjon på mellom 1 000 – 4 500 ppm, med peaker opp til 13 700 ppm. Trenden endres tydelig ved overgangen til den eldre delen, med større og hyppigere svingninger, og konsentrasjonen er jevnt høyere med peaker opp til 47 300 ppm. K har mellom 0 – 27 mm svingende konsentrasjon, med en ellers jevn konsentrasjon på mellom 0,2 – 0,37 % i den yngste delen. Den eldre delen preges også av større og hyppigere variasjoner med konsentrasjoner opp til 0,5 %. Fra 405 – 438 mm har venstre spor høyere konsentrasjon enn senter og høyre spor, men med lik trend. Ellers er reproduserbarheten er god.

Cl viser god reproduserbarhet, med konsentrasjoner fra 350 – 3 800 ppm i den yngste delen, og fra 930 – 5 800 ppm i den eldste. Endringene i konsentrasjonen gjennom prøven korrelerer godt med K i de samme områdene. For Fe er signalet preget av hyppige og store svingninger i den yngste delen, med konsentrasjoner fra 0 – 0,22 %. Reproduserbarheten i denne delen er svakere. Overgangen til den eldre delen er tydelig, med bedre reproduserbarhet og jevnt lavere konsentrasjon, på mellom 0 – 0,08 %. Mellom 268 – 292 mm gir samtlige spor store utslag, som følge av oksidert jern på overflaten av prøven. Utslaget for høyre spor ved 302 mm er trolig en jernpartikkel.



Figur 5.17: Elementkonsentrasjoner for Ca, Si, K Cl og Fe fra tre parallelle XRF-analyser for BL-3B i tidsrommet 48,4 – 44,4 og 5,64 – 0,95 Ka BP. Hiatusen er markert med gul linje. To mørk grå områder illustrerer posisjonen til bruddene i prøven. De fem seksjonenes områder er markert lysegrå og hvite; seksjon 1 er lysegrått område lengst til høyre, seksjon 2 er hvitt område nest lengst til venstre, osv.

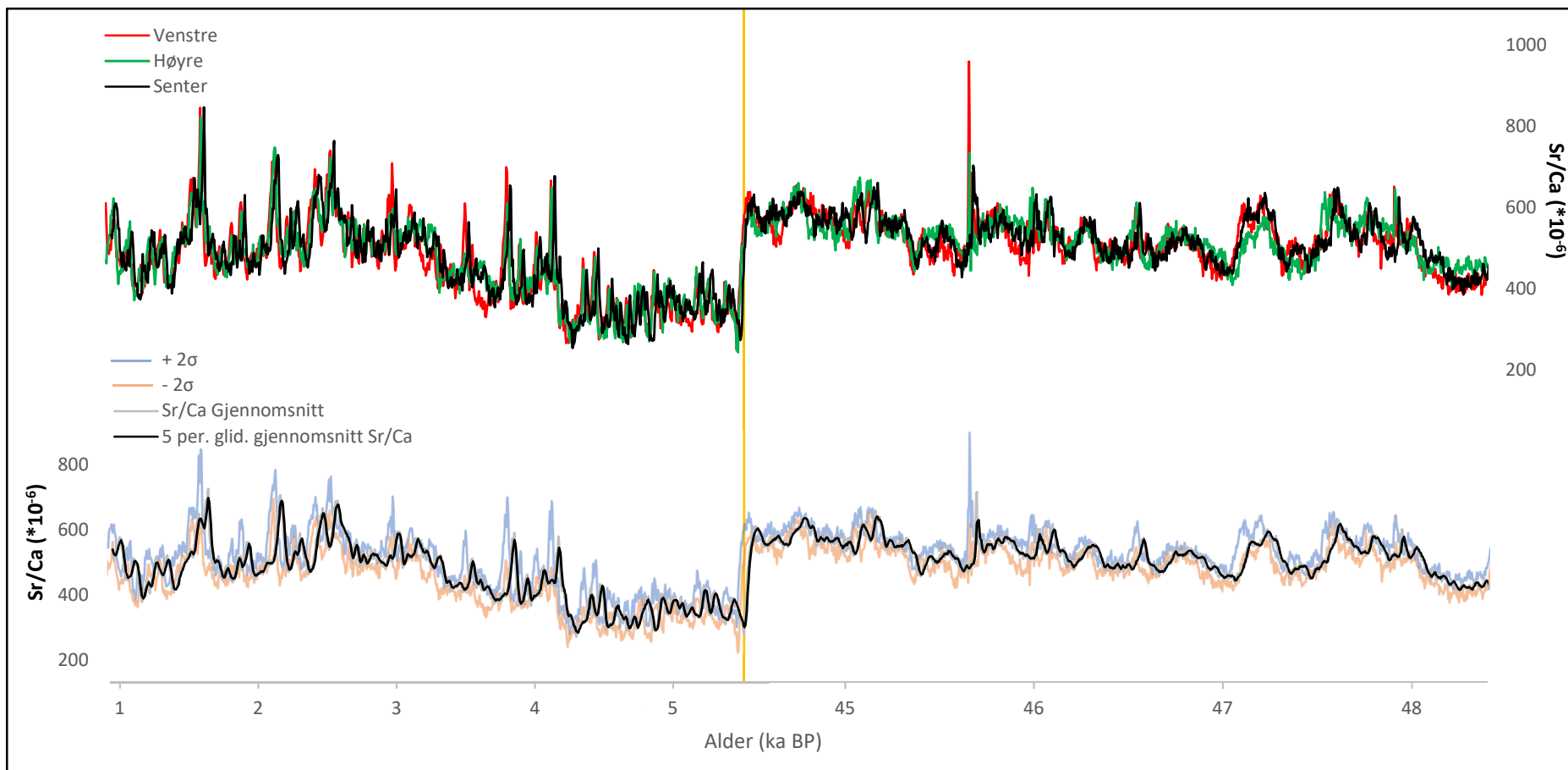


Figur 5.18: Elementkonsentrasjoner for Zn, Br, Se, Sr og Cu fra tre parallelle XRF-analyser for BL-3B i tidsrommet 48,4 – 44,4 og 5,64 – 0,95 Ka BP. Hiatusen er markert med gul linje. To mørk grå områder illustrerer posisjonen til bruddene i prøven. De forskjellige seksjonene er markert med lysegrå og hvite områder; seksjon 1 er lysegrått område lengst til høyre, seksjon 2 er hvitt område nest lengst til høyre, osv.

Elementkonsentrasjonene og -variasjonene for Zn, Br, Se, Sr og Cu for BL-3B er samlet og presentert i Figur 5.18. Zn gir periodevise utslag i yngste del, for det meste som punktvis utslag, med konsentrasjoner på opp til 180 ppm. Fra 247 mm blir utslagene større, med konsentrasjoner opp til 280 ppm. Reproduserbarheten er dog relativt dårlig for hele prøven. Br og Se endrer begge oppførsel ved 198 mm. I den yngste delen er utslagene hovedsakelig punktvis med konsentrasjoner på mellom 0 – 73 og 0 – 340 ppm, respektivt. I den eldste delen er konsentrasjonene høyere, opp til 230 for Br og 1 030 ppm for Se, hvor begge elementene har topper over lengre distanser.

Sr viser god reproduserbarhet og en tydelig endring i konsentrasjonen ved hiatusen. Svingninger i konsentrasjonen forekommer jevnlig gjennom hele prøven. I den eldste delen er konsentrasjonen mellom 260 og 470 ppm, med en svak nedgang mellom 200 – 250 mm. I den yngste delen varierer konsentrasjonen fra 170 til 590 ppm. Fra 0 – 70 mm stiger konsentrasjonen, men synker igjen mellom 70 – 145 mm. For Cu er reproduserbarheten noe svak, men samtlige spor viser klart høynede verdier mellom 78 – 120 mm og noe svakere ved 300 – 420 mm, hvor konsentrasjonene kommer opp i henholdsvis 1 050 og 500 ppm.

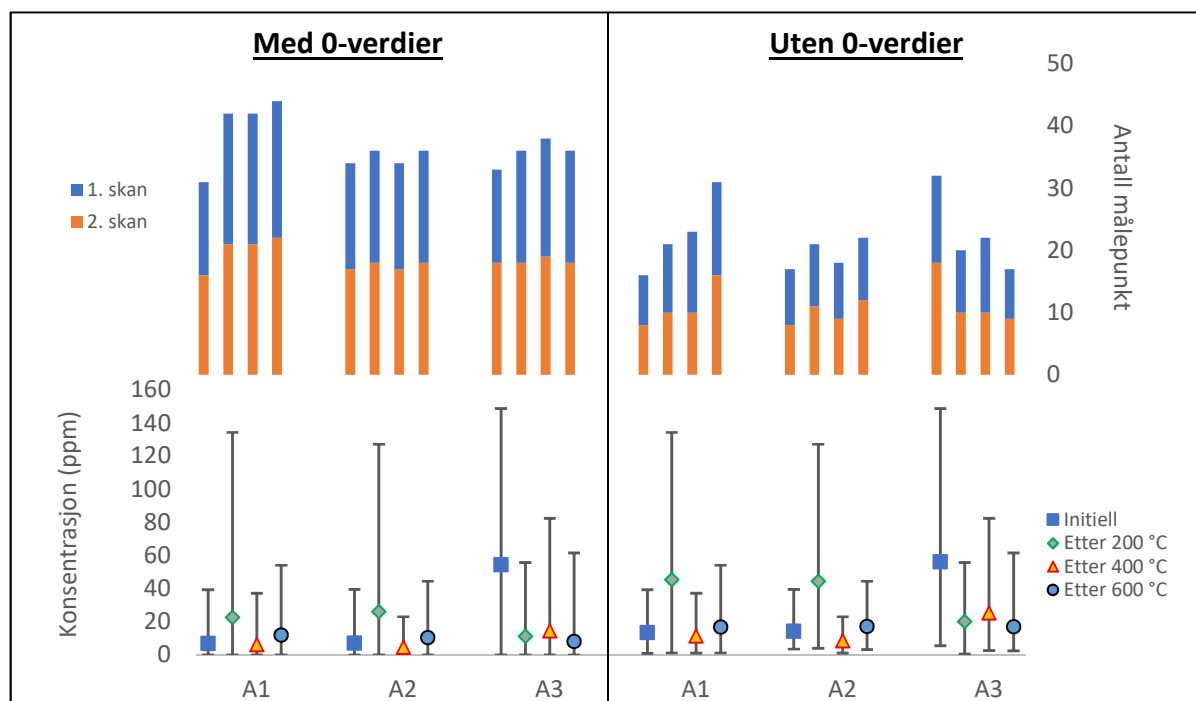
Sr/Ca-forholdet for BL-3B er illustrert i Figur 5.19. Reproduserbarheten er god, og forholdets variasjon styres tydelig av Sr-konsentrasjonen. For den eldre delen er det gjennomsnittlige Sr/Ca-forholdet mellom $430 \cdot 10^{-6}$ og $640 \cdot 10^{-6}$, med en peak på $720 \cdot 10^{-6}$. I den yngre delen varierer forholdet mellom $270 \cdot 10^{-6}$ og $720 \cdot 10^{-6}$. Overgangen ved 5,6 ka/44,4 ka er også her tydelig markert, og det 5-punkts glidende gjennomsnittet viser tydelige variasjoner.



Figur 5.19: Øverst: Sr/Ca-forholdet til BL-3B, fra de tre parallelle XRF-analysene. Nederst: Det gjennomsnittlige Sr/Ca-forholdet av de tre parallelle XRF-analysene (grå linje) og det tilhørende 5 punkts glidende gjennomsnittet (svart linje). Gul linje markerer hiatusen.

5.3 Laboratoriemetoder

Totalt 36 prøver hentet fra både WA-1 og BL-3B ble benyttet for fem forskjellige laboratoriemetoder. Resultatene presenteres i Figur 5.21 – 5.68, hvor gjennomsnittlig, maksimum og minimum ppm for hver prøve, samt antall målepunkter for begge skanningene, er presentert for elementene av interesse. Prøvene er navngitt med en bokstav (A, B eller C) for hvilket utsnitt de tilhører, og nummerert fra 1-12. Vedrørende gjennomsnittlig ppm og antall målepunkt ble det besluttet å ikke inkludere målinger med 0 ppm i resultatet, siden dataene ikke vil reflektere en eventuell nedgang i antall målepunkt. Den relative endringen i konsentrasjon (gjennomsnittlig) mellom før og etter oppvarmingene ble ikke signifikant påvirket av denne avgjørelsen (Fig. 5.20). Grunnet omfanget av data vil resultatet fra oppvarming beskrives utsnitt for utsnitt, og de resterende metodene beskrives samlet for hvert element.



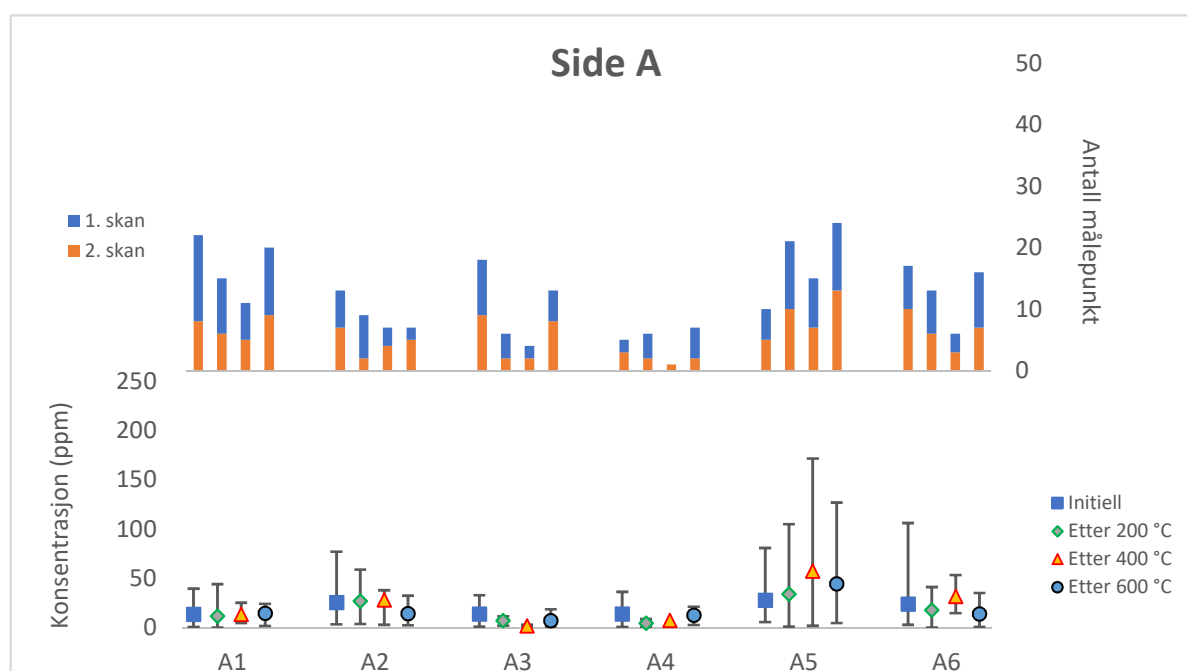
Figur 5.20: Resultat for prøvene A1-A3 etter oppvarming, med og uten 0-verdier. Den relative endringen i gjennomsnittlig konsentrasjon etter hver oppvarming endres ikke, og konsentrasjonen endres kun minimalt. Minimumskonsentrasjon vil naturligvis være 0 for alle prøver om det inkluderes. Antall målepunkt med 0-verdier representerer det totale antallet målepunkt, men 0-verdier representerer verdiene antall målepunkt hvor hvert respektive element gir utslag, og viser en eventuell økning/minskning i antallet.

5.3.1 Oppvarming

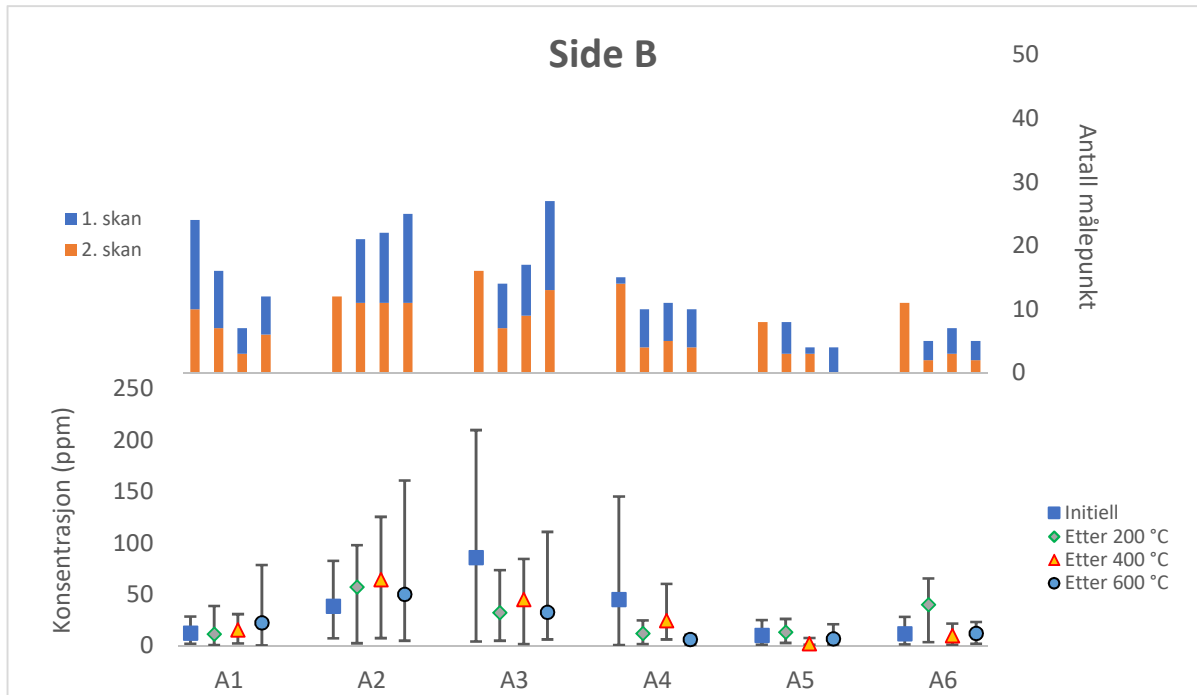
Prøve 1 – 6 fra hvert utsnitt ble testet for stegvis oppvarming til 600 °C. Resultatet for Br blir fremstilt i dette delkapittelet.

Brom i utsnitt A

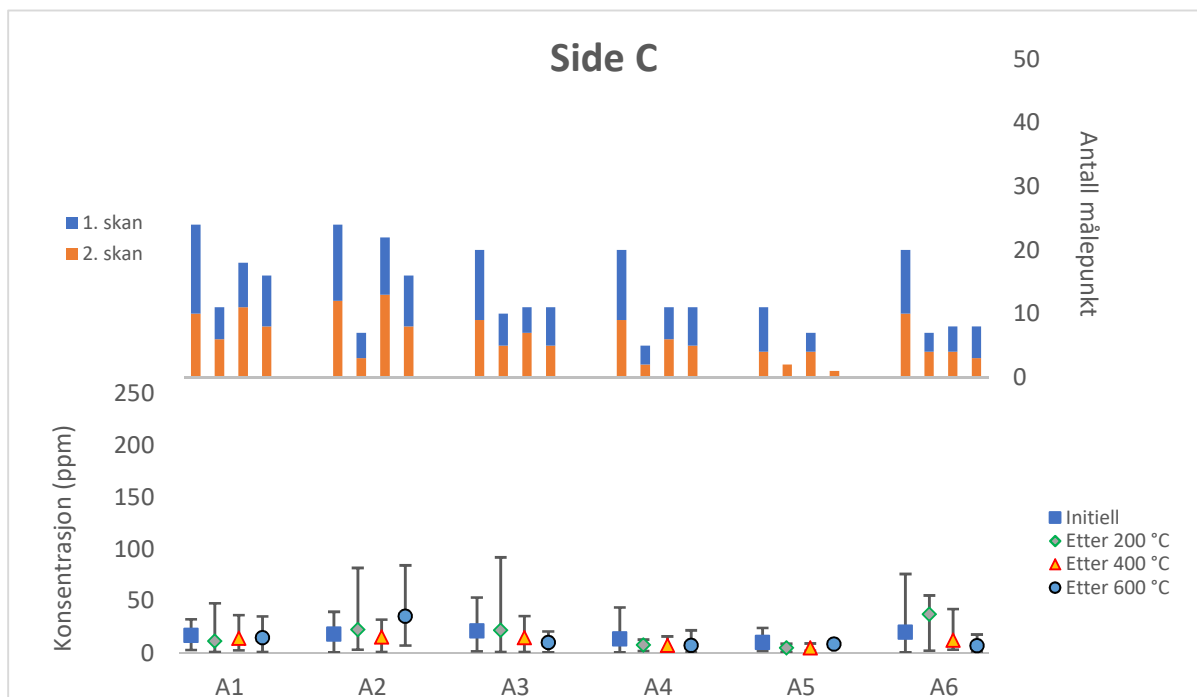
Resultatet for utsnitt A er presentert i Figur 5.21 – 5.24. For 11 prøveoverflater er den gjennomsnittlige konsentrasjonen høyest *før* oppvarming, hvorav fire viser en jevn eller synkende nedgang i konsentrasjon for videre oppvarminger (A3 og A4 side C, A4 og A5 side D). For 12 prøveoverflater er maksimum ppm høyest *før* oppvarming, hvor to har en videre jevn nedgang etter hver oppvarming (A2 side A, A6 side C). Gjennomsnittlig konsentrasjon er for de fleste av prøveoverflatene mellom 10 – 40 ppm, noe høyere for A2 og A3 side B. Antall målepunkt varierer stort, og for prøvene A2, A3, A5 og A6 side B gav den initielle XRF-analysen ingen signal på 1. skan. Maks antall målepunkt per skanning er 18 (A4 side D, 1. skan). 17 prøveoverflater har flest antall målepunkt før oppvarming, hvor 7 har jevnt eller synkende antall ved videre oppvarming (A2 side A, A4 og A6 side B, A3 og A6 side C, A3 og A5 side D).



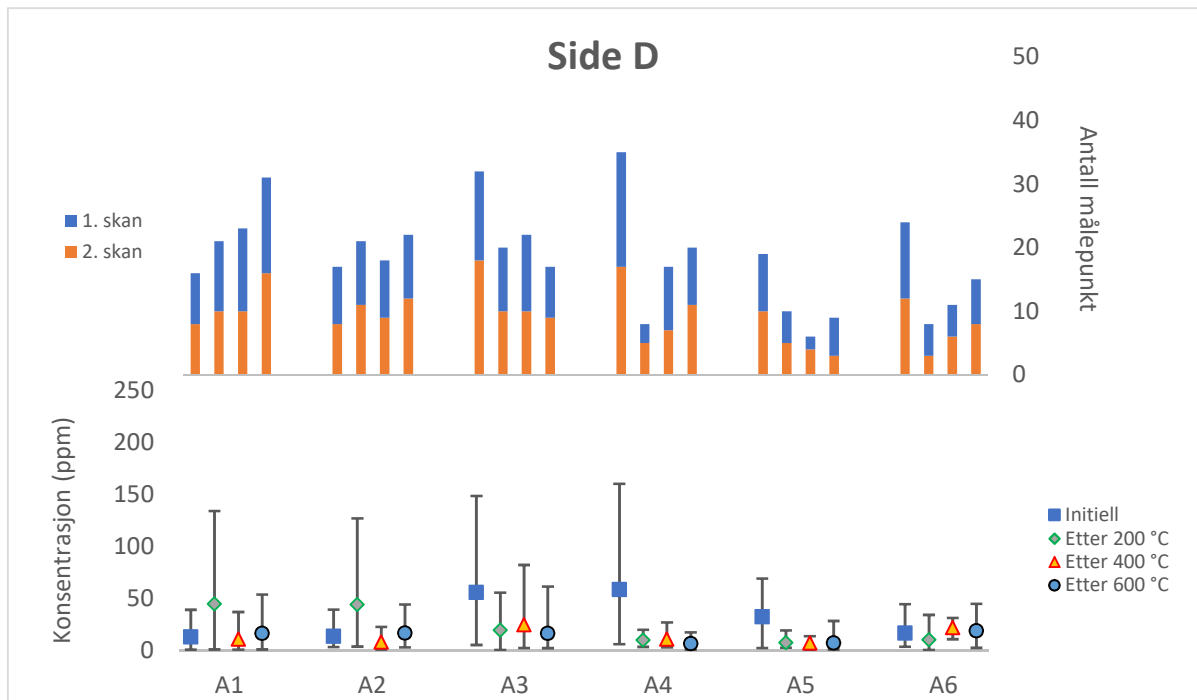
Figur 5.21: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side A av hver prøve fra utsnitt A.



Figur 5.22: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side B av hver prøve fra utsnitt A.



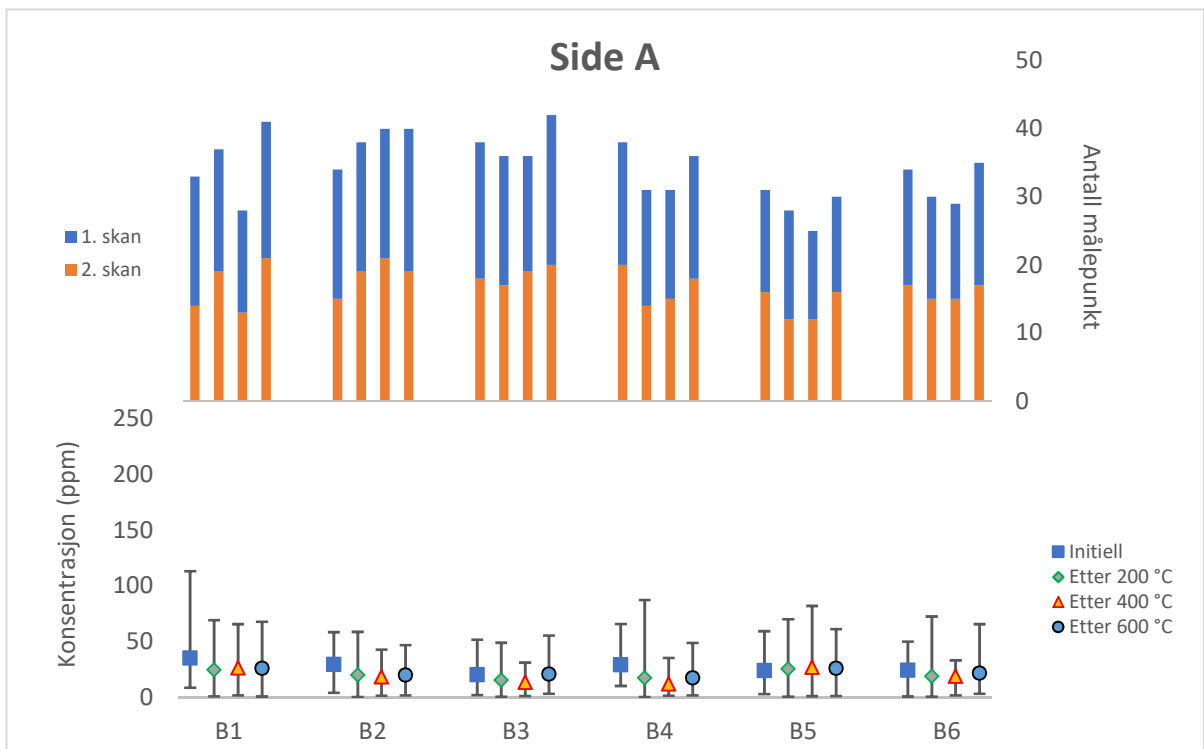
Figur 5.23: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side C av hver prøve fra utsnitt A.



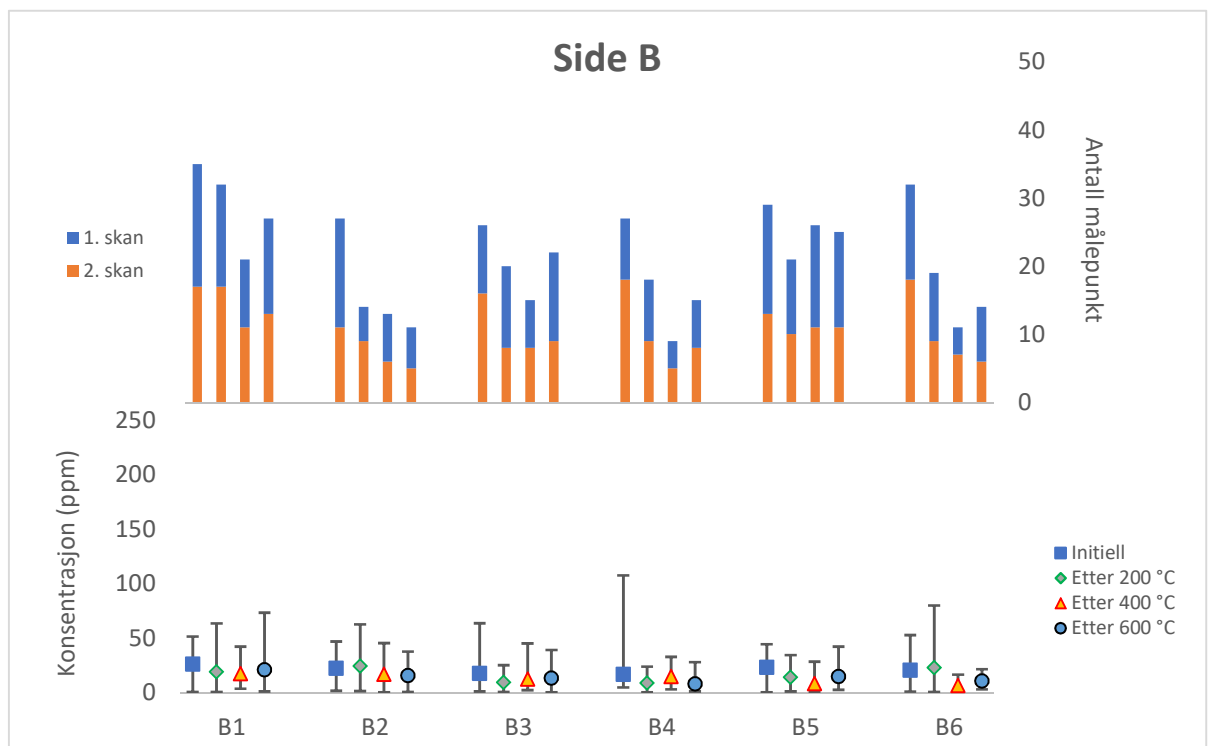
Figur 5.24: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side D av hver prøve fra utsnitt A.

Brom i utsnitt B

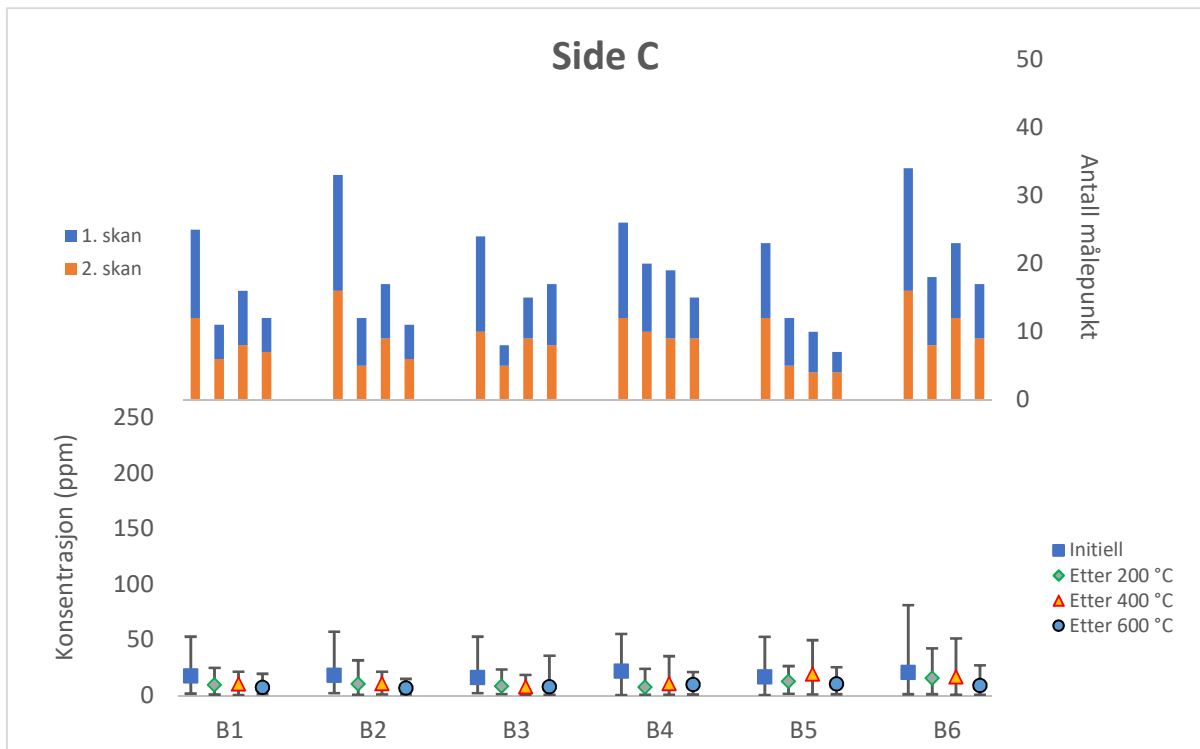
Resultatet for side B er presentert i Figur 5.25 – 5.28. For 16 prøveoverflater er den gjennomsnittlige konsentrasjonen høyest *før* oppvarming, hvorav fire viser en jevn eller synkende nedgang i konsentrasjon for videre oppvarminger (B1, B2 og B4 side A, B1 og B3 side B, B1-B4 side C, B3 og B5 side D). Maksimum ppm er for 13 prøveoverflater høyest *før* oppvarming, hvor to har en videre jevn nedgang etter hver oppvarming (B1 side A, B1, B2 side C, B5 side D). Den gjennomsnittlige konsentrasjonen er mellom 7 – 32 ppm for samtlige prøveoverflater. For 20 prøveoverflater er antall målepunkt høyest før oppvarming, hvor 3 har jevnt eller synkende antall målepunkt ved videre oppvarming (B2 side B, B4 og B5 side C). For side A er antall målepunkt jevnt innad for hver prøve, og høyt – mellom 13 og 21 for begge skanninger. For de resterende sidene er antallet lavere og mer varierende.



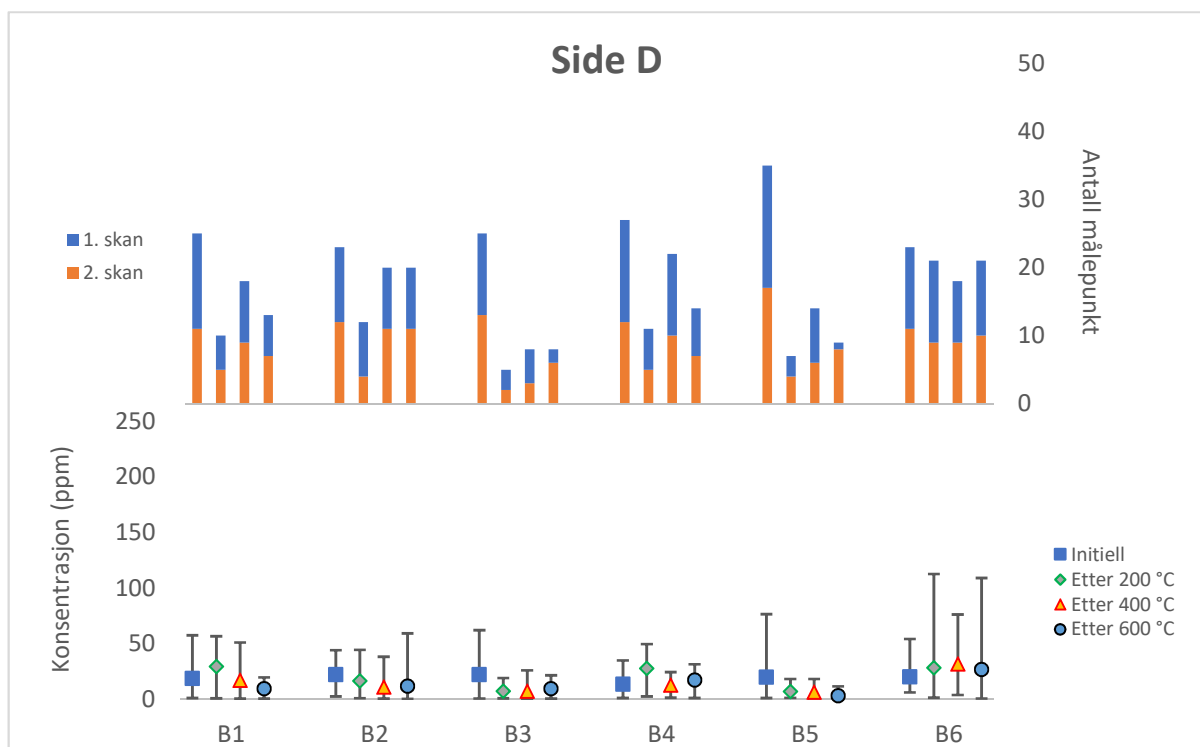
Figur 5.26: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side A av hver prøve fra utsnitt B.



Figur 5.25: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side B av hver prøve fra utsnitt B.



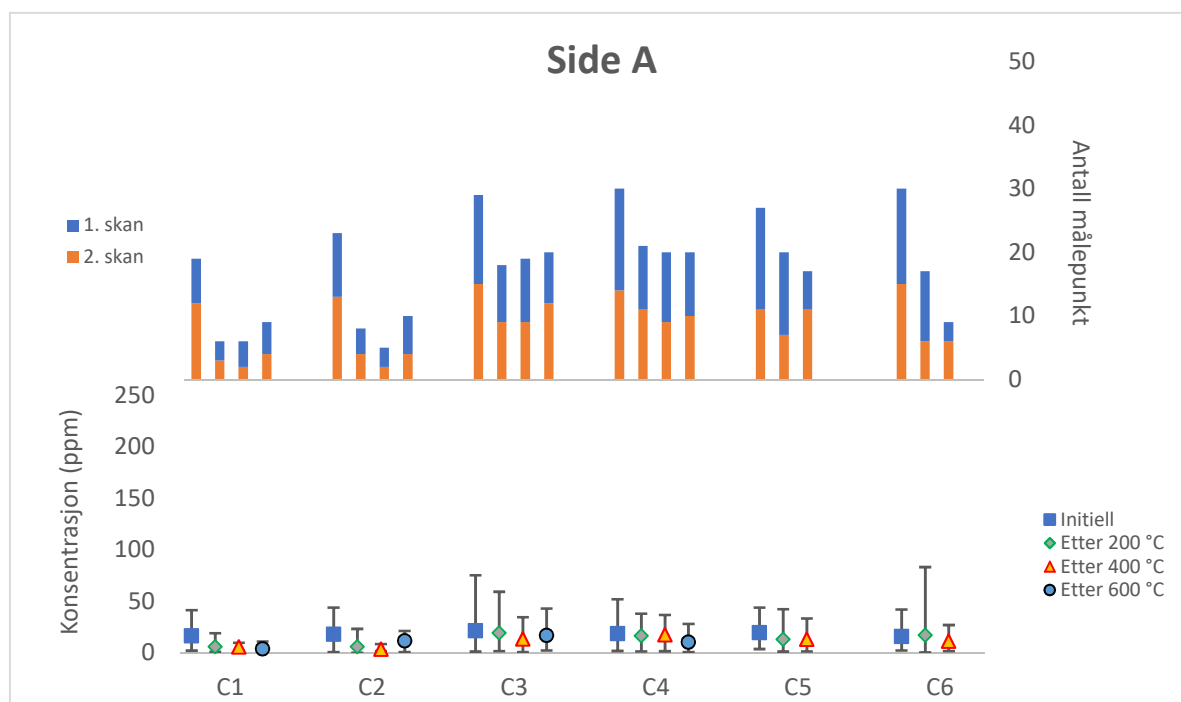
Figur 5.27: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side C av hver prøve fra utsnitt B.



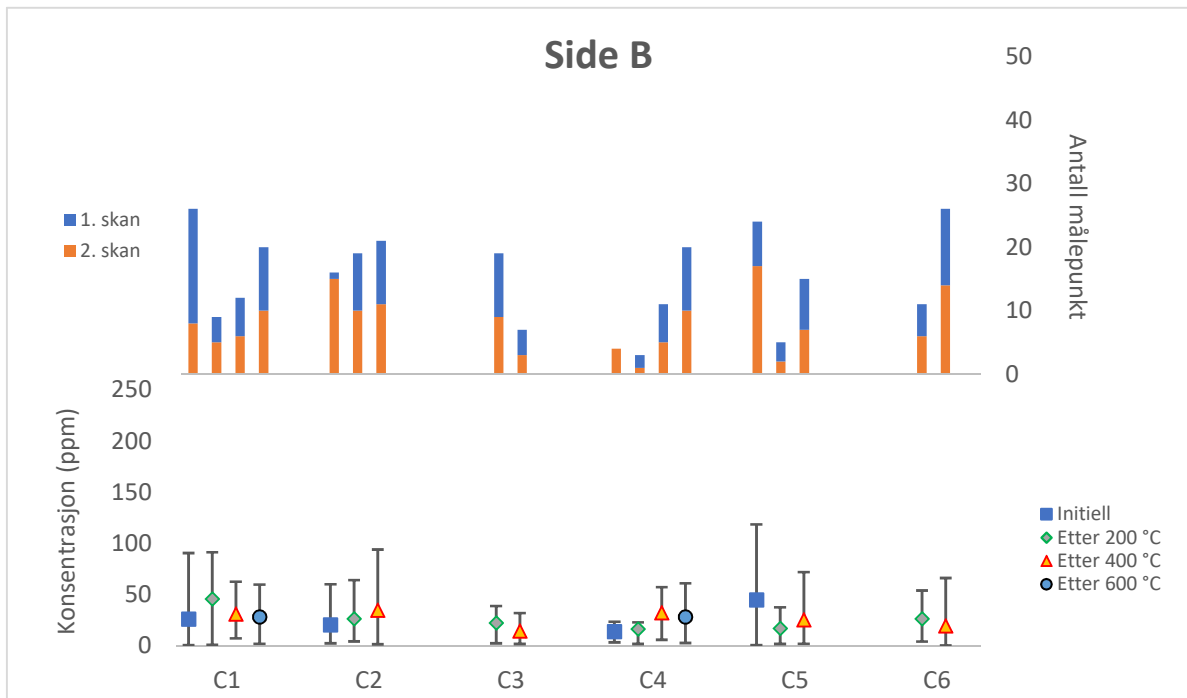
Figur 5.28: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side D av hver prøve fra utsnitt B.

Brom i utsnitt C

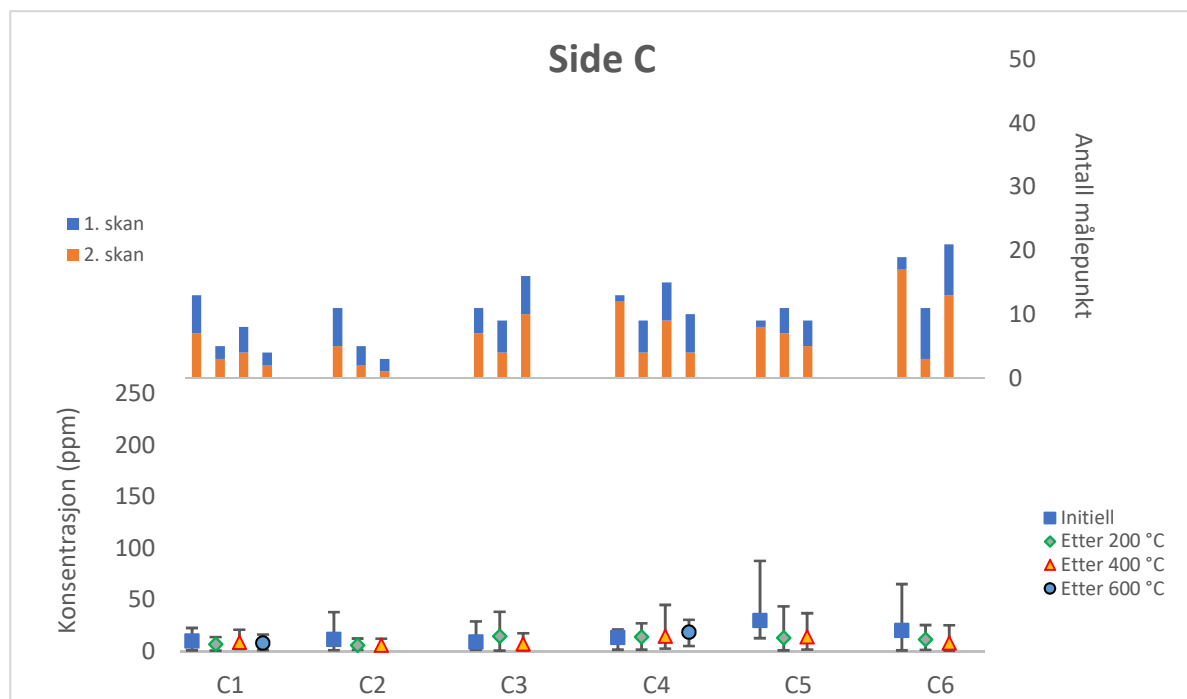
Resultatet for utsnitt C er presentert i Figur 5.29 – 5.32. Etter oppvarming til 400 og 600 °C var flere prøver smuldret delvis eller totalt opp. Av den grunn mangler det data for C5 side A etter 400 °C, samt C5 og C6 side A og C2, C3, C5 og C6 side B, C og D etter 600 °C. For prøve C3 og C6 side B gav den initielle analysen ingen signal for hverken av skanningene. Situasjonen var lik for 1. skan av C4 side B. Videre beskrivelse vil derfor kun gjelde på prøveoverflater med fullstendig datasett for alle oppvarminger. 7 prøveoverflater har høyest gjennomsnittlig konsentrasjon *før* oppvarming, hvor 3 av dem har en jevn, lavere gjennomsnittlig konsentrasjon etter videre oppvarming (C1 Side A, C og D, C4 side A). Samtlige prøveoverflater har gjennomsnittlige konsentrasjonen under 50 ppm. 7 prøveoverflater har høyeste maksimum konsentrasjon *før* oppvarming. Én av dem har jevnt lavere maksimum etter videre oppvarming (C4 side A). 6 prøveoverflater har høyest antall målepunkt før oppvarming, hvorav én har jevnt eller synkende antall målepunkt ved videre oppvarming (C4 side A).



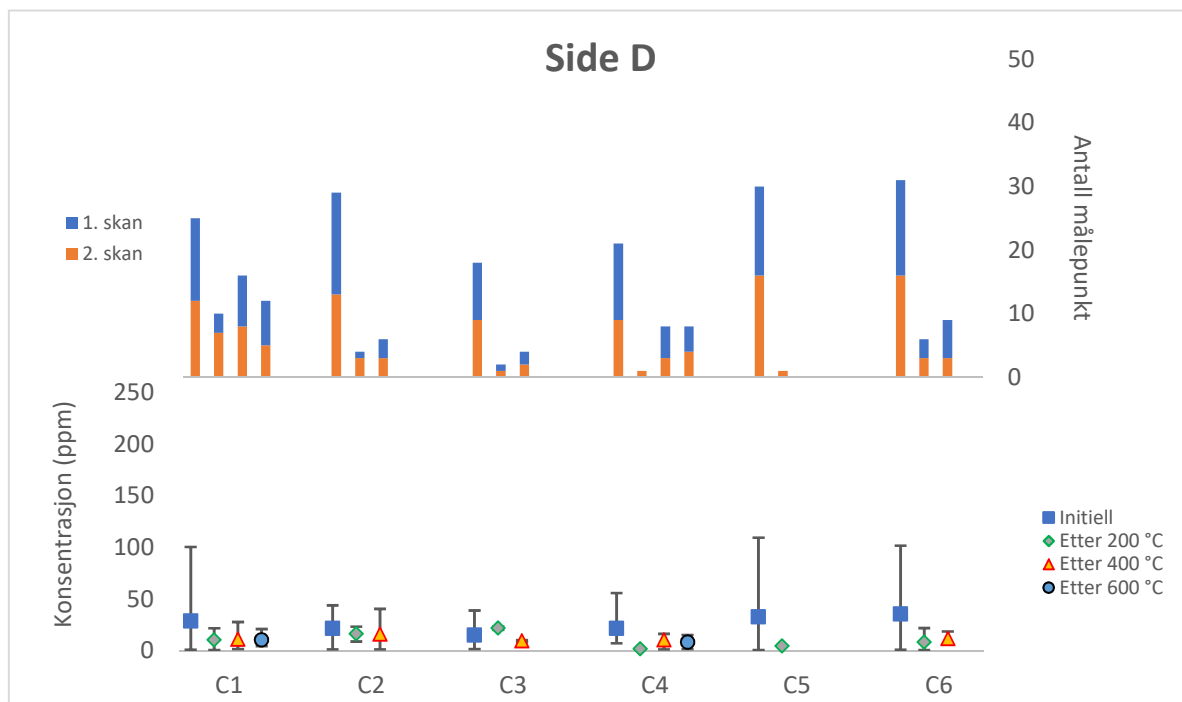
Figur 5.29: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side A av hver prøve fra utsnitt C. For C5 var overflaten ikke intakt til å kunne utføre XRF-analyse etter 600 °C



Figur 5.30: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side B av hver prøve fra utsnitt C. Den initielle XRF-analysen gav ingen signal for C3 og C6, ei heller for 1. skan til C4. For C2, C3, C5 og C6 var overflaten ikke intakt til å kunne utføre XRF-analyse etter 600 °C.



Figur 5.31: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side C av hver prøve fra utsnitt C. For C2, C3, C5 og C6 var overflaten ikke intakt til å kunne utføre XRF-analyse etter 600 °C



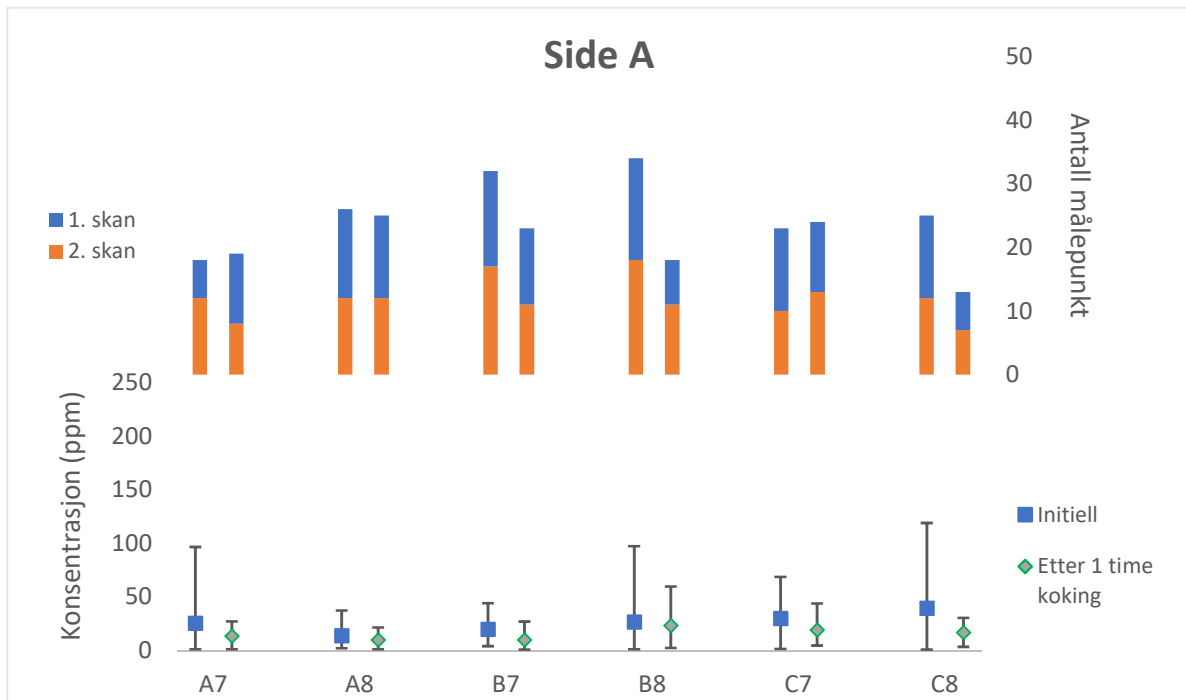
Figur 5.30: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side D av hver prøve fra utsnitt C. For C var overflaten ikke intakt til å kunne utføre XRF-analyse etter 400 og 600 °C. For C2, C3, C5 og C6 var overflaten ikke intakt til å kunne utføre XRF-analyse etter 600 °C

5.3.2 Koking i destillert vann

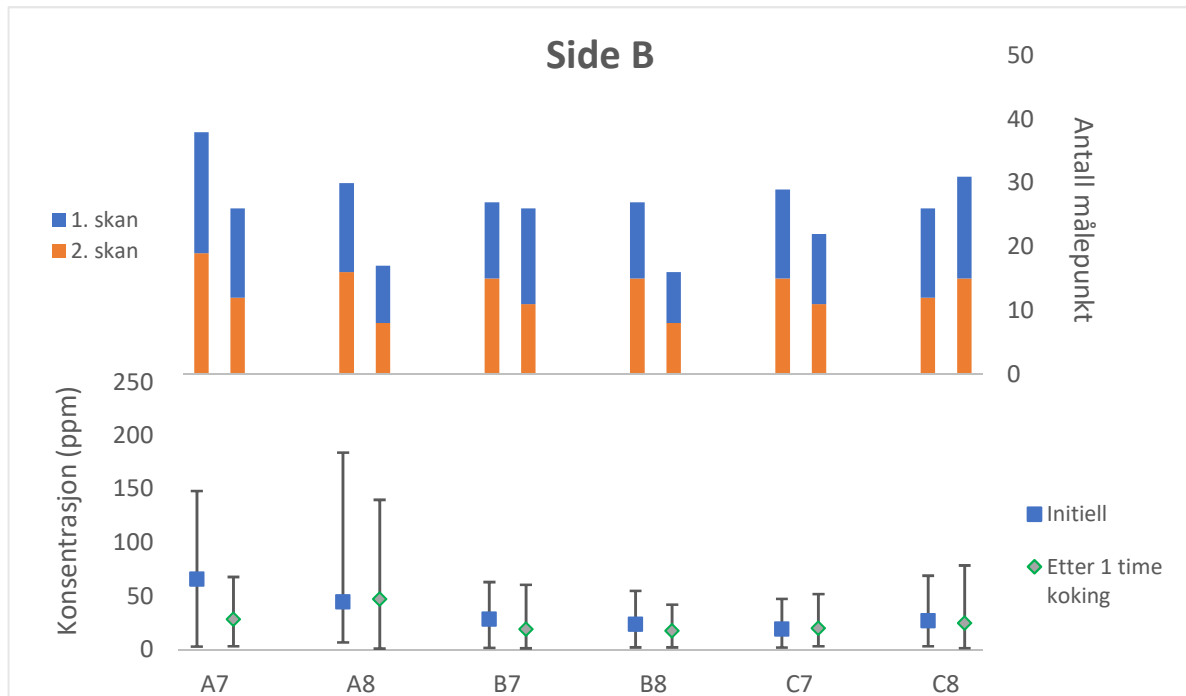
Til koking i destillert vann ble prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt benyttet. Her presenteres data for Br i Figur 5.33 – 5.36 og S i Figur 5.37 – 5.40. Vektdifferansen mellom før og etter koking er $0,0027 \pm 0,00151$ g. Dette tilsvarer $0,926 \mu\text{m CaCO}_3$ fjernet fra hver side av prøven.

Br

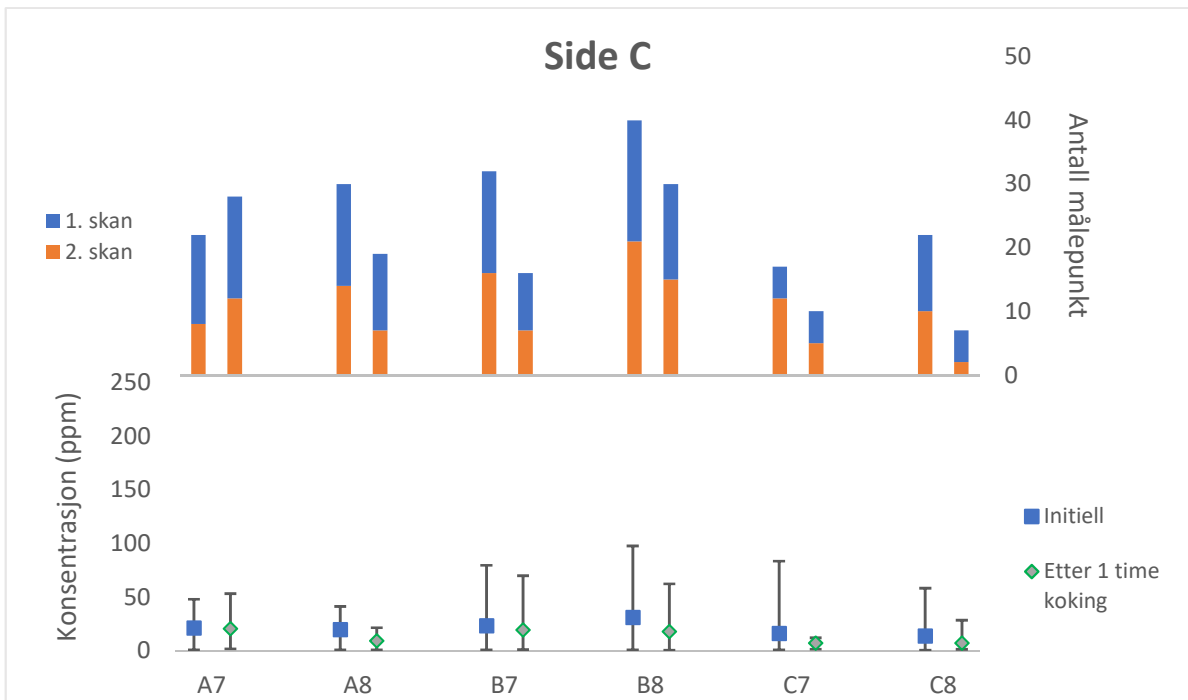
Utenom A8 side B og A7, B7 og B8 side D17 har alle prøveoverflatene høyest gjennomsnittlig konsentrasjon før koking – mellom 7 og 66 ppm. Forskjellen er dog ikke signifikant for alle prøver. Samtlige prøveoverflater utenom C7 og C8 side B, A7 side C og A7, A8 og B8 side D har høyest maksimum konsentrasjon før koking, opp til 185 ppm. 17 av 24 prøveoverflater har flest antall målepunkt før koking, hvor mengden varierer mellom 1 til 22 målepunkt. Forholdet mellom mengden målepunkt for 1. og 2. skan er god for de fleste prøveoverflatene.



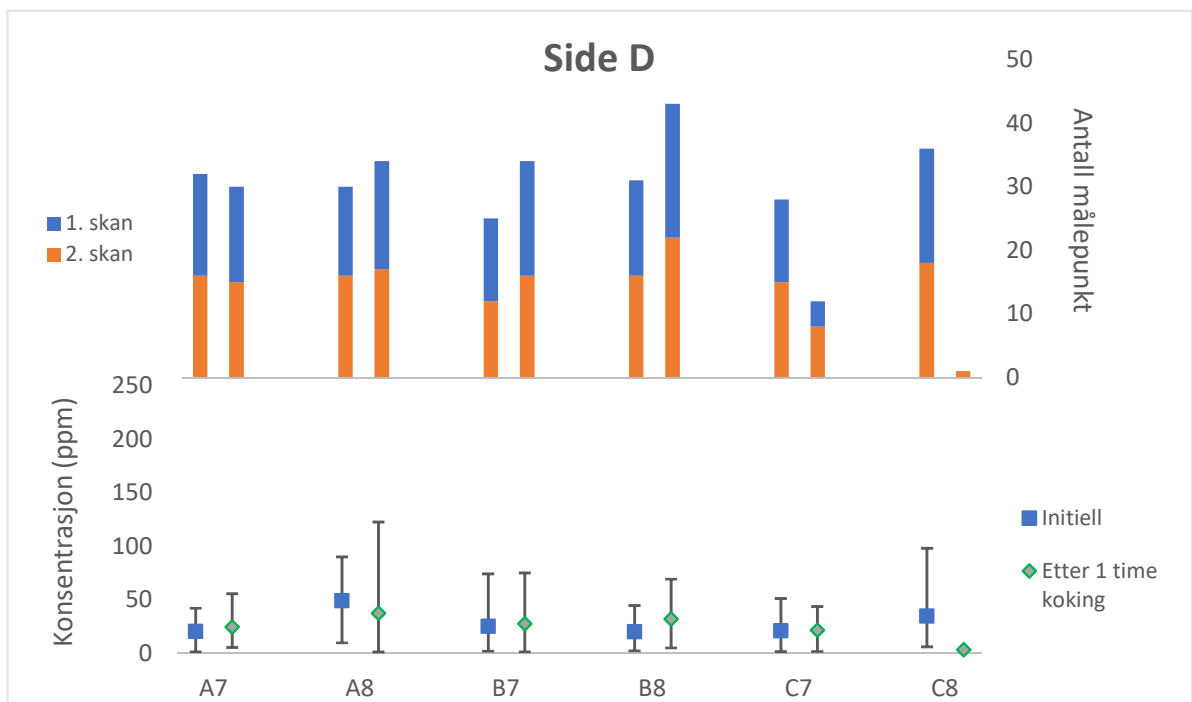
Figur 5.31: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side A av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.



Figur 5.32: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side B av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.



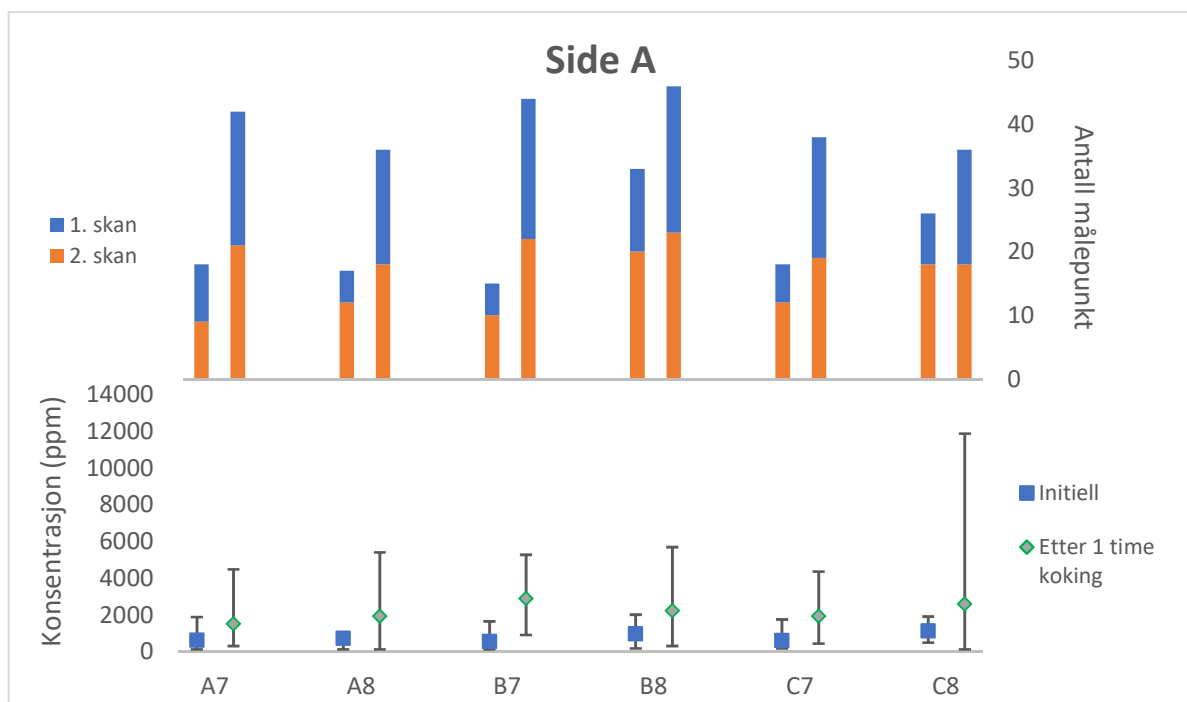
Figur 5.33: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side C av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.



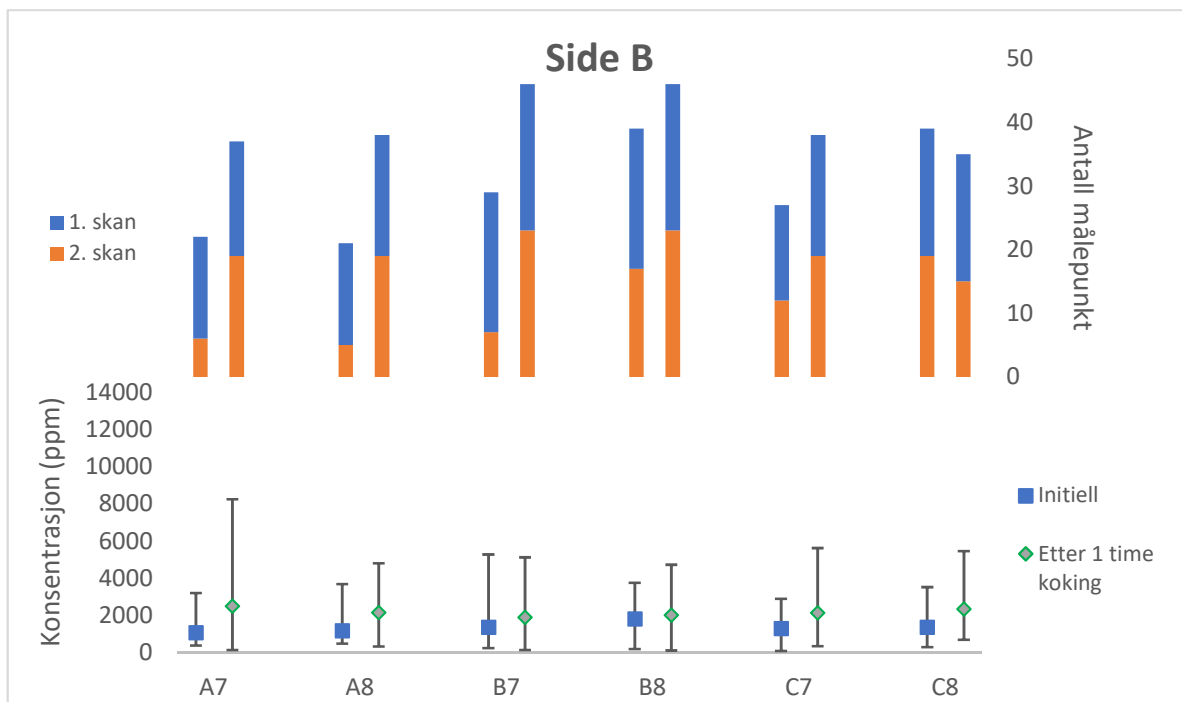
Figur 5.34: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side D av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.

S

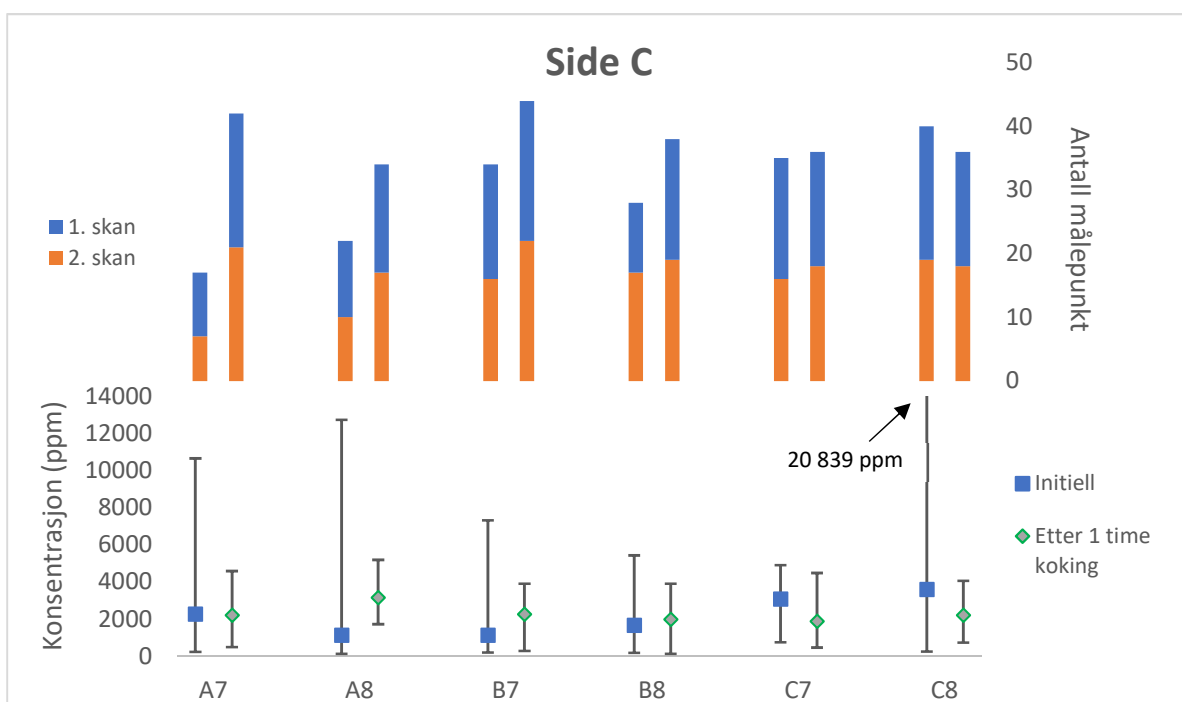
For S viser alle prøveoverflatene (utenom C7, C8 side C og B7 side D) høyere gjennomsnittlig konsentrasjon *etter* koking, med konsentrasjoner mellom 1 500 – 3 500 ppm. For side A og B har samtlige prøveoverflater høyest maksimum konsentrasjon *etter* koking, hvor 11 av 12 prøveoverflater har betydelig høyere konsentrasjon enn før koking. Denne trenden for side A og B er mindre tydelig for side C og D, hvor 10 av 12 prøveoverflater har høyere maksimum konsentrasjon *før* koking. Antall målepunkt viser et klart mønster, da alle prøveoverflater utenom C8 side B og C har flest antall målepunkt *etter* 1 time koking i destillert vann. Antallet varierer hovedsakelig mellom 5 og 23 målepunkt, hvor forholdet mellom 1. og 2. skan er god for de fleste prøveoverflater.



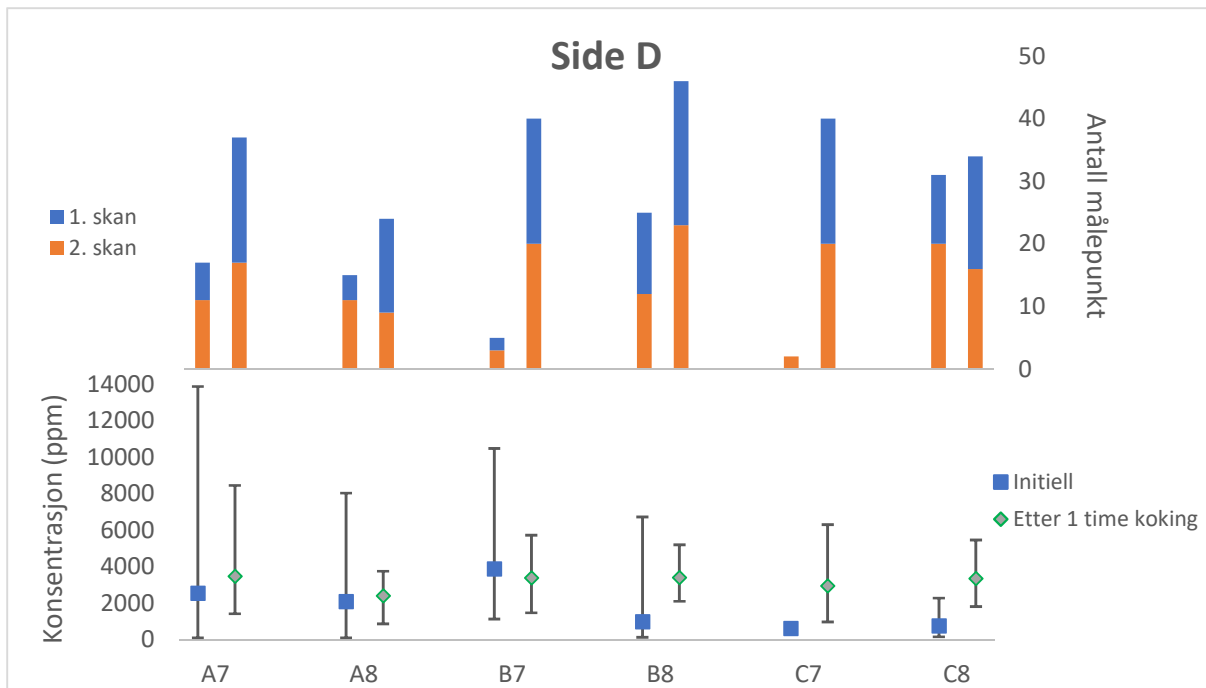
Figur 5.35: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side A av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.



Figur 5.36: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side B av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.



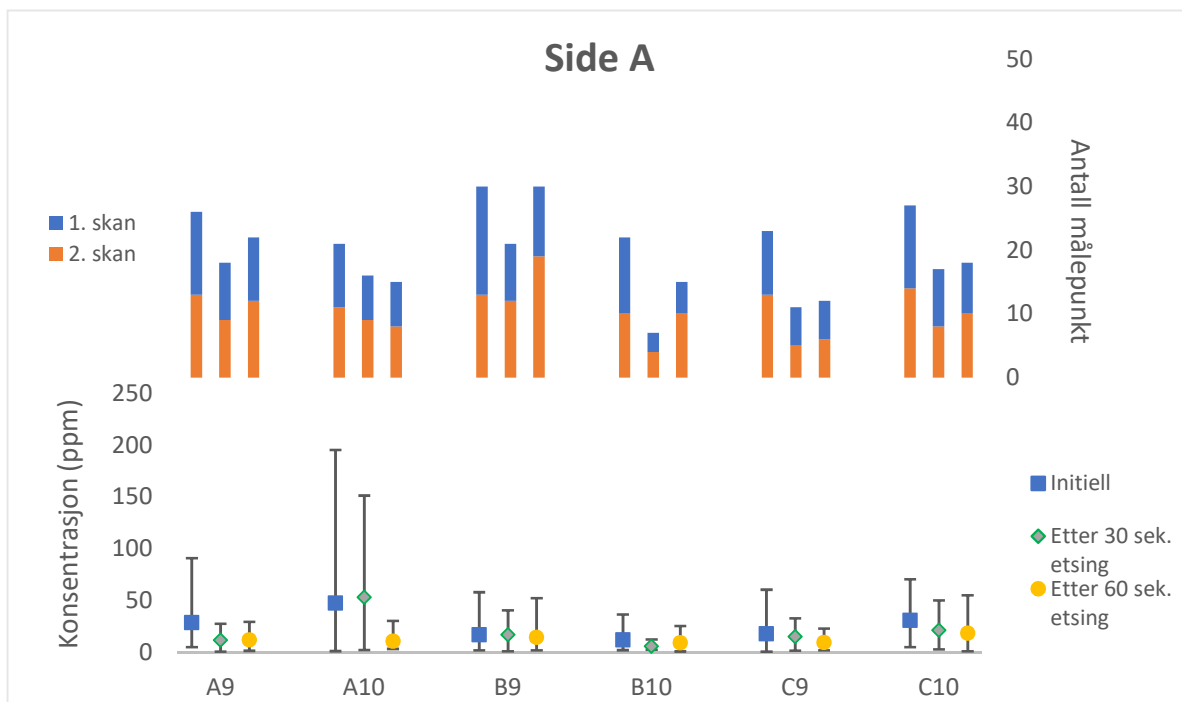
Figur 5.37: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side C av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.



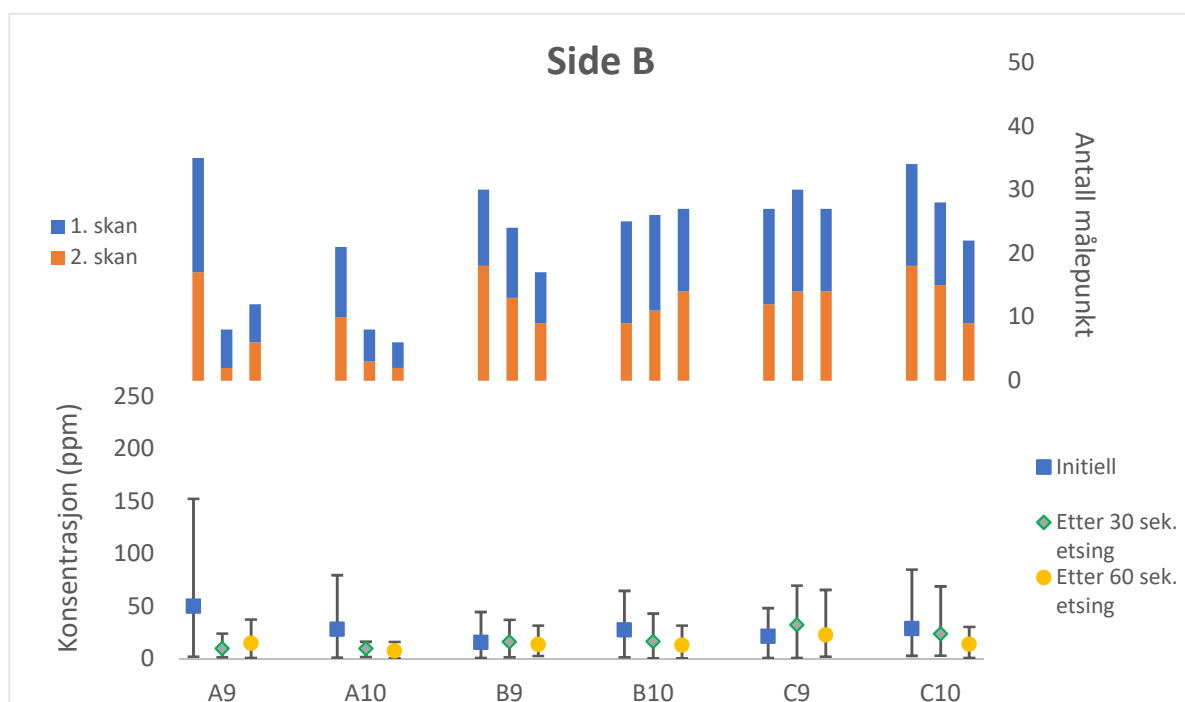
Figur 5.38: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side D av prøve 7 og 8 fra hvert utsnitt.

5.3.3 Etsing med HCL

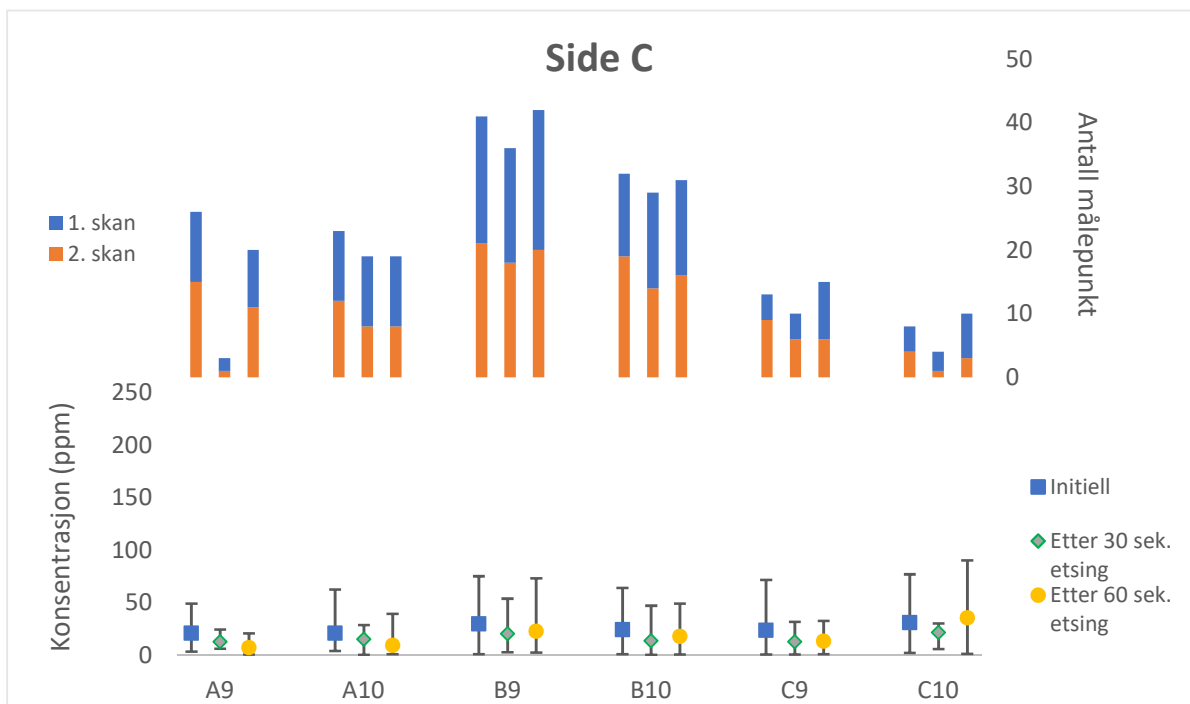
Prøve 9 og 10 fra alle utsnitt ble brukt til etsing med saltsyre (HCl). Resultatet er presentert utsnitt for utsnitt i Figur 5.41 – 5.44, og gjelder Br. 17 prøveoverflater har høyest gjennomsnittlig konsentrasjon *før* syrebehandling, hvorav 11 viser en jevn eller synkende nedgang i konsentrasjon etter hver behandling (A9, C9, C10 side A, A10, B10, C10 side B, A9, A10 og C9 side C, B10 og C10 side D). Utenom 3, har samtlige prøveoverflater høyest maksimum konsentrasjon *før* syrebehandling. 10 av dem har en stabil eller jevn nedgang etter hver behandling. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen er på mellom 0 – 53 ppm, med maksimum opp til 200 ppm. 17 prøveoverflater har flest målepunkt før behandling med HCl. For alle prøveoverflater er antall målepunkt høyest før oppvarming, hvor 3 har jevnt eller synkende antall målepunkt ved videre oppvarming (A10 side A, A10, B9, C10 side B, A10 side C, A10, B10 og C10 side D). Vektdifferansen mellom før og etter syrebehandlingen er $0,0523 \pm 0,008267$ g. Dette tilsvarer $17,9 \mu\text{m CaCO}_3$ fjernet fra hver side av prøven.



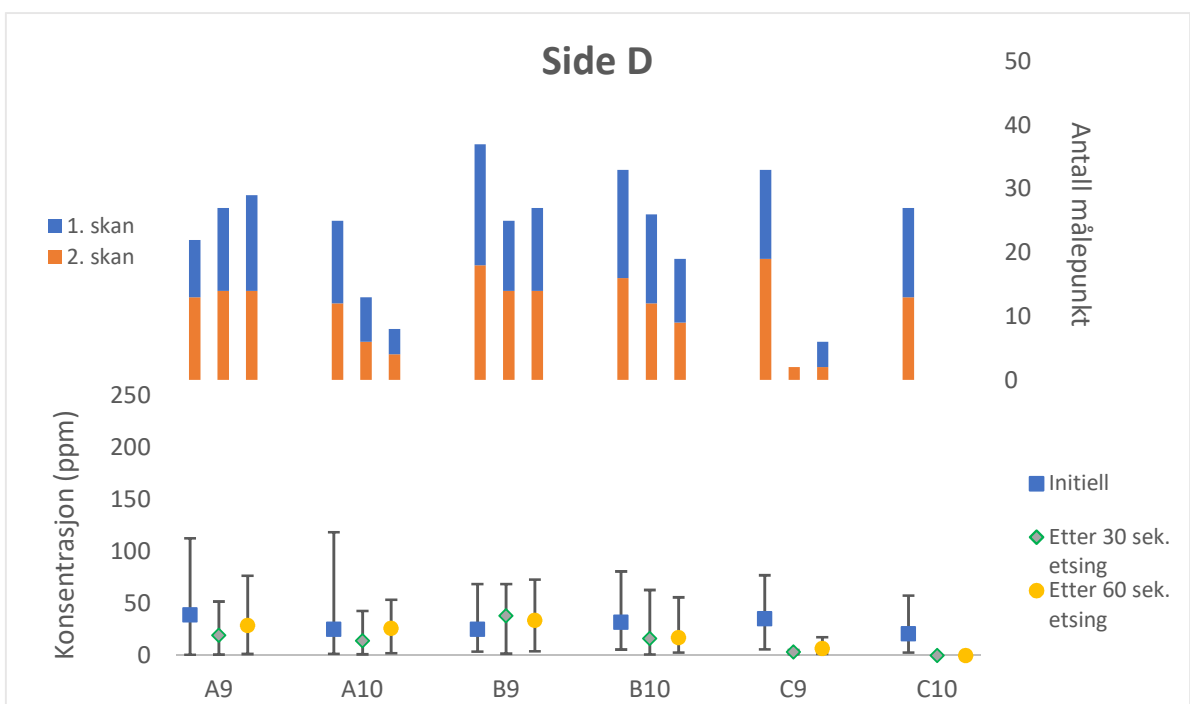
Figur 5.39: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side A av prøve 9 og 10 fra hvert utsnitt.



Figur 5.40: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side B av prøve 9 og 10 fra hvert utsnitt.



Figur 5.41: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side C av prøve 9 og 10 fra hvert utsnitt.



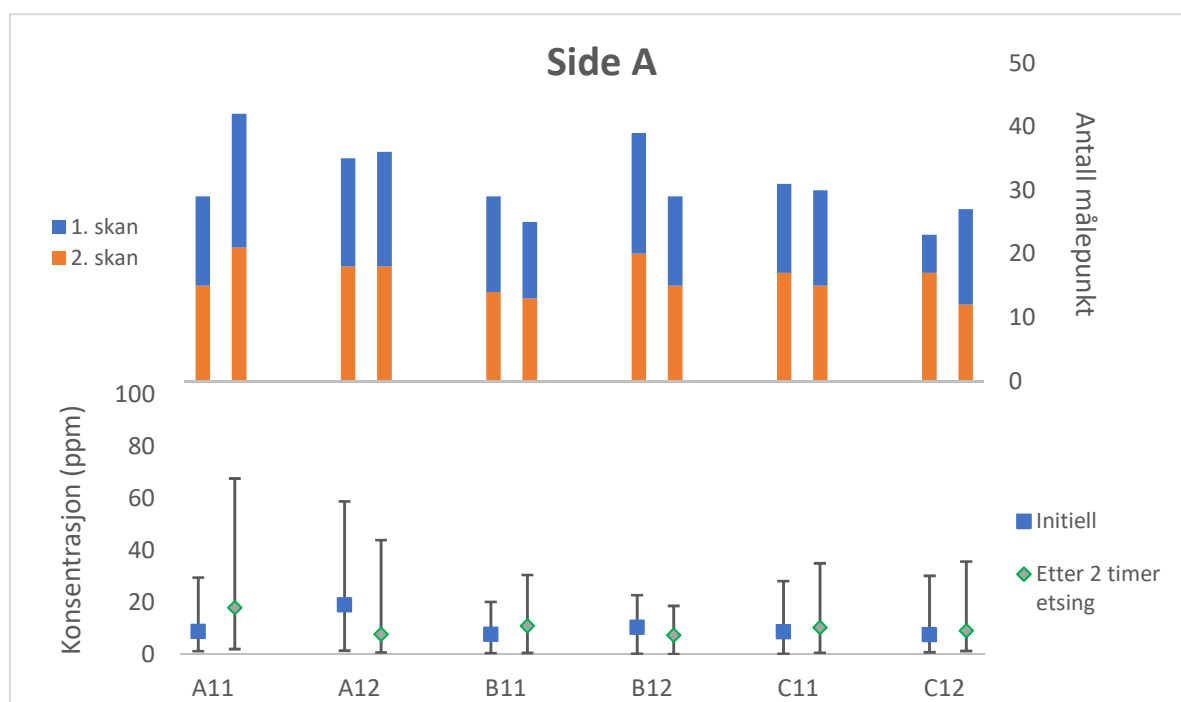
Figur 5.42: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side D av prøve 9 og 10 fra hvert utsnitt. For C10 gav samtlige målepunkt konsentrasjon lik 0 ppm etter 30 og 60 sekunder etsing, for både 1. og 2. skan.

5.3.4 Etsing med EDTA-løsning

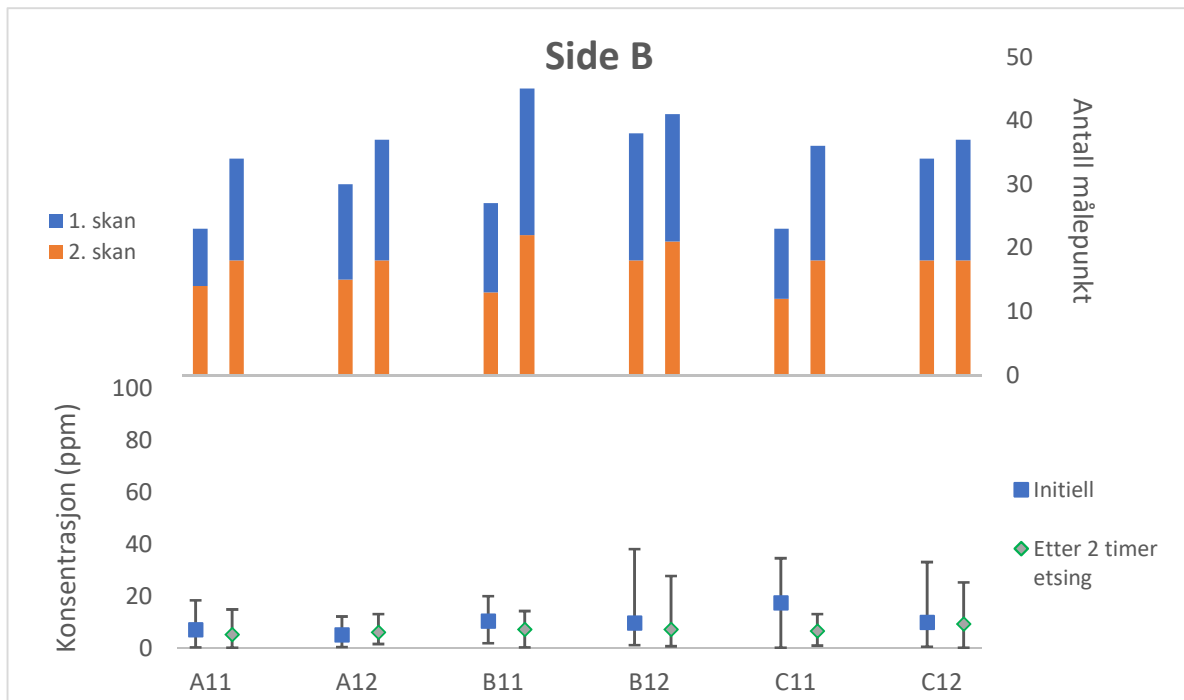
For etsing med 0,1 M EDTA-løsning ble prøve 11 og 12 fra alle utsnittene benyttet. Elementene av interesse er her Se, Zn, S, Br, Fe og Cu. Vektdifferansen mellom før og etter etsing er $3 \cdot 10^{-4} \pm 2,61 \cdot 10^{-4}$ g. Dette tilsvarer $0,103 \mu\text{m CaCO}_3$ fjernet fra hver side av prøven.

Se

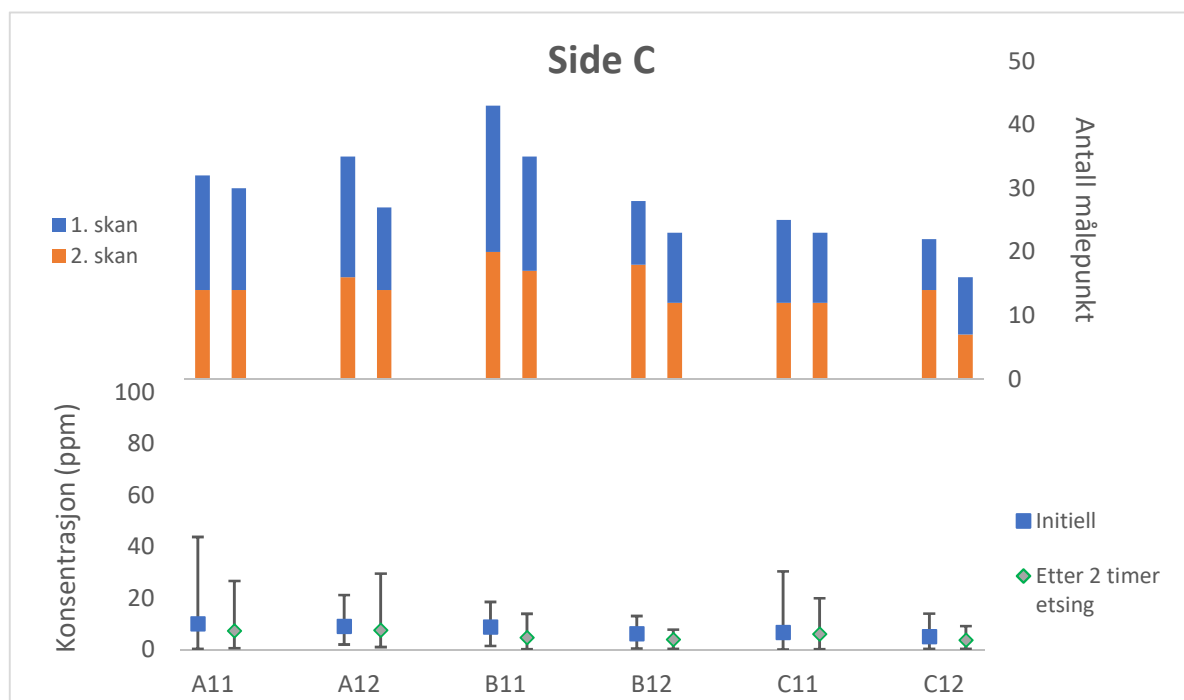
Figur 5.45 – 5.48 viser resultatet for Se etter 2 timer etsing. Resultatene viser ingen klar trend i endring av gjennomsnittlige og maksimum konsentrasjonen før og etter etsing. 8 prøveoverflater viser noe høyere gjennomsnittlig konsentrasjon før etsing, 4 viser høyere gjennomsnitt etter etsing, og de resterende 12 viser tilsvarende ingen endring. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen ligger på mellom 3 – 38 ppm, med høyeste maksimum opp til 115 ppm. Flest antall målepunkt varierer også, men for side B er det flest målepunkt etter etsing for samtlige prøveoverflater, mens for side C gjelder det motsatte. Utenom side D varierer mengden fra 12 – 23 målepunkt.



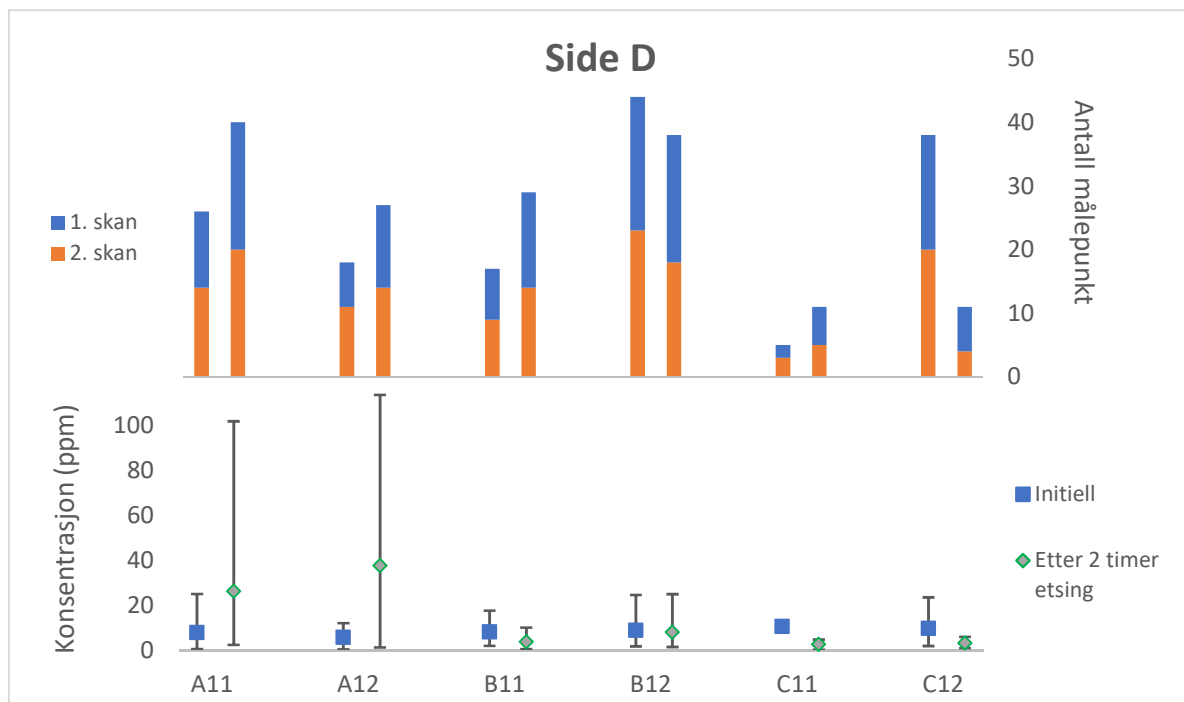
Figur 5.43: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Se, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



Figur 5.45: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Se, samt antall målepunkt for side B av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



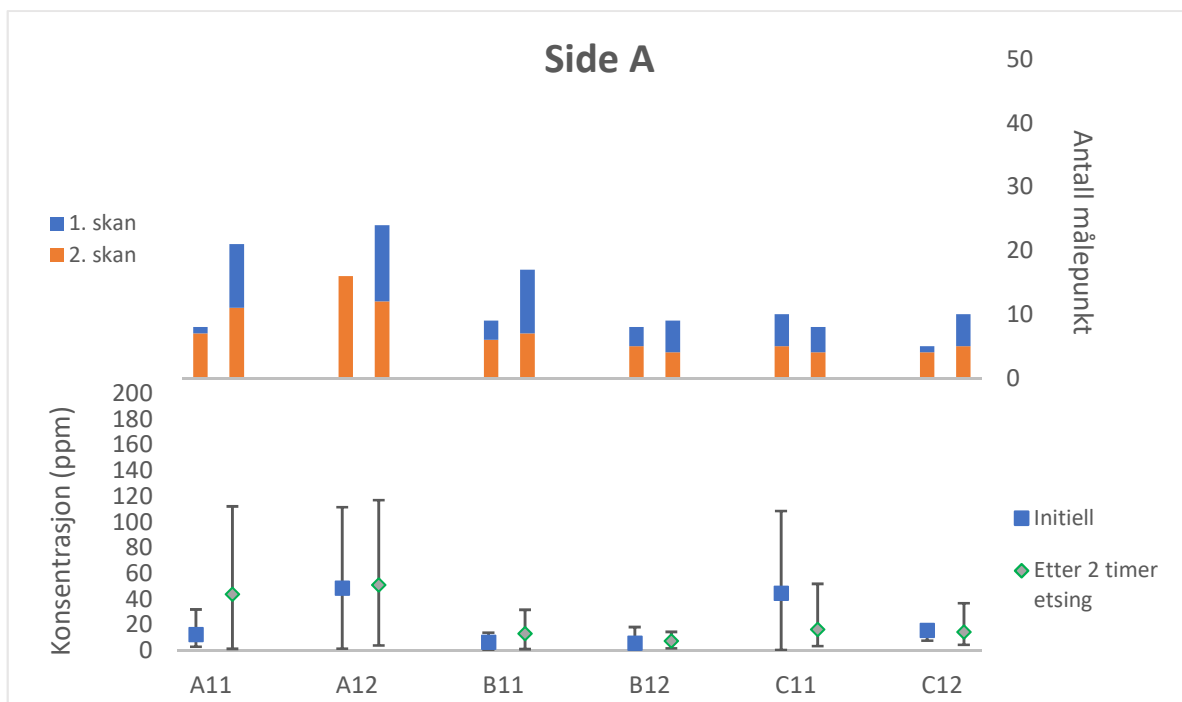
Figur 5.44: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Se, samt antall målepunkt for side C av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



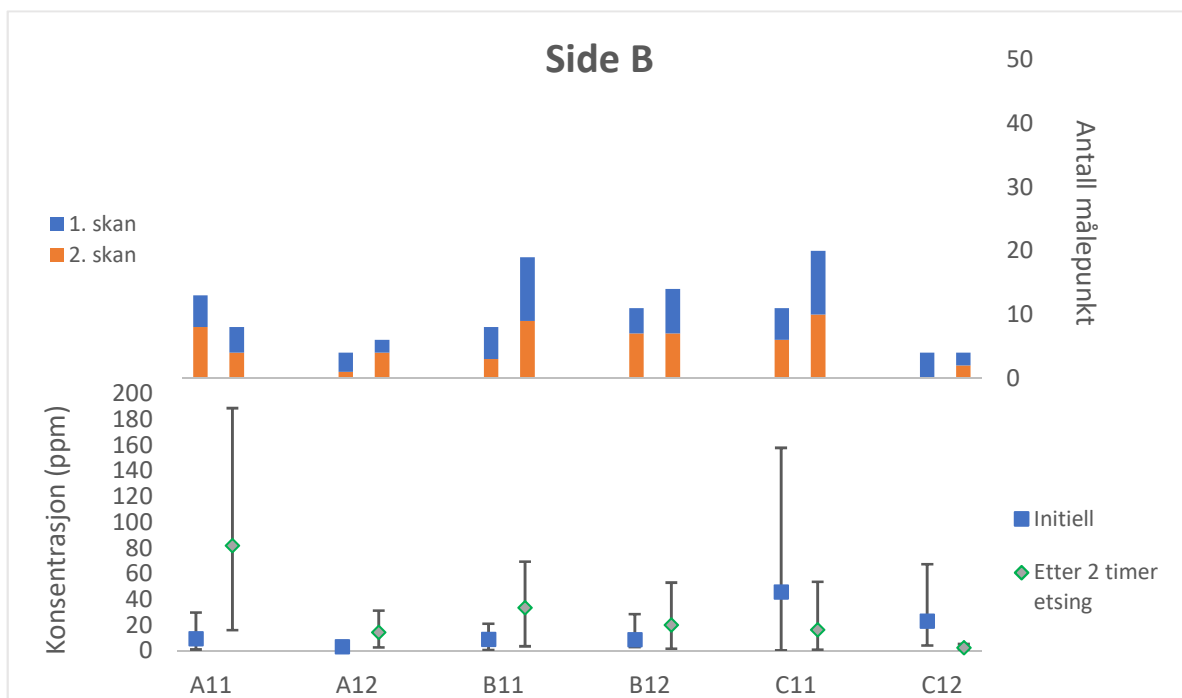
Figur 5.46: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Se, samt antall målepunkt for side D av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.

Zn

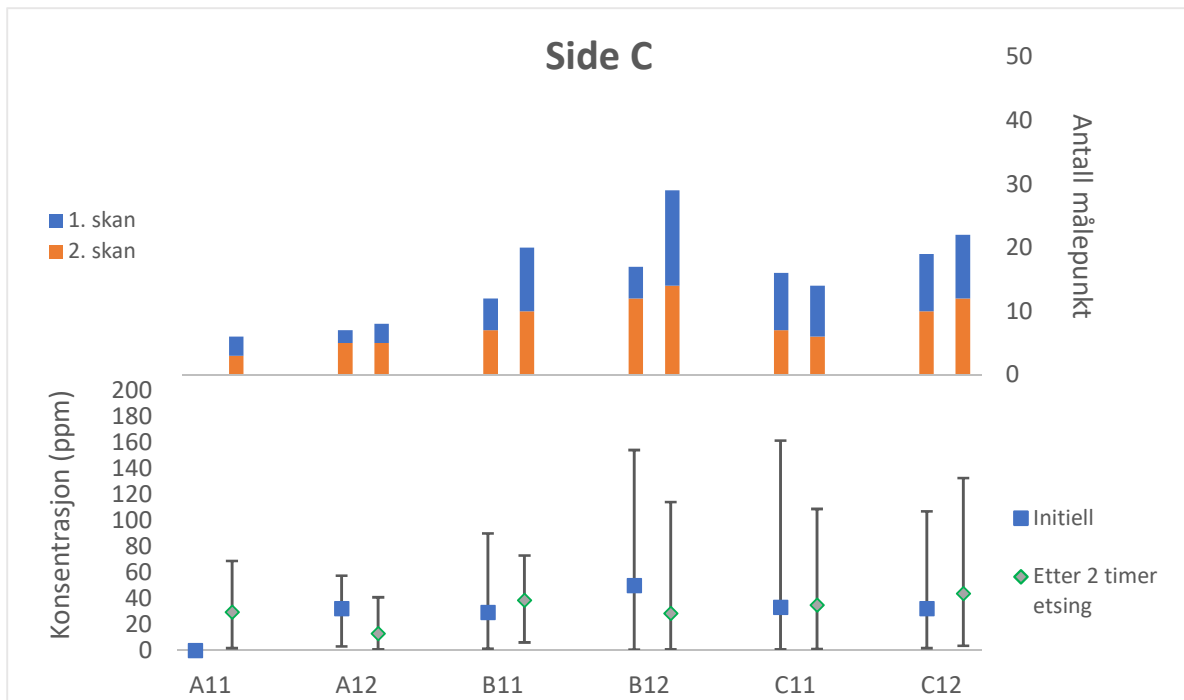
Figur 5.49 – 5.52 viser resultatet for Zn etter 2 timer etsing. Resultatene er preget av få målepunkt per prøveoverflate hvor ppm > 0, spesielt for side D. 12 av 15 prøveoverflatene hvor ppm > 0 har flest antall målepunkt etter etsing. Antall målepunkt varierer, men er hovedsakelig fra 4 – 12 per skanning. 10 prøveoverflater har høyere gjennomsnittlig konsentrasjon *etter* 2 timer etsing i EDTA-løsning, 8 har høyere *før* etsing, mens 6 viser tilnærmet ingen endring. Maksimum konsentrasjon er høyest *etter* etsing for 11 prøveoverflater, og 9 hadde høyest *før*. 4 prøveoverflater er ikke inkludert grunnet mangel på konsentrasjon over 0 ppm. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen varierer fra 0 til 82 ppm, hvor høyeste maksimum ppm er 189.



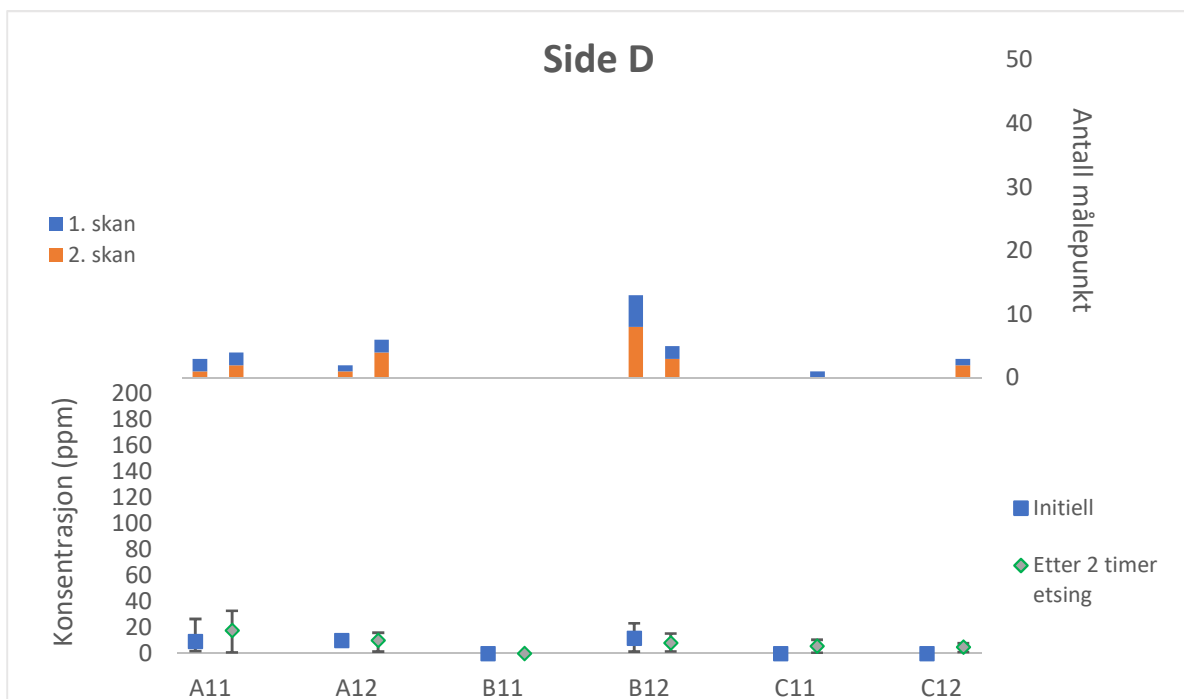
Figur 5.49: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Zn, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. 1. skan av A12 før etsing hadde ingen målepunkt hvor ppm > 0.



Figur 5.50: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Zn, samt antall målepunkt for side B av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. For 2. initielle skanning av C12 hadde ingen målepunkt hvor ppm > 0.



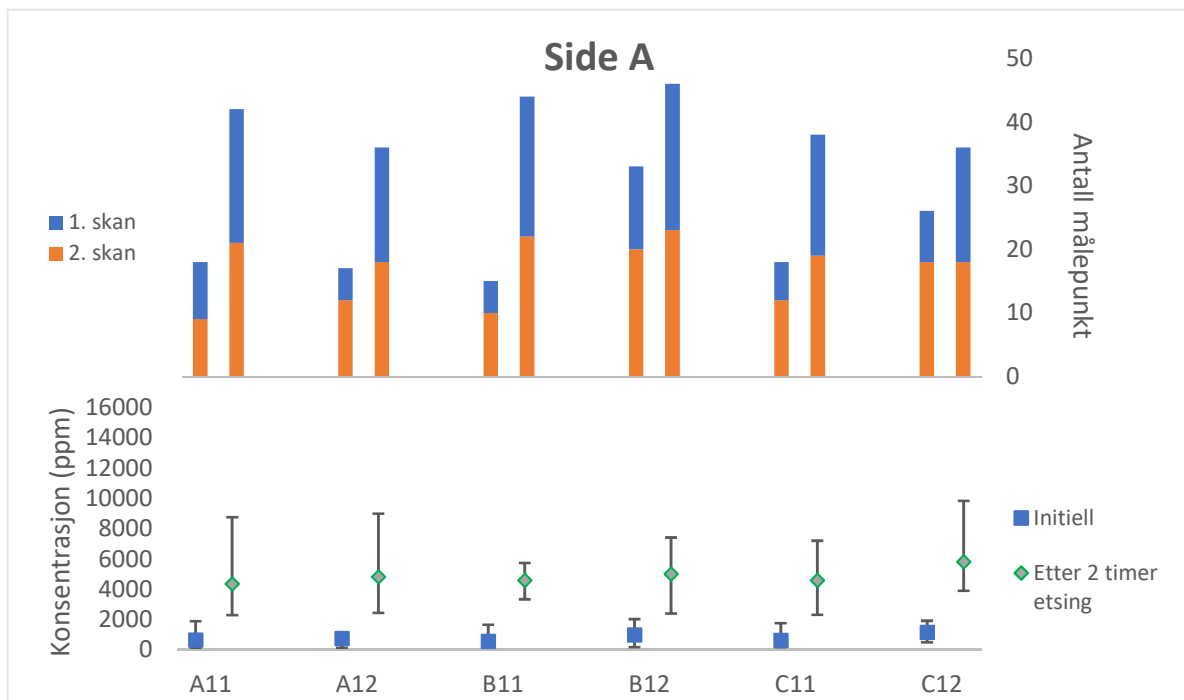
Figur 5.47: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Zn, samt antall målepunkt for side C av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Det var ingen målepunkt med ppm > 0 for den initielle skanningen av A11.



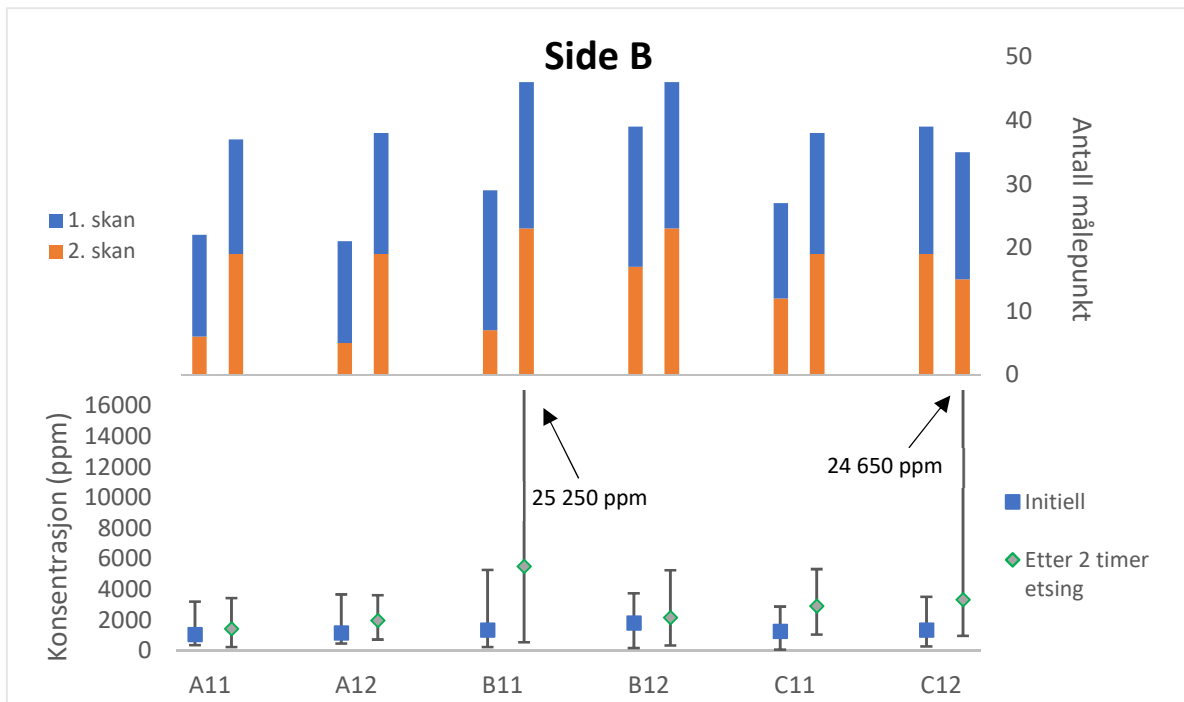
Figur 5.48: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Zn, samt antall målepunkt for side D av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Resultatet er preget av overflater med få/ingen målepunkt med Zn > 0 ppm.

S

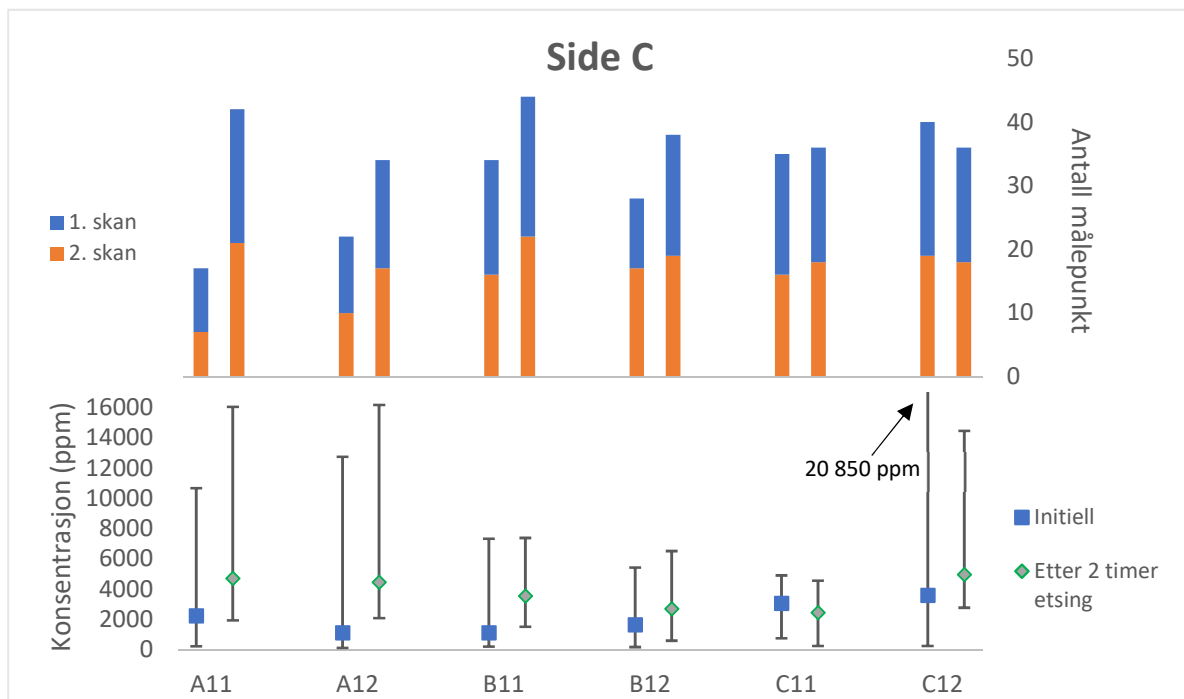
Resultatet for S er presentert i Figur 5.53 – 5.56. Et påfallende mønster for dette elementet er høyest gjennomsnittlig konsentrasjon (20 av 24 prøveoverflater) og flest målepunkt (22 av 24 prøveoverflater) *etter* etsing. Mønsteret synes til en viss grad også for maksimum konsentrasjon, da 16 av 24 prøveoverflater har høyest konsentrasjon etter etsing. B11 side B har høyest maksimum konsentrasjon på 25 250 ppm. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen er mellom 550 og 5 530 ppm, og antall målepunkt varierer mellom hovedsakelig mellom 10 og 23.



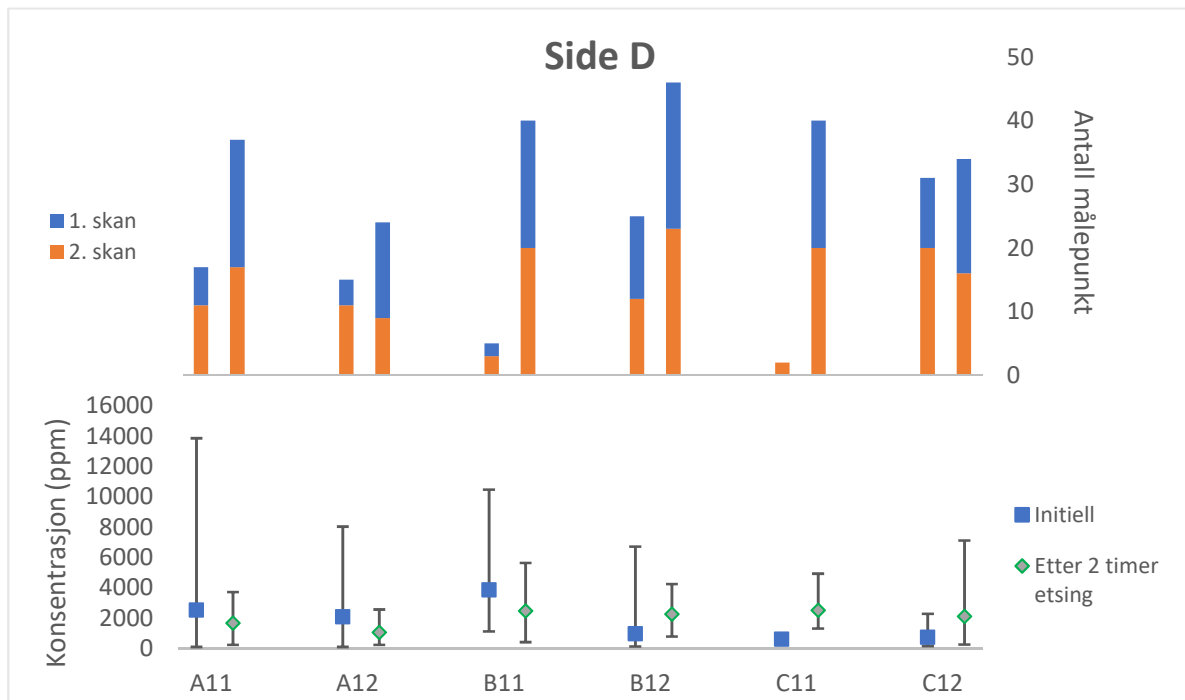
Figur 5.49: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Samtlige prøveoverflater har høyest gjennomsnittlig konsentrasjon, maksimum konsentrasjon og flest antall målepunkt *etter* etsing i EDTA-løsning.



Figur 5.50: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side B av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



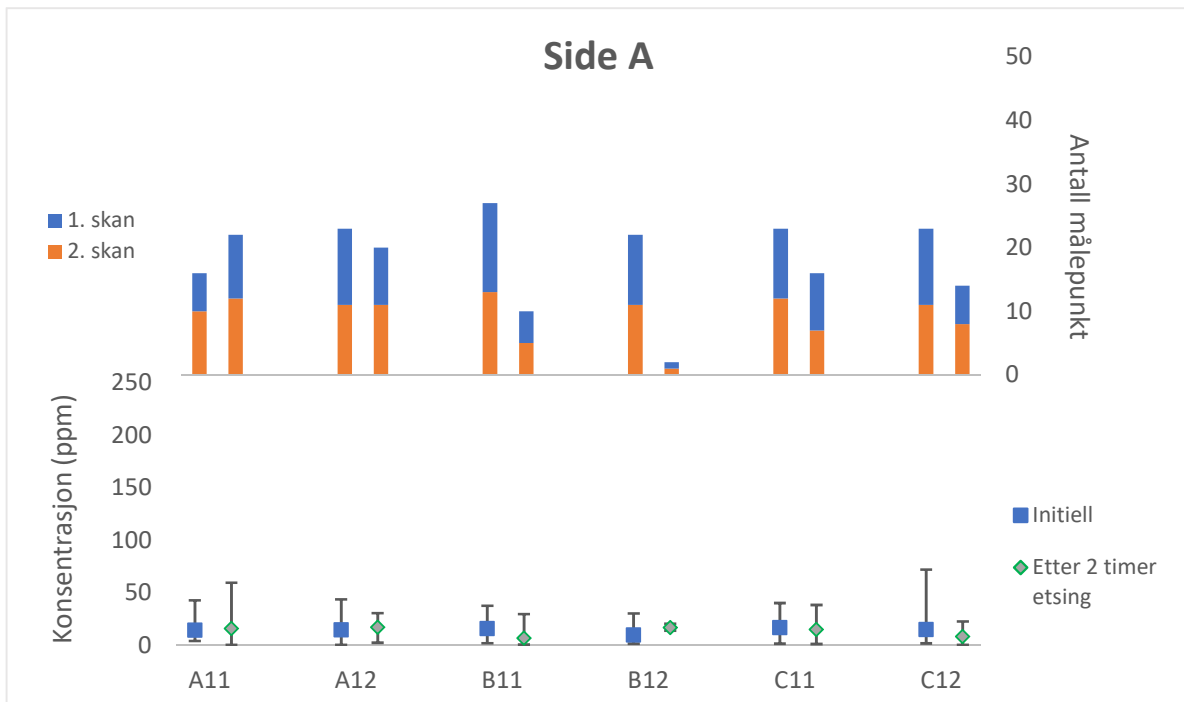
Figur 5.51: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side C av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



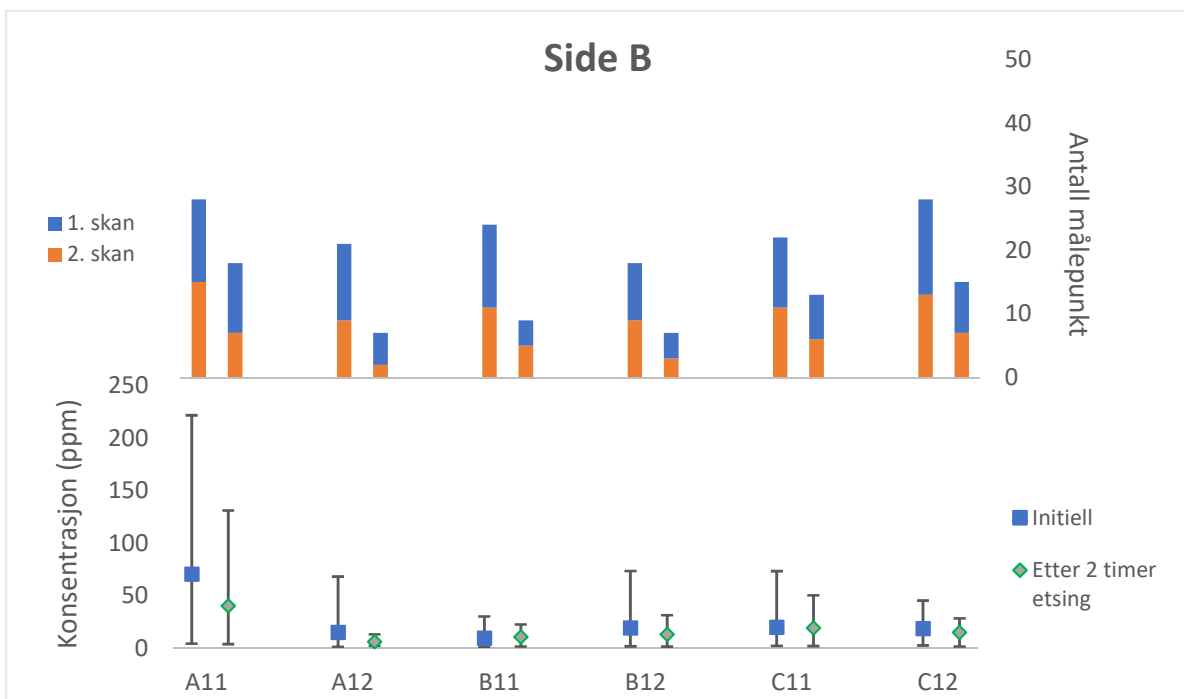
Figur 5.52: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av S, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. XRF-analysen før etsing gav signal for kun 2 målepunkt for C11, hvor begge var konsentrasjon på 0 ppm for 1. skan.

Br

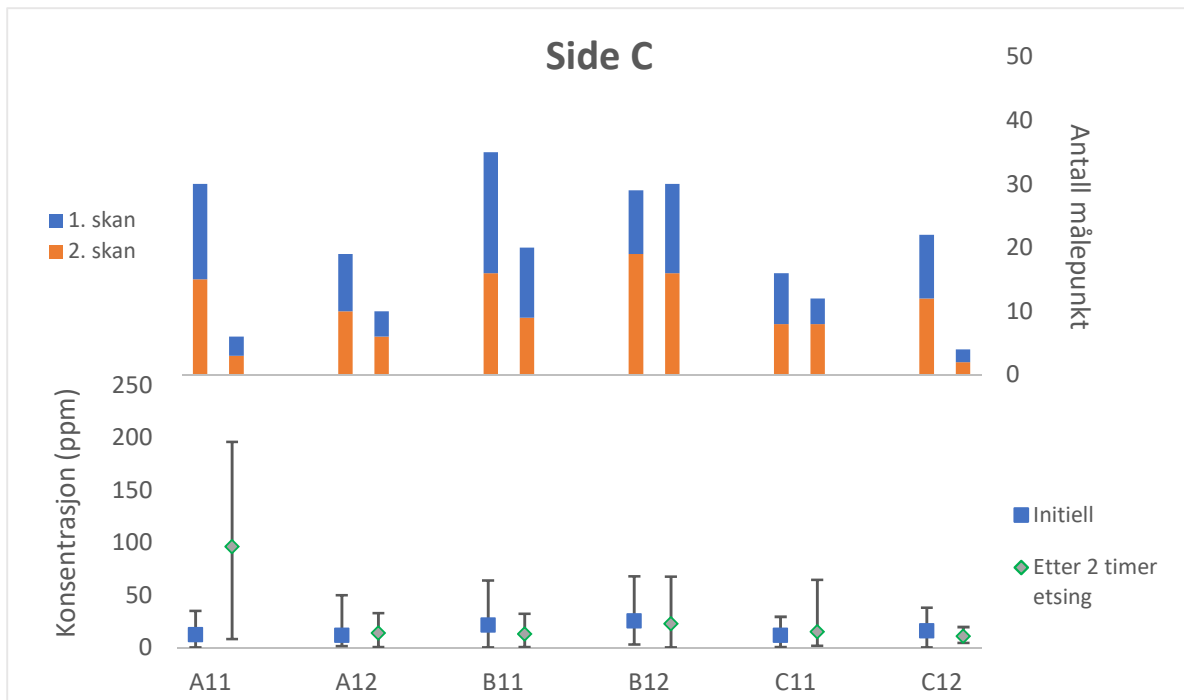
Figur 5.57 – 5.60 illustrerer resultatet til Br etter EDTA-etsing. Med unntak av A11 side B og C (kun den initielle konsentrasjonen) har samtlige prøveoverflater gjennomsnittlige konsentrasjoner under 40 ppm. Det er ingen tydelig mønster for endring i gjennomsnittlig konsentrasjon mellom før og etter etsing, og forskjellen er svært liten for hver prøveoverflate. 20 av 24 prøveoverflater har derimot flest målepunkt *etter* etsing, og for 18 av 24 prøveoverflater er maksimum konsentrasjon høyest *etter* etsing. Endringene nevnt over gjelder blant annet prøveoverflatene for side A (utenom A11) og B. Endringen i maksimum konsentrasjon er dog svært liten for de fleste prøve overflatene. Forhold mellom antall målepunkt for 1. og 2. skan er bra for de fleste prøveoverflatene.



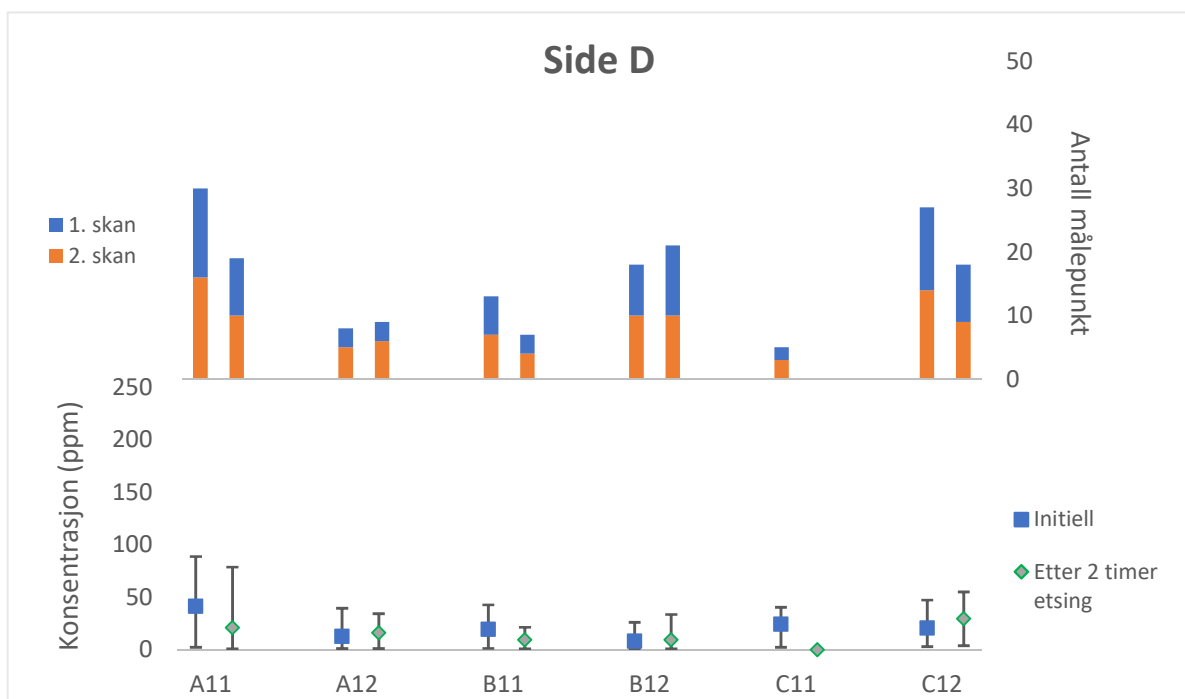
Figur 5.53: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



Figur 5.54: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side B av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



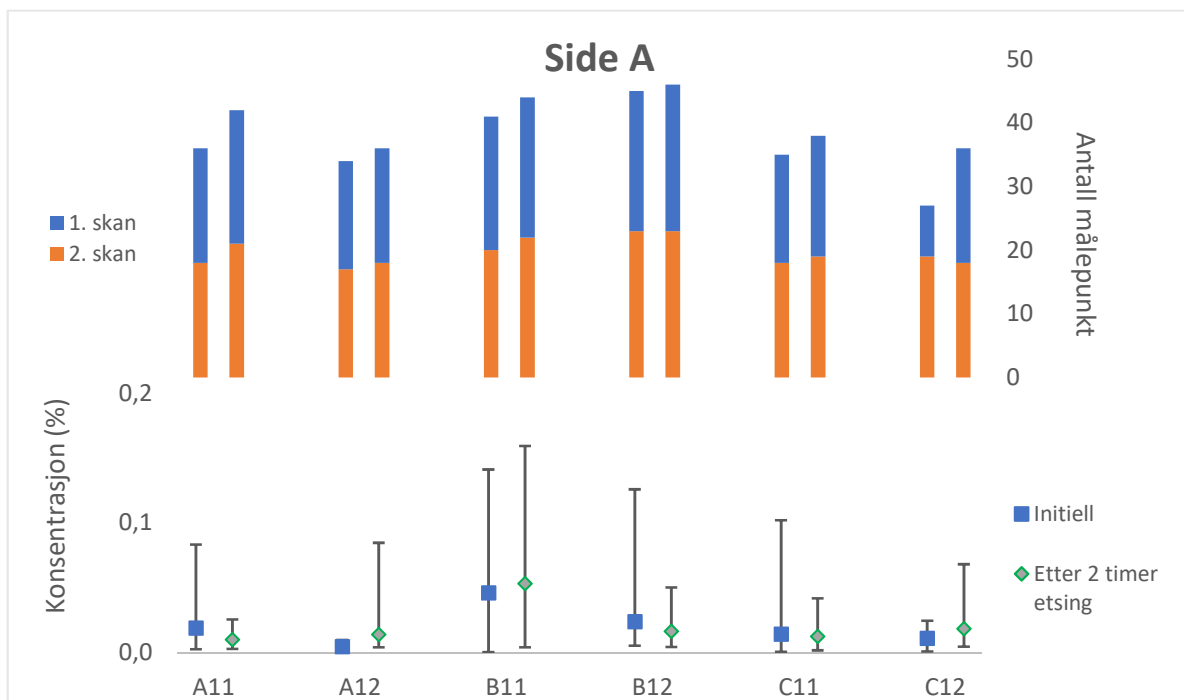
Figur 5.55: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side C av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



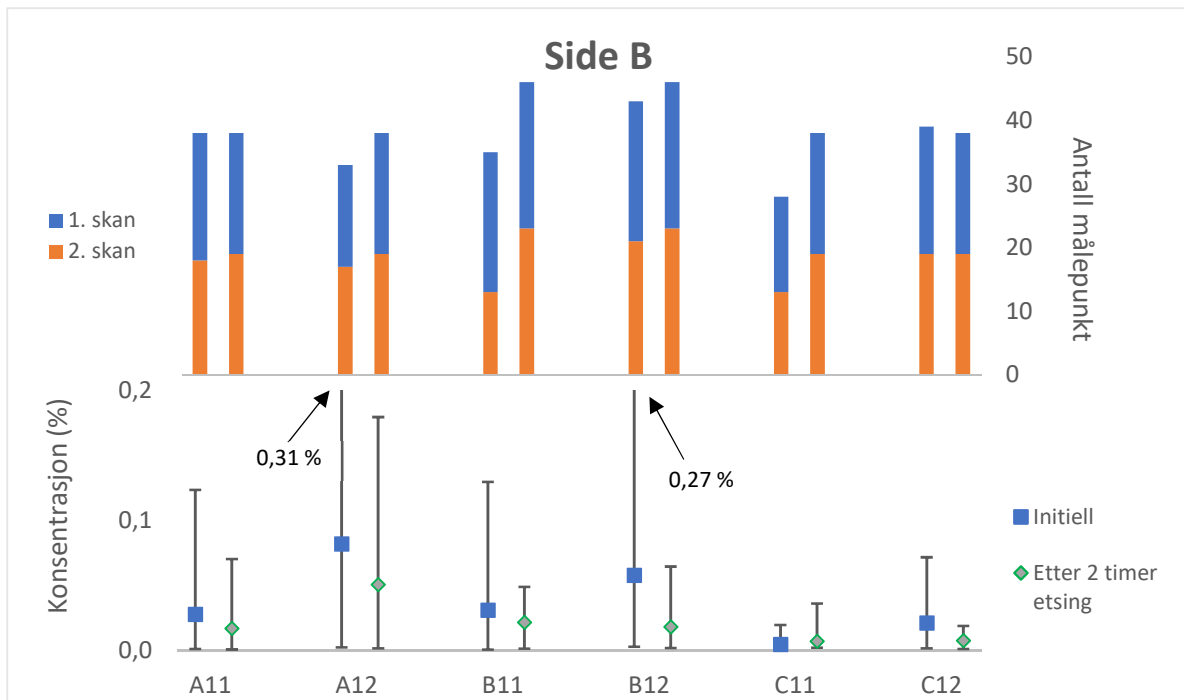
Figur 5.56: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Br, samt antall målepunkt for side D av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Alle målepunkt for C11 etter etsing gav konsentrasjon på 0 ppm.

Fe

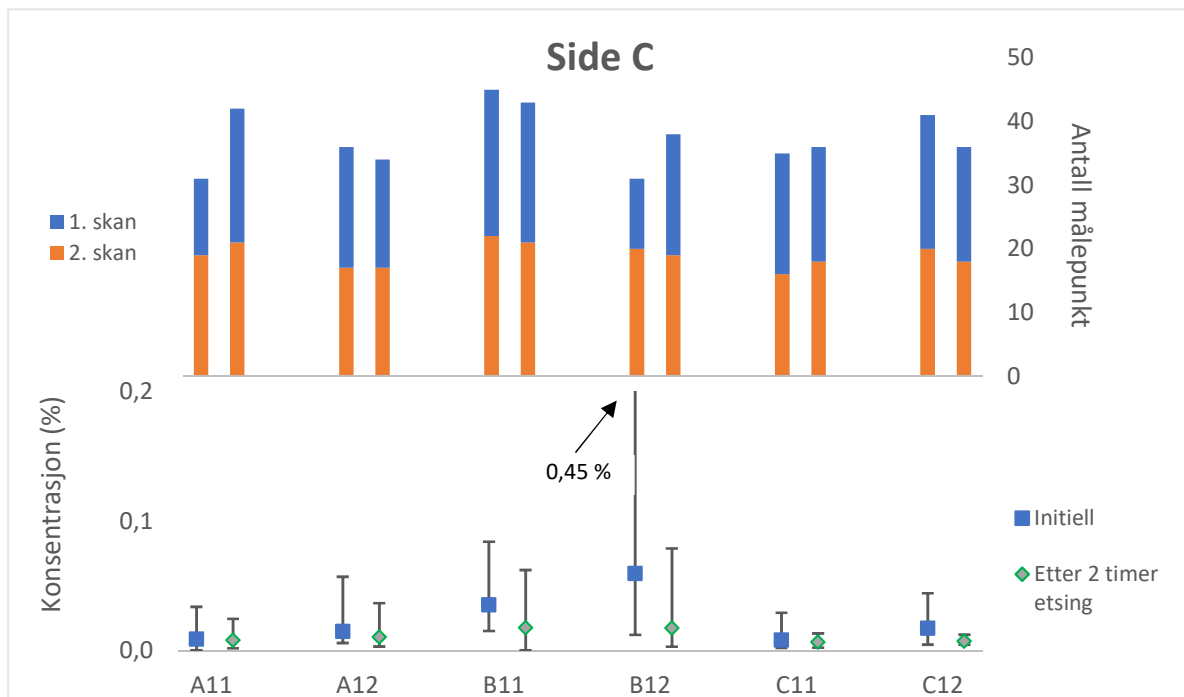
Resultatet for Fe er presentert i Figur 5.61 – 5.64. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen er høyest *før* etsing for 20 prøveoverflater, hvorav samtlige prøveoverflater utenom B11 side D også har maksimum konsentrasjon høyest *før* etsing. Tilsvarende har prøveoverflatene med høyest gjennomsnittlig konsentrasjon *etter* etsing også høyest maksimum konsentrasjon etter etsing. Det er ingen likhet mellom endring i antall målepunkt før og etter etsing med de overnevnte resultatene. 17 prøveoverflater har flest antall målepunkt *etter* etsing, og forholdet mellom mengden målepunkt for 1. og 2. skan er god. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen er mellom 0,01 og 0,08 %, med høyeste maksimum opp til 0,45 %.



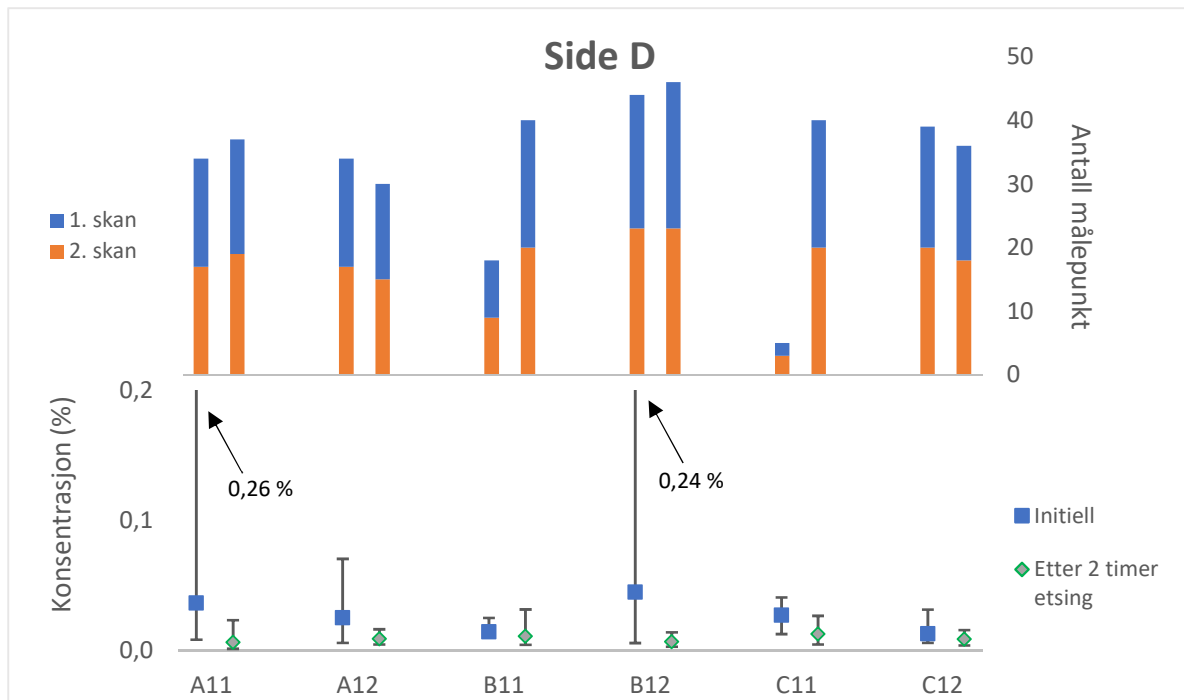
Figur 5.57: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Fe, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Resultatet viser en samvariasjon mellom gjennomsnittlig konsentrasjon og maksimum konsentrasjon før og etter etsing.



Figur 5.58: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Fe, samt antall målepunkt for side B av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Resultatet viser en samvariasjon mellom gjennomsnittlig konsentrasjon og maksimum konsentrasjon før og etter etsing.



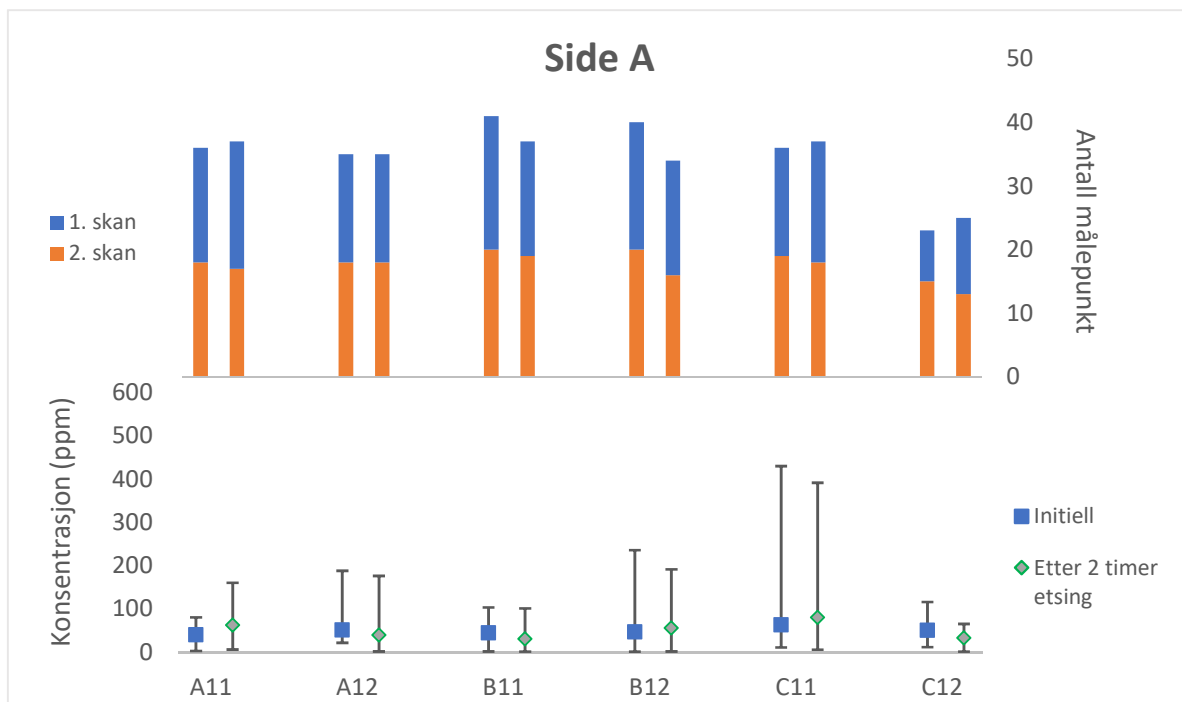
Figur 5.59: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Fe, samt antall målepunkt for side C av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Resultatet viser en samvariasjon mellom gjennomsnittlig konsentrasjon og maksimum konsentrasjon før og etter etsing.



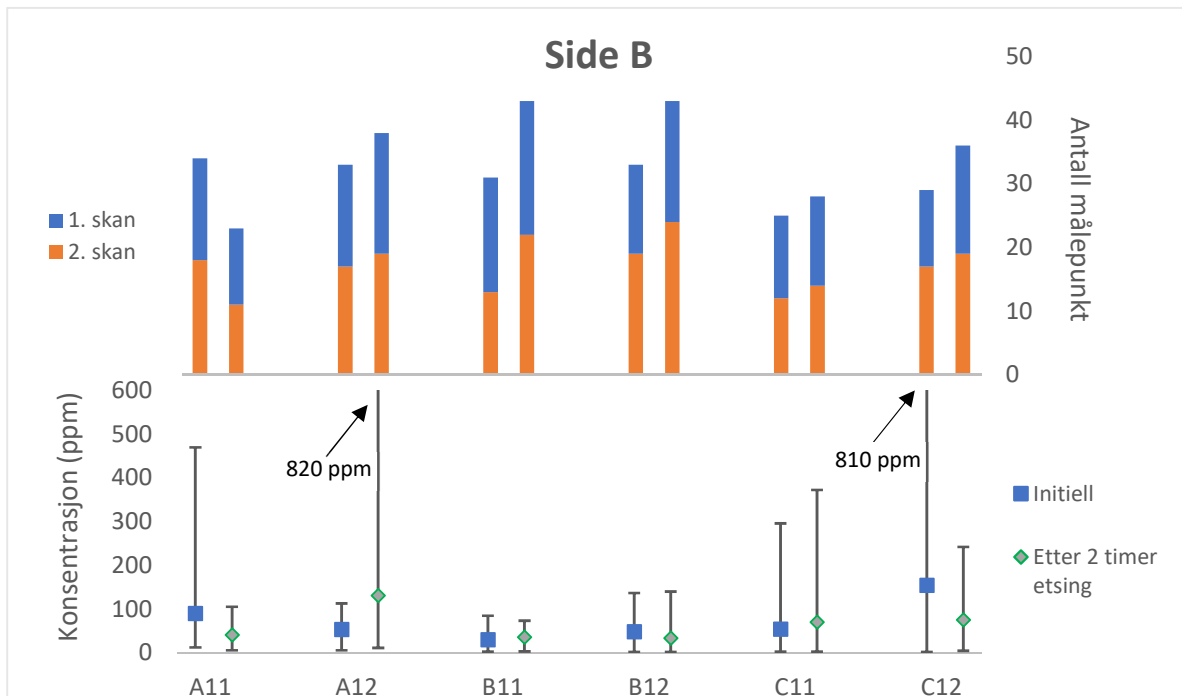
Figur 5.60: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Fe, samt antall målepunkt for side D av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt. Resultatet viser en samvariasjon mellom gjennomsnittlig konsentrasjon og maksimum konsentrasjon før og etter etsing for alle prøveoverflater, utenom B11.

Cu

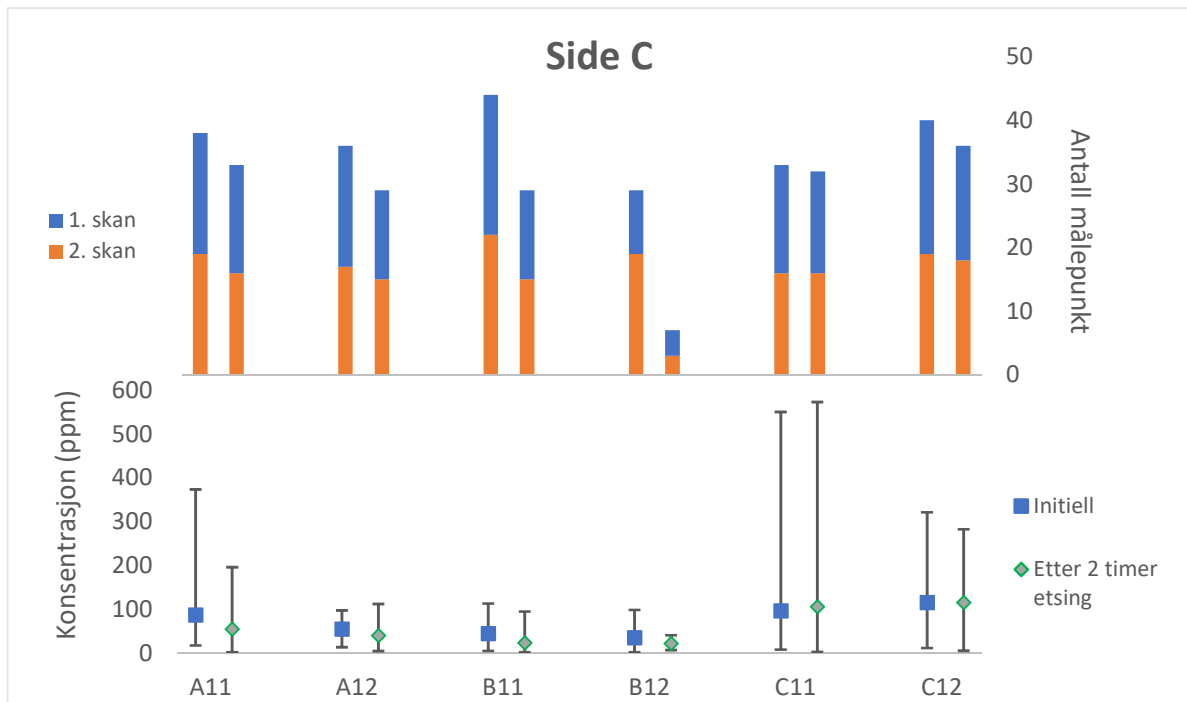
Resultatet for Cu er presentert i Figur 5.65 – 5.68. Endring i gjennomsnittlig konsentrasjon er minimal for mange prøveoverflater. 11 prøveoverflater har størst konsentrasjon *før* etsing, mens 4 har størst konsentrasjon *etter* etsing. For 9 prøveoverflater er endringene av ubetydelig størrelse. Den gjennomsnittlige konsentrasjonen varierer fra 21 og 150 ppm. Unntaket er for den initielle skanningen av C11 side D, hvor gjennomsnittskonsentrasjon er 280 ppm. For denne prøveoverflaten er det dog kun 5 målepunkt, hvor en høy maksimumskonsentrasjon vil trekke opp gjennomsnittet. Forskjell i antall målepunkt før og etter etsing er liten for mange prøveoverflater. 8 prøveoverflater viser en tydelig *reduksjon* etter etsing, mens det for 5 prøveoverflater er en tydelig *økning* etter etsing. Endring av høyest maksimum konsentrasjon før og etter etsing er uten trend; 15 prøver har høyest maksimum konsentrasjon *før* etsing, 6 har høyest *etter* etsing, og 3 har ubetydelig endring.



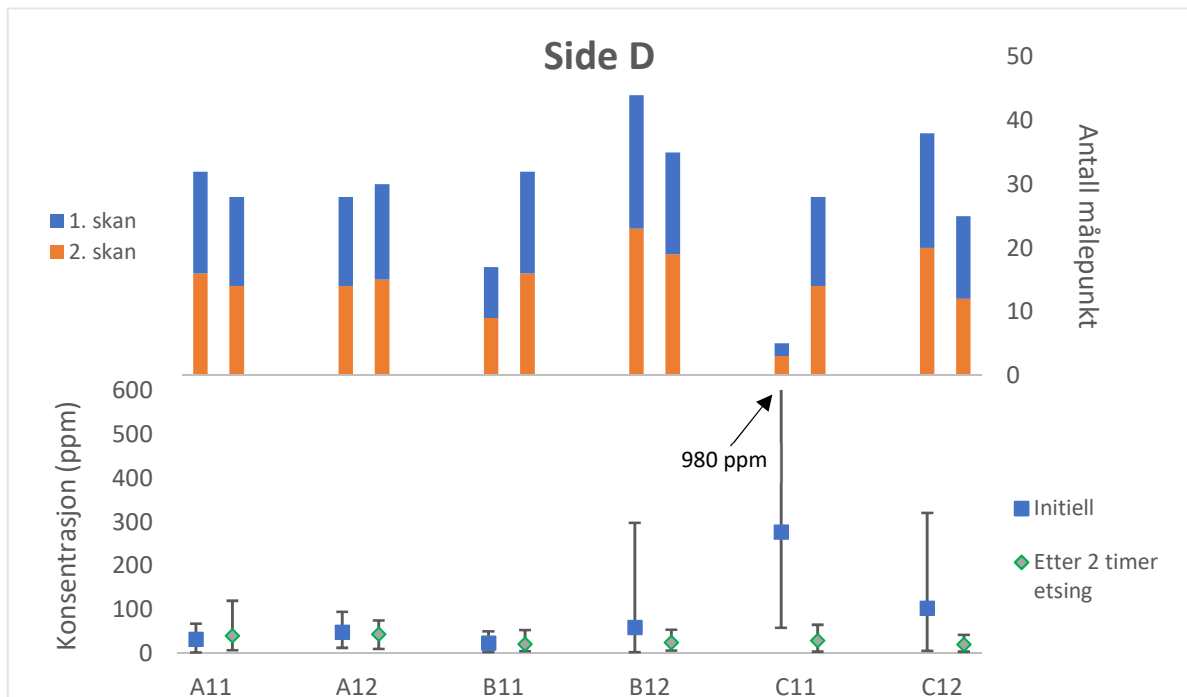
Figur 5.61: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Cu, samt antall målepunkt for side A av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



Figur 5.62: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Cu, samt antall målepunkt for side B av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



Figur 5.64: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Cu, samt antall målepunkt for side C av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.



Figur 5.63: Gjennomsnittlig, maksimum og minimum konsentrasjon av Cu, samt antall målepunkt for side D av prøve 11 og 12 fra hvert utsnitt.

6 Diskusjon

Resultatene gir grunnlag til diskusjon av mange ulike tema og problemstillinger. I dette kapittelet blir først kalibreringskurvene og elementkonsentrasjonenes kvalitet vurdert. Videre diskuteres utvalgte paleoklimatiske problemstillinger for Nord-Norge og Sør-Afrika, samt bindingsformen til flere elementer i speleothemkalsitt

6.1 Kvaliteten av kalibreringskurvene og elementkonsentrasjonene

Kalibreringskurvene til elementene som diskuteres i denne oppgaven, viser alle høy kvalitet hvor samtlige kurver har R^2 over 0,95 og SE under 6 % (et unntak er Zn, hvor R^2 er 0,92 og SE er 8,4 %). Den positive endringen for Cu ved kalibreringskurve fra ny referanseprøve indikerer at metoden fungerer godt. De gode og jevne resultatene for de andre elementene støtter dette. Selv om flere elementer fra gamle referanseprøver gir gode resultater, er metoden mer varierende og usikker, som Pb og Cu viser. Likevel er det viktig at referanseprøvene lages med et konsentrasjonsintervall som inkluderer den høyeste konsentrasjonen i prøven som skal analyseres. Hvis ikke resulterer det i svakere resultat, noe svovel er et godt eksempel på.

Kalibreringskurven til Ca har god kvalitet, men burde bli laget på nytt med ny referanseprøve med bakgrunn i konsentrasjonsintervallet. Både WA-1 og BL-3B har en tilsynelatende konsentrasjon på rundt 70 %, men konsentrasjonsintervallet til den gamle referanseprøven stopper ved 16 %. Kalibreringen er nødvendigvis ikke dårlig, men burde kvalitetssikres med en ny referanseprøve. Det motsatte gjelder Si, hvor konsentrasjonsintervallet er langt over den reelle konsentrasjonen av silisium i prøvene. Her burde også ny referanseprøve bli lagd.

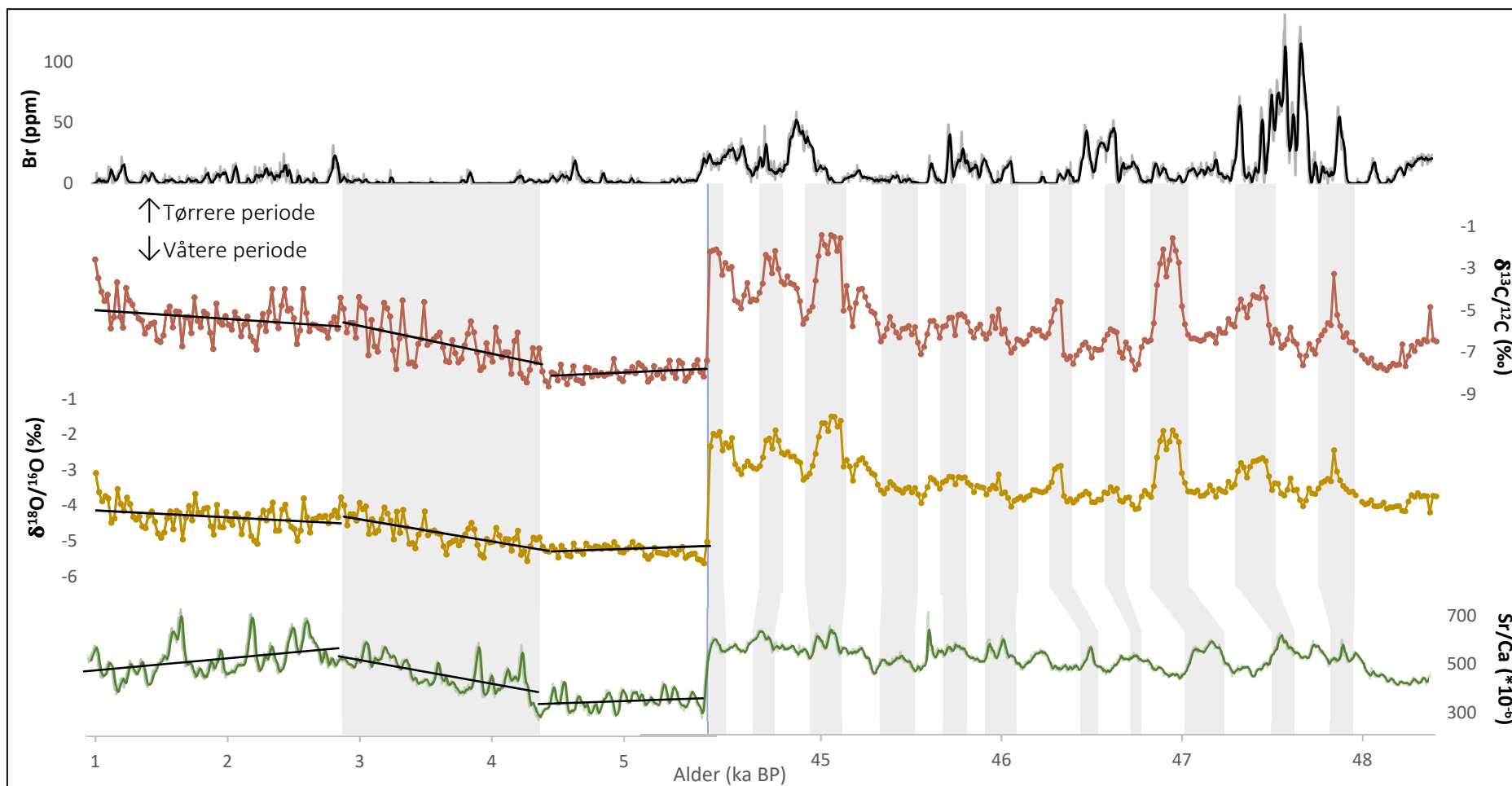
De fleste elementene viser god reproduserbarhet som tyder på at elementsignalet er reelt gjennom prøven. Enkelte elementer viser en glatt kurve, men med områder hvor ett eller flere spor er forflyttet. Dette reflekterer XRF-analyser hvor sporene treffer lamina som er bøyd, som oftest ved yttersiden av speleothemen. I disse tilfellene vil sporet som treffer lamina nærmest vinkelrett gi det mest tilfredsstillende resultatet. Dersom elementsignalet bunner i 0 etter høye topper, reflekterer det støy hos elementet, og det er vanskelig å vurdere den faktiske konsentrasjonen og variasjonen. Dette gjelder svovel i WA-1, og bør ikke vurderes i sammenheng med for eksempel paleoklima.

6.2 Paleoklima

6.2.1 Sør-Afrika

BL-3B har et svært interessant paleoklimatisk utgangspunkt, da stalagmitten har vært aktiv i både en glasial og interglasial periode. Selv om stalagmitten ikke dekker overgangen mellom sen-pleistocen og holocen, er det tydelige forskjeller i konsentrasjonene til flere elementer, som kan gi mye informasjon om paleoklima i Sør-Afrika.

Det brå skiftet i Sr/Ca-forholdet fra $600 \cdot 10^{-6}$ ved 44,4 ka BP, til $300 \cdot 10^{-6}$ ved 5,6 ka BP (Fig. 5.18) tyder på en stor endring i faktorene som kontrollerer Sr og Ca-konsentrasjonen i speleothemkalsitt. I den glasiale perioden stalagmitten dekker, kommer ingen storskala endring til syne, og indikerer et tørrere klima relativt til den interglasiale perioden. Holocen er derimot preget av hurtige variasjoner med større amplituder. I fra 5,6 ka BP er Sr/Ca-forholdet lavt som tilsier fuktige forholdet, før det skjer et skifte ved 4,4 ka BP mot tørrere forhold. Det snur igjen mot fuktigere forhold ved 2,9 ka BP, hvor perioden frem mot 0,95 ka BP er preget av flere hurtige variasjoner med større amplituder. Det er få studier av paleoklima i Sør-Afrika, og dem som finnes er i betydelig avstand fra Bloukrantzgrotten, og inkluderer ikke Sr/Ca-forhold i speleothemer. Derfor ansees det som ikke hensiktsmessig å korrelere data fra disse studiene med funnene i denne studien.



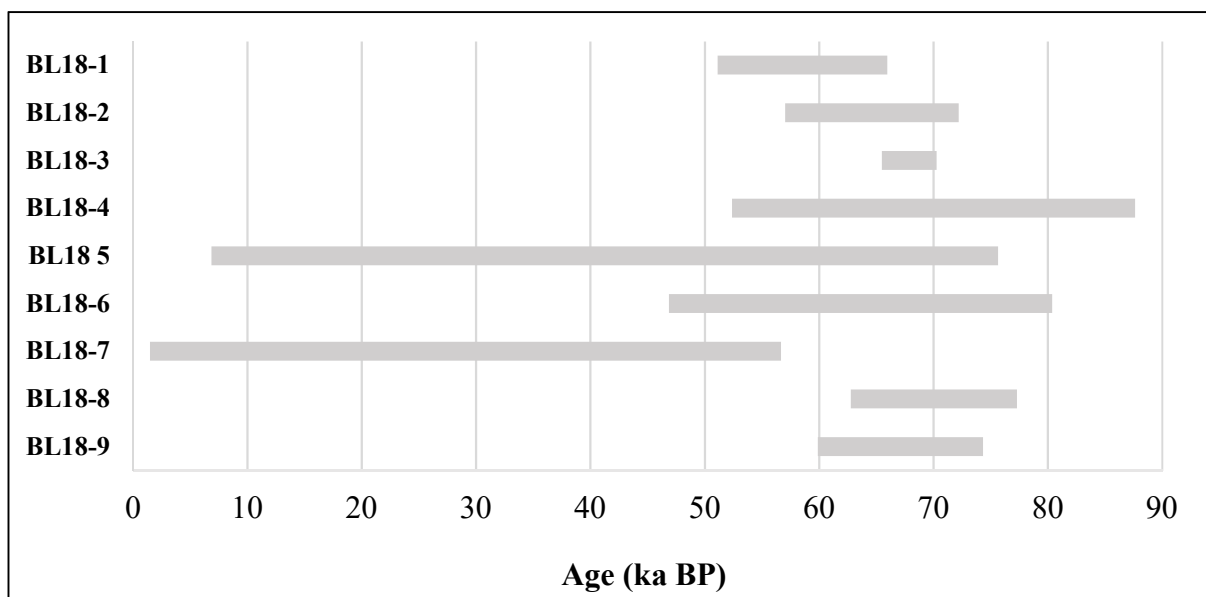
Figur 6.1: Sammenligning av (fra øverst til nederst): den gjennomsnittlige Br-konsentrasjonen (svart linje er 5 punkts glidende gjennomsnitt), karbonisotopforholdet, oksygenisotopforholdet og Sr/Ca-forholdet (mol/mol) for BL-3B i periodene 48,4 – 44,4 ka BP og 5,6 – 0,95 ka BP. Hiatusen er markert med lyseblå linje. Grå og hvite områder er tolket som korrelerende trender/endringer for grafene. Enkelte trender er forflyttet for Sr/Ca-forholdet i den eldste delen, og kan være grunnet at data for stabilisotopene er hentet fra "speilsiden" av BL-3B. Et par millimeter har trolig forsvunnet da skivene ble saget, lengdeforholdet til lagene kan derfor være forskjellig. Hyppig endring av vekstretning kan også påvirke og hvordan seksjonene er satt sammen kan også forklare endringene. Isotopforholdene er gjennomsnitt, og mørk grønn linje for Sr/Ca-forholdet er 5 punkts glidende gjennomsnitt for de tre parallelle sporene (se Fig. 5.19). Svarte linjer viser grafenes tolkede trender i dataene. Stabilisotopdataene er hentet fra Brekken (2019).

Brekken (2019) har utført isotopanalyser av BL-3B, og en sammenligning av Sr/Ca-forholdet viser klare likheter (Fig. 6.1). Både småskala og storskala endringer i $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$ følger hverandre omtrent punktvis over hele perioden, og det er en tydelig positiv kollerasjon med Sr/Ca-forholdet, som antyder en felles styringsmekanisme. Stabilisotopene kan være styrt av flere forskjellige mekanismer, men Sr/Ca-forholdet er ikke kjent for å være styrt av annet enn PCP linket til endringer i mengden nedbør. Derfor antas det at også $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$ varierer med nedbørsmengden, og tolkningen av perioder med våtere og tørrere klima fra Sr/Ca-forholdet styrkes av resultatene til stabilisotopene.

Stabilisotopene har ofte større amplituder sammenlignet med Sr/Ca-forholdet, som kan tyde på at stabilisotopene reagerer sterkere på nedbørsvariasjoner. Forskjellen kan også være et resultat av at flere faktorer påvirker stabilisotopene, som gir et ekstra stort utslag. Over den siste glacial-interglasiale syklusen har store endringer i mengden nedbør vært linket til utbredelsen av VNS og relative dominanser av skift i ITCZ, vestavinder og dannelsen og posisjon av antisykloner (Chase and Meadows, 2007). Slike endringer kan være en årsak til de høye amplitudene for $\delta^{18}\text{O}$, som kan variere med opprinnelsessted og distansen fra fordamping til nedbør. Den generelt store endringen i $\delta^{18}\text{O}$ fra sen-pleistocen til holocen kan også reflektere isvolum-effekten, da de høyeste amplitudene for hele tidsperioden forekommer i glacial tid, og gjennomsnittet er generelt høyere.

Brom er sammenlignet med Sr/Ca-forholdet, $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$ i Figur 6.1. Brom finnes i store mengder i havet, og kan indikere endringer i atmosfærisk sirkulasjon. Selv om Br ikke gir en jevn elementprofil, er det tydelig større mengder Br i sen-pleistocen enn i holocen. 70 meter lavere havnivå i sen-pleistocen har trolig liten påvirkning på avstanden til kysten for grotten, og endringene kan derfor indikere et skifte i atmosfærisk sirkulasjon, som bringer fuktige luftmasser en kortere distanse enn i holocen. Det foreslås at tilførselen av brom i sen-pleistocen kommer fra Benguelastrømmen i sørlige Atlanterhavet, som har en kortere distanse enn østavindene som frakter fuktige luftmasser fra Agulhasstrømmen, som følger utsiden av kontinentalhyllen 250 km unna kysten av Southern Cape.

Hiatusen i stalagmitten indikerer et langvarig opphold uten vekst. Det er to måter som fører til stans i vekst av speleothemer, enten ved at grotte rommet speleothemen oppholder seg i fylles med vann, som dermed fører til kalsittopløsning, eller slutt på tilførsel av overmettet vann som gir kalsittutfelling på speleothemoverflaten. Det er lite sannsynlig at grotten har blitt fylt med sjøvann da den er lokalisert 40 – 50 meter over havnivå, som dessuten var ca. 70 meter lavere for 50 kyr siden (Carr et al., 2010). Det er også lite sannsynlig at grunnvannet i området har steget og oversvømt grotten over en såpass lang tidsperiode. Derfor er det rimelig å anta at stalagmitten har sluttet å vokse som følge av stans i dryppvannet som tilhører stalagmitten. Hypotesen styrkes av dateringer gjort av 9 andre stalagmitter fra samme rom i Bloukrantzgrotta som BL-3B, hvor 7 av dem sluttet å vokse frem mot ~ 47 ka BP (Fig. 6.2). Dette indikerer at klimaet var såpass tørt i denne perioden, og at en terskelverdi for nødvendig mengde nedbør for vekst av speleothemer i området ble nådd. Dette styrker teorien om et tørt klima i sen-pleistocen.



Figur 6.2: Oversikt over 9 stalagmitters aktive tidsperiode. Samtlige stalagmitter er hentet fra Bloukrantzgrotten, i samme rom som BL-3B. 7 av stalagmittene sluttet å vokse mellom ca. 65 - 47 ka BP.

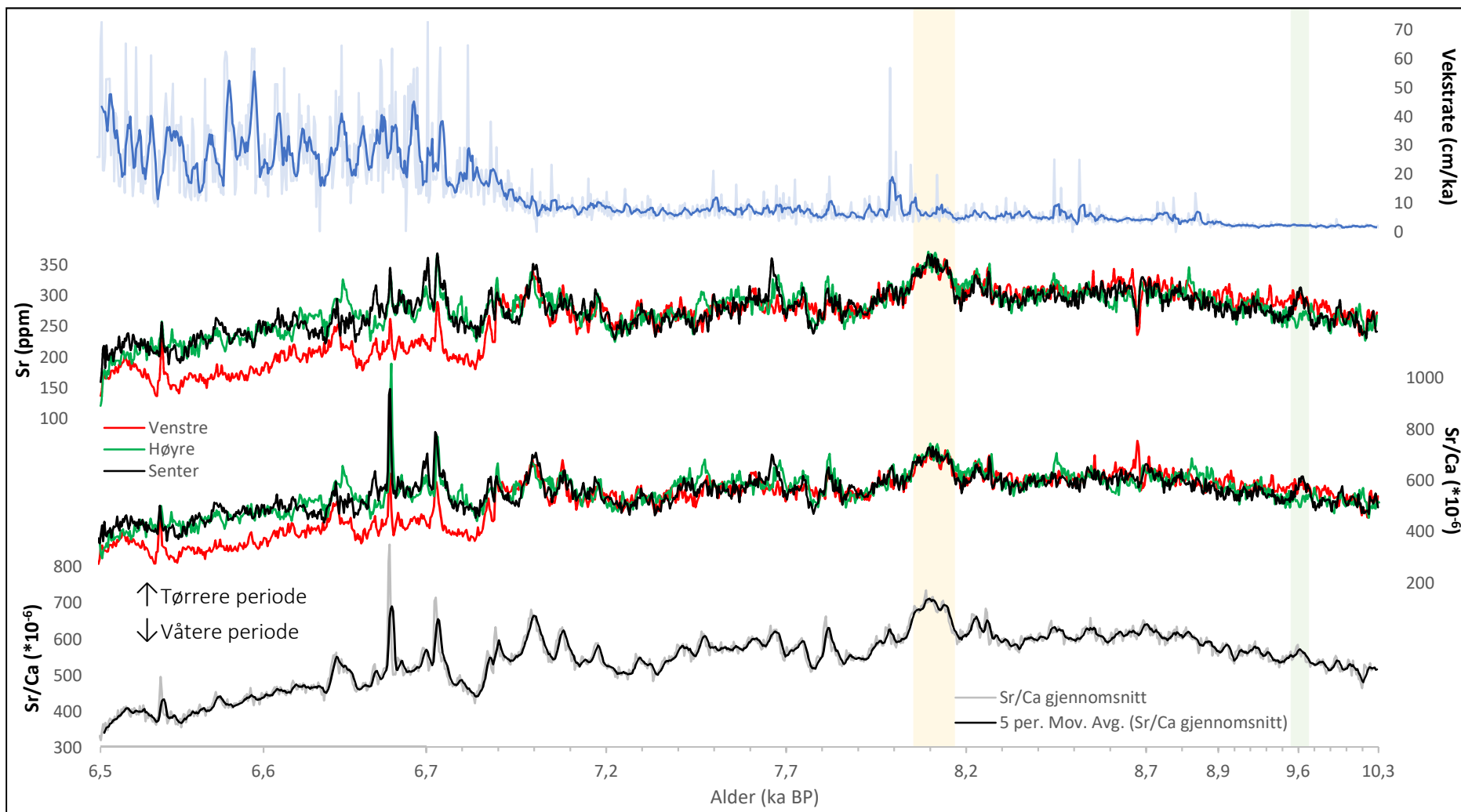
For at sporelementvariasjoner i en stalagmitt skal kunne betraktes som pålitelige proxy for paleoklima, burde stalagmitter fra samme tidsperiode, samme grotte og under like forhold gi lik informasjon om paleoklima. En studie gjort av Roberts et

al. (1999) brakte stor tvil om endringer i sporelementer kunne reflektere endringer i paleoklima, da tre stalagmitter som tilfredsstilte disse kravene, viste ingen sammenheng mellom konsentrasjonsvariasjoner for Mg, Sr og Ba. Modellen deres antyder en sterk kontroll av hydrologisk miksing av vann i epikarstsonen, som har vært i kontakt med to geokjemisk forskjellige kildebergarter (kalsittkalkstein og dolomitt). Det er derfor mulig at klimasignalene ble overstyrt av andre forhold på grunn av den geologiske settingen. (Lest i Verheyden (2004)). Siden det for BL-3B eksisterer en god korrelasjon mellom Sr/Ca-forholdet, $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$, og det ikke forekommer dolomitt i nærheten av grotten, er det lite trolig at elementvariasjonen har blitt kontrollert av hydrologisk miksing i epikarstsonen. Resultatet antas derfor å kunne reflektere faktiske endringer i paleoklima.

6.2.2 Nord-Norge

Tidsperioden WA-1 var aktiv dekker flere storskala klimaendringer. Kuldeperioden som fant sted rundt 8 200 år før nåtid (kjent som 8,2 – eventet) er godt dokumentert i studier basert på iskjerner, sedimentkjerner, isbrebevegelser, makro- og megafossiler og pollen fra Europa og Grønland (Ghilardi and O'Connell, 2013, Nesje et al., 2006, Paus, 2010, Prasad et al., 2009, Thomas et al., 2007, Muscheler et al., 2004), og gjennom sporelementvariasjoner i speleothemer. Baldini et al. (2002) har undersøkt en stalagmitt (CC3) med opprinnelse i vestlige Irland, hvor et brått skifte i konsentrasjonen av Sr og P finner sted ved 8 200 ka BP, mens Liu et al. (2013) har funnet en signifikant nedgang i nedbør rundt 8 200 ka BP, ved hjelp av $\delta^{18}\text{O}$ og Mg/Ca målinger fra en stalagmitt i Sentral-Kina.

Elementprofilen for Sr i WA-1 viser en brå endring ved 8,17 ka BP hvor den gjennomsnittlige konsentrasjonen øker markant, vedvarer i ca. 90 år, og deretter minsker brått igjen ved 8,06 ka BP. Endringen og omfanget er tilsvarende for Sr/Ca-forholdet, som er tydelig kontrollert av Sr-variasjonene (Fig. 6.3), og tolkes som en respons på økt oppholdstid i forvitningsmaterialet og bergmassen over Sirijordgrotta, som et resultat av tørrere klima. Den dominerende kontrollen av Sr i speleothem-kalsitt er Sr-innholdet i dryppvannet, men inkorporeringen kan også



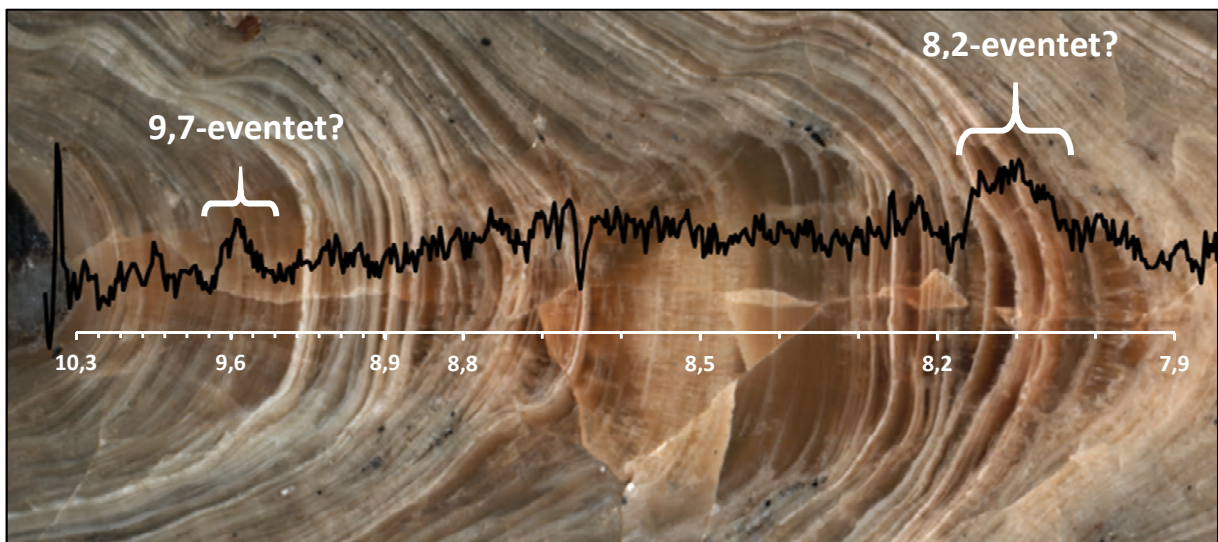
Figur 6.3: Sammenligning av (fra øverst til nederst) 5 punkt glidende gjennomsnitt av vekstraten, elementprofilen til Sr, og Sr/Ca-forholdet (mol/mol) gjennom WA-1. Det er tydelig at Sr/Ca-forholdet er sterkt påvirket av Sr-konsentrasjonen. Lysegul kolonne viser 8,2-eventet mens lysegrønn kolonne viser utslaget som mulig 9,7-eventet.

øke ved økende vekstrate (Lorens, 1981, Tesoriero and Pankow, 1996, Huang and Fairchild, 2001). Vekstraten for WA-1 øker ved 8,17 ka BP, men endringen er jevn og vedvarer en kort periode før den igjen synker. Da Sr/Ca-forholdet forblir høyt ved den synkende vekstraten, og flere toppler i Sr-konsentrasjonen forekommer jevnt i elementprofilen uten endring i vekstrate (og vica versa), elimineres økt vekstrate som er forklaring på den forhøyede Sr-konsentrasjonen. I elementprofilen er det også en periode med forhøyet Sr-konsentrasjon som sammenfaller med tidspunktet for 9,7-eventet (også kalt «Erdalen-eventet»), men dette vil ikke bli diskutert i denne sammenheng.

Vekstraten kan deles inn i tre hovedperioder; fra 10,3 – 8,85 ka BP, 6,8 – 6,5 ka BP og fra 6,8 – 6,5 ka BP. For hver periode blir vekstraten høyere, variasjonene flere og amplitudene større. Storskala endringene i Sr-konsentrasjon og Sr/Ca-forholdet ser ut til å endres i samme perioder, men har derimot ulik trend (Fig. 6.3). Fra 10,3 – 8,85 ka BP stiger konsentrasjonen og forholdet, fra 8,85 – 6,8 ka BP øker starter konsentrasjonen og forholdet å minke, og fra 6,8 – 6,5 ka BP synker konsentrasjonen og forholdet. Om vekstrate påvirker Sr-konsentrasjonen i kalsitt burde de to første periodene ha høyere konsentrasjon og forhold relativt til den siste perioden. Elementprofilen burde derfor korrigeres for endring i vekstrate for å få et reelt bilde på hvilke endringer som er forårsaket av endringer i klima. WA-1 burde også dateres på nytt for å etablere en bedre aldersmodell og vekstrate. Med bakgrunn i dette er det vanskelig å trekke slutninger om de storskala endringene i Sr/Ca-forholdet indikerer økt ned fra 10,3 – 8,8 ka BP, med en etterfølgende nedgang i nedbør 8,8 – 6,8 ka BP, som videre eskalerer fra 6,8 – 6,5 ka BP.

Den gjennomsnittlige Sr-konsentrasjonen mellom 8,17 – 8,06 ka BP er på $341,7 \pm 15,8$ ppm, som gir en økning på 18 % fra det grunnleggende gjennomsnittet på $289,6 \pm 22,9$ ppm (regnet for perioden 10,3 – 6,9 ka BP). Sammenlignet med Baldini et al. (2002) er økningen i konsentrasjon kun 1/5 for WA-1, men det grunnleggende Sr-gjennomsnittet for stalagmitten i deres studie var 43 ppm – tilsvarende 1/7 av hva gjelder for WA-1. Forskjellen i konsentrasjon mellom stalagmittene kan

forklares ved opphavet til elementet, da strontium hovedsakelig stammer fra den omkringliggende bergarten (Nagra et al., 2017, Belli et al., 2017). Det vites ikke hvilke bergarter som er nærliggende grotten, men deres Sr-innhold er trolig lavere enn for bergartene rundt Sirijordgrotta. Forskjellen har ikke betydning for konsentrasjonsendringer av klimatisk påvirkning. Tidsperioden for den økte Sr-konsentrasjonen strekker seg over et område med mørk kalsitt og lyse lamina (Fig. 6.4). Flere områder med tilsvarende farge og lamina opptrer i stalagmitten, uten tilsvarende konsentrasjonsendringer assosiert med dem. Følgelig er sporelementanomalien ikke et resultat av variabel petrografi.



Figur 6.4: Elementprofilen til strontium på WA-1, hvor de økte Sr-konsentrasjoner antatt assosiert med 9,7-eventet og 8,2-eventet er markert.

Varigheten for det antatte 8,2-eventet i WA-1 er ca. 90 år med start 8,16 ka BP. En sedimentkjerne fra Vest-Tyskland indikerer kaldere vintre over en periode på 83 år (Prasad et al., 2009) og $\delta^{18}\text{O}$ -variasjon i GRIP-iskjernen fra Grønland viser et "sentral-event" med varighet på 69 år (Thomas et al., 2007), sentrert rundt den kaldeste fasen ved 8,15 ka (Muscheler et al., 2004). Stalagmitten fra Sentral-Kina viser også et såkalt «sentral-event» med varighet på 70 år (Liu et al., 2013). Stalagmitten fra Irland viser en varighet på 37,5 år med start 8,35 ka BP (Baldini et al., 2002), men dataene er seinere identifisert som en analytisk artefakt (Fairchild et al., 2006). Andre studier finner derimot lengre varigheter av 8,2-eventet. En detaljert pollenstudie av Paus (2010) indikerer en tørkeperiode på 250

år ved 8,2-eventet, og ved glødetap finner Nesje et al. (2006) at den gjennomsnittlige nedbøren i tidsperioden 8,2 – 7,9 kal. år BP var relativt høy i Vest-Norge, sammenlignet med tidsperiodene før og etter.

Den brå endringen i Sr-konsentrasjonen antyder en hurtig endring i nedbør, trolig som følge av kaldere klima, og er ser ut til å skyldes en enkelt, katastrofal hendelse. Den bemerkelsesverdige likheten med tidspunktet for tappingen av Lake Agassis, som gjennom mangfoldige studier har vist seg å være en viktig triggermekanisme for brå klimaendringer i Nordvest-Europa (Nesje et al., 2004), gjør hendelsen til en svært potensiell triggermekanisme. Varigheten av 8,2-eventet funnet i WA-1 korrelerer godt med det sentrale, kalde 8,2-eventet for GRIP-iskjernen og for varigheten av tørre vintre i Vest-Tyskland. Den hurtige endringen tilbake til strontiums bakgrunnskonsentrasjon i WA-1 sammenfaller også godt med den hurtige reetableringen av den Nord-Atlantiske termohaline sirkulasjonen (Renssen et al., 2001). Da resultatet for WA-1 ikke korrelerer godt med funnene gjort av Nesje et al. (2006) og Paus (2010), er det mulig at stalagmitten kun reflekterer den kaldeste perioden, det såkalte sentral-eventet funnet i GRIP-iskjernen, som kun vedvarte i 69 år. Det kan også være forskjeller linket til lokale nedbørsvariasjoner og den geografiske plasseringen.

Selv om de forhøyede verdiene i perioden 8,17 – 8,06 ka BP indikerer en reaksjon på katastrofetappingen av Lake Agassis, eksisterer det noe usikkerhet knyttet til stalagmittens datering. Det finnes lite informasjon om hvor på prøven bitene brukt til dateringen utført i 1993 ble tatt ut. Det kan derfor stilles spørsmål om hvorvidt tidsrommet og varigheten av 8,2-eventet funnet i denne studien er korrekt. Den eldre delen av stalagmitten, hvor de forhøyede verdiene Sr-konsentrasjonen og Sr/Ca-forholdet finner sted, har dog en jevnere vekstrate og amplituder i mindre størrelsesorden sammenlignet med den yngre delen av stalagmitten. Sr-konsentrasjonen bør uansett kalibreres mot vekstraten for å gi et korrekt bilde av nedbørsvariasjonene.

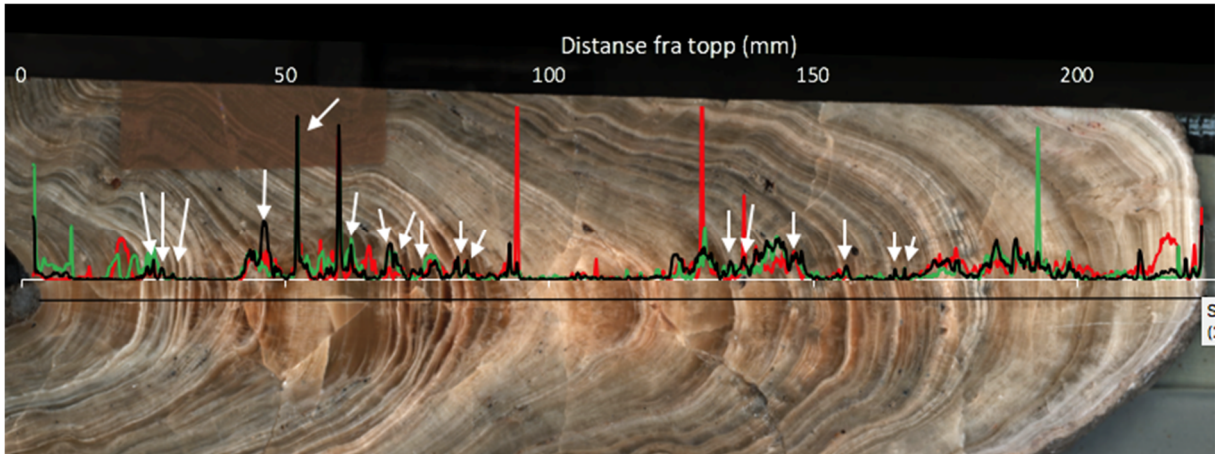
6.3 Paleoflomhendelser i grotter

Finné et al. (2015) foreslår XRF-analyser som ikke-destruktiv metode til å identifisere flomhendelser i stalagmitter, med spesiell vekt på Fe som pålitelig proxy. WA-1 har svært mange synlige lamina som kan reflektere endringer i kalsittmatriksens sammensetning (Fig. 4.1). I områdene hvor de tydelige lagene ikke er synlig i like stor grad, viser jerns elementprofil verdier ned mot 0%, mens det er generelt forhøyede verdier i områdene med flere synlige lamina. Det antas derfor at topper av Fe oppstår som følge av endringer i jerntilførselen.

Det er identifisert 17 topper i elementprofilen til jern som forekommer ved tydelige, lyse lamina i kalsitten (Fig. 6.5). Disse toppene tolket som tynne lag av leire assosiert med flomhendelser, hvor vann med høy turbiditet frakter suspenderte leirpartikler som vil feste seg på stalagmittens overflate. Flere av de markerte Fe-toppene er smale topper på toppen av et bredere område med høyere Fe-konsentrasjon. Dette indikerer en allerede forhøyet bakgrunnskonsentrasjon av jern, mulig grunnet økt jerninnhold i dryppvannet eller luftbårne jernpartikler. Slike tilfeller er også funnet av Finné et al. (2015). 52 mm fra toppen markeres en svært forhøyet konsentrasjonen av Fe for samtlige spor, med samsvarende topper også for Si og K. Toppene i disse elementene er negativt korrelert med konsentrasjonen av Ca i det samme punktet, som tyder på at kalsitt har blitt «erstattet». De forsterkede amplitudene av Fe, K og Si sammenlignet med resten av de tolkede leirlagene, kan bety at leirlaget har en annen elementsammensetning enn de andre leirlagene, mulig med annen opprinnelse. Det lyse laget linket til denne toppen er svært smalt, som og indikerer at bredden av leirlaget ikke har betydning for konsentrasjonen som er målt.

Også ved 60 mm fra toppen eksisterer tilsvarende topper (ikke for K), med det er derimot ikke mulig å knytte toppene til et synlig lag i stalagmitten. Utslagene kan komme av en partikkel i kalsitten, men da burde Ca vært negativt korrelert. To tydelige topper i venstre spor er synlig ved 94 og 129 mm fra toppen. Da senter- og høyresporet ikke viser forhøyede verdier, og det ikke eksisterer korrelerende

topper med Si, ansees disse som utslag på enkeltstående jernpartikler. Ved 193 mm fra toppen er det et utslag av jern, men kun i høyre spor. Toppen er positivt korrelert med høyre spor av både K og Si, og negativt korrelert med høyre spor Ca. Utslaget skyldes trolig en enkelt leirpartikkel i kalsitten, som senter og venstresporet ikke fanger opp.



Figur 6.5: Elementprofilen til Fe på WA-1. Svart linje indikerer sentersporet av XRF-analysen. Hvite piler markerer forhøyede Fe-verdier assosiert med flomhendelser.

Detritus inni stalagmitter kan også stamme fra guano, sot fra grottebranner, jordpartikler fraktet i vann gjennom sprekker og luftbårne silt- og leirpartikler fra nær grotteinngangen (Denniston and Luetscher, 2017). Med tanke på plasseringen til WA-1 i Sirijordgrotta, utelukkes sistnevnte som mulig forklaring for topper av jern. De resterende alternativene avskrives med grunnlag i de mange lyse, lagene som korrelerer godt med topper av jern, og funnene støtter opp om Finné et al. (2015) sitt forslag av å benytte XRF-analyser med Fe som proxy for paleoflomhendelser.

6.4 Elementenes bindingsform i kalsitt

Formålet med laboratoriemetodene er, om mulig, å få informasjon om hvordan angjeldende element er bundet til mineralet. For oppvarming, koking og etsing med HCl var brom av spesiell interesse. Br og Cl er begge marine komponenter, som burde samvariere i stalagmitter nær kysten. I BL-3B har Cl en jevn og flytende elementprofil hvor det er god reproducerbarhet mellom sporene, mens Br har et usammenhengende signal med radikale forskjeller i variasjon og konsentrasjon mellom sporene. Dette gir grunnlag for å tro at elementene er forskjellig bundet i kalsitten. Laboratoriemetodene kan gi et første innblikk i hvordan blant annet brom er bundet i kalsitt.

6.4.1 Brom

De tre parallelle sporene for brom i WA-1 og BL-3B (Fig. 5.15 og 5.18) viser betydelige forskjeller i konsentrasjoner og variasjoner, som antyder at brom ikke er jevnt bundet til kalsittmineralet. Resultatet etter oppvarming gir ingen direkte indikasjoner på hvordan brom er bundet i kalsitten. Dette gjelder spesielt for utsnitt A, hvor mer enn 50 % av prøvene har *høyere* konsentrasjon etter en av oppvarmingene, og antall målepunkt var varierende. Dette gir et dårlig tolkningsgrunnlag. For utsnitt B er det derimot noe klarere resultat. Nedgangen i maksimum konsentrasjon og færre målepunkt kan gi en indikasjon på at noe brom er blitt fjernet fra kalsittoverflaten. Disse observasjonene gjelder også for utsnitt C.

Ved koking av prøvene er resultatet mer tydelig og konsistent, hvor gjennomsnittlig konsentrasjon, maksimum konsentrasjon og antall målepunkt er redusert for flesteparten av prøvene. Her kan det og se ut som målingene blir mer presis etter behandling, hvor den konsentrasjonen til flesteparten av prøvene samles rundt en bestemt konsentrasjon etter koking. Fra datagrunnlaget kan det her se ut som at de høyeste konsentrasjonene fjernes fra overflaten, da også antall målepunkt reduseres etter koking. Minimumskonsentrasjonen er relativt stabil

mellom før og etter koking for hver prøveoverflate, som antyder lite eller ingen endring for disse områdene. Men, tross lavere konsentrasjon, er det ingen prøver hvor brom er fjernet totalt. Da det for en del prøveoverflater faktisk *er* endring i konsentrasjonen og antall målepunkt etter behandling, er det grunnlag for å tro at brom til en viss grad har blitt fjernet fra mineralet.

Med bakgrunn i resultatene fra oppvarming og koking, foreslås en hypotese hvor brom kan være bundet i mineralet på to forskjellige måter; enten oppløst i form av ioner i væskeinneslutninger, eller festet på overflaten inni kalsitten. Væskeinneslutninger er små mengder av dryppvannet som dannet speleothemen, isolert i kalsittstrukturen (Harmon et al., 1979), og mengden utgjør omtrent 0,01 – 0,1 wt% av speleothemen (Scheidegger et al., 2010, Schwarcz et al., 1976). Ved oppvarming til såpass høye temperaturer som 600 °C er det rimelig å anta at all væske i prøven fordampes. Væskeinneslutningene brom muligens er lagret i vil dermed fordampe ved oppvarming, hvor også brom forsvinner. Dette vil resultere i en fjerning av brom i mineralet, hvor en påfølgende XRF-analyse ikke vil ha utslag på sporelementet. Slik er det ikke i dette tilfellet. Tross en nedgang i konsentrasjonen og antall målepunkt for flere av prøveoverflatene, gir XRF-analysene fortsatt utslag for brom i samtlige overflater etter oppvarming. Det kan derfor tenkes at væskeinneslutninger inneholder den høyeste konsentrasjonen av brom som vil fjernes ved oppvarming, og dermed minske den gjennomsnittlige maksimale konsentrasjonen. Brom bundet på overflater inni kalsitten vil derimot ikke forsvinne ved oppvarming, og representerer den gjenstående konsentrasjonen etter behandlingene. Overflatene har trolig få plasser hvor brom kan feste seg, og er derfor mest sannsynlig mettet. Dette kan forklare den relativt lave og jevne konsentrasjonen av brom etter varmebehandlingene.

Resultatet for etsing med HCl er vanskelig å tolke, da det ikke er en tydelig trend mellom endringen i parameterne før og etter behandling. 71 % av prøveoverflatene har lavere konsentrasjoner etter behandlingen, men fra første til andre omgang med etsing har konsentrasjonen til enkelte prøveoverflater igjen steget. Dette gjelder stort sett også for maksimumskonsentrasjonene. Om brom finnes i

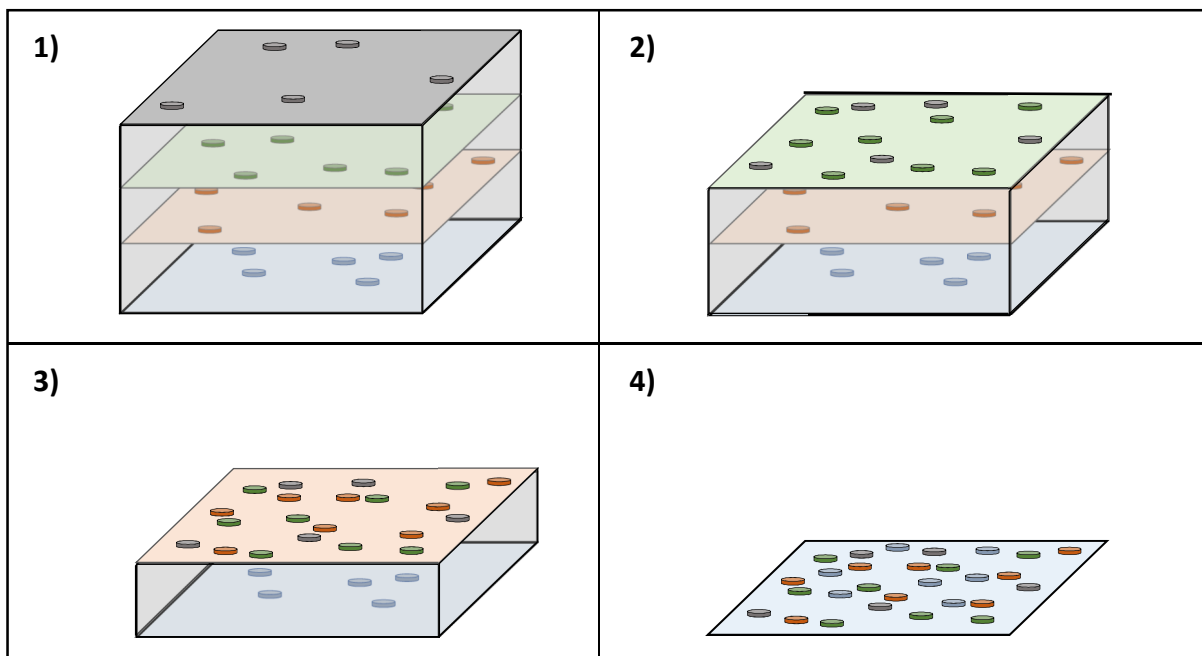
væskeinneslutninger, er mengden kalsitt fjernet av saltsyren en mulig forklaring på variasjonene. Etter totalt 60 sekunders behandling med HCl ble 17,9 μm kalsitt fjernet fra hver prøveoverflate. Dette fører til at penetrasjonsdybden til XRF-analysen øker. En væskeinneslutning kan gi utslag med høye konsentrasjoner før behandling, men være etset bort etter 30 sekunders behandling, hvor kun en lavere bakgrunnskonsentrasjonen, mulig den samme man ser ved oppvarming, er igjen. Dette vil gi lavere gjennomsnittlig og maksimum konsentrasjon. Ved nye 30 sekunders behandling i HCl vil ytterligere noen mikrometer kalsitt fjernes fra prøveoverflatene, og XRF-analysen kan nå dypere i prøven. En underliggende væskeinneslutning da igjen gi utslag med høyere konsentrasjoner. Dette kan være en mulig forklaring på de varierende resultatene ved etsing med HCl, hvor konsentrasjonene igjen blir høyere for noen prøveoverflater. Det kan også forklare hvorfor den ene prøveoverflaten (C10 side D) har konsentrasjonen og antall målepunkt lik null etter behandlingen med HCl. Kalsitt med initiell konsentrasjon av brom er mest sannsynlig etset bort, og et underliggende lag uten konsentrasjon av brom er innen rekkevidde for XRF-analysen.

Resultatet for brom etter etsing med EDTA-løsning har liten betydning for hvordan elementet er bundet i mineralet. Resultatet viser tilnærmet ingen endring i gjennomsnittlig konsentrasjon etter behandlingen, som tyder på ubetydelige mengder brom ble fjernet. Brom er et ikke-metall som ikke vil reagere med EDTA-løsningen. Resultatet er dermed slik det var forventet. Det er dog en trend hvor antall målepunkt er høyest *etter* behandling for 83 % av prøvene. Ut ifra de tilgjengelige dataene er det vanskelig å fastslå en årsak til dette resultatet.

6.4.2 Svovel

Etter behandling i kokende, destillert vann viser resultatene tydelige endringer i antall målepunkt og konsentrasjonen av svovel på prøveoverflatene. *etter* behandlingen har 85 % av prøveoverflater høyere gjennomsnittlig konsentrasjon og 92 % har flere målepunkt enn før behandling. Endringene gir et tydelig signal på at mer svovel er tilført prøveoverflatene, da de går fra å ha lav konsentrasjon

med få målepunkt, til høyere konsentrasjon med flere målepunkt etter behandlingen. For en del prøveoverflater økes også minimumskonsentrasjonene. Dette kan tydes som en anrikning av svovel hvor konsentrasjonen allerede er lav. Ved koking fjernes $0,926 \mu\text{m CaCO}_3$ fra hver side av prøven. Trolig vil sporelementer bundet med jevn fordeling i mineralet forsvinne med kalsitten, og ende opp med lavere eller lik konsentrasjon etter behandlingen. Svovel har trolig slik fordeling, da elementprofilen i både WA-1 og BL-3B viser god samvariasjon i konsentrasjonen mellom alle sporene, men resultatet viser derimot økning i konsentrasjonen. En mulig forklaring er å sammenligne svovel i kalsitt med skitten snø blandet i ren, hvit snø. Dersom blandingen av snø varmes, vil den rene, hvite snøen smelte bort, mens skitten blir liggende igjen på overflaten. På samme måte kan svovel være igjen på overflaten når kalsitt løses opp. Dette kalles "skitten snø"-effekten (Fig. 6.6). Ut ifra denne hypotesen opptrer svovel antagelig som sulfat i mineralet. Ved koking løses sulfat ut, men vil igjen absorberes på overflaten og danne bindinger med divalente kationer, som for eksempel strontium.



Figur 6.6: Prinsippet til "skitten snø"-effekten for svovel ved koking. Figurene illustrerer en svært forstørret kalsittoverflate som består av flere "lag", her vist som grått, grønt, oransje og blått, med tilhørende svovel-ioner (runde disk) til hvert lag. 1) Ubehandlet kalsittoverflate hvor svovelionene er jevnt spredt i krystallstrukturen. 2) – 4) Etter hvert som prøvene behandles med kokende vann vil kalsitten på overflaten løses opp. Svovel er tungløselig og vil dermed ikke gå i løsning, men vil være igjen på overflaten hvor det bindes til kationer. Dette fører til en oppsamling av svovel på kalsittoverflaten etter hvert som den løses opp. Konsentrasjonen vil dermed bli høyere og antall målepunkt flere etter behandling med kokende, deionisert vann.

Dersom svovel *ikke* hadde opptrådd som sulfat i kalsitt, ville det trolig ha vært bundet til det organiske innholdet i kalsitten, og forsvunnet med oppvarming, noe som ikke er tilfellet her. Med tanke på den tydelige fargeforskjellen mellom WA-1 og BL-3B, som mest sannsynlig er linket til større mengder humus (organisk innhold) i WA-1, burde denne stalagmitten også inneholde større konsentrasjoner av svovel ved de initiale XRF-analysene. Dette er heller ikke tilfellet her.

Et motsigende resultat til "skitten snø"-hypotesen er endringen av svovelkonsentrasjonen etter etsing med EDTA-løsning. Resultatene viser omtrent lik endring av konsentrasjon og antall målepunkt som ved koking – 83 og 92 % av prøveoverflatene viser henholdsvis økt gjennomsnittlig konsentrasjon og flere antall målepunkt *etter* behandlingen. Svovel som et ikke-metall burde ikke påvirkes av behandling med EDTA-løsning da det ikke vil danne komplekser. Dersom det mot formodning *hadde* dannet komplekser ville det mest sannsynlig ha resultert i lavere konsentrasjoner og færre målepunkt – ikke omvendt. Behandlingen med EDTA-løsning har også relativt liten effekt på fjerning av kalsitt i forhold til koking – kun 0,103 μm CaCO_3 ble fjernet fra hver side av prøven. Som et relativt lett element har svovels sekundære røntgenstrålene lav energi, og vil kun detekteres på svært små penetrasjonsdybder (Horiba, u.å.). Det antas derfor at resultatene fra før og etter behandling representerer samme prøveoverflate uten tilkomst av "ny", underliggende kalsitt. "Skitten snø"-effekten kan derfor ikke forklare hvorfor kalsittoverflaten har blitt anrikt med svovel etter behandling med EDTA-løsning, og dataene gir ikke grunnlaget til å kunne diskutere årsaken videre.

6.4.3 Kobber, jern, sink og selen

Testing av kalsittprøver i EDTA-løsning ble utført for å undersøke om konsentrasjonen til innskuddsmetallene Zn, Cu og Fe endres ved behandling, og derav fremme en hypotese om sporelementenes bindingsform i kalsitt. Innskuddsmetaller danner komplekser med EDTA-løsning og vil teoretisk sett bli fjernet fra kalsittoverflaten ved behandling, og de gjennomsnittlige

konsentrasjonene bør derfor minke. Br, Se og S ble også undersøkt for å sjekke om en eventuell konsentrasjonsendring hos innskuddsmetallene var unik for dem.

Resultatet for kobber viser svært liten endring i gjennomsnittlig konsentrasjon etter behandling med EDTA-løsning. Maksimum konsentrasjon er også stabil for de fleste prøveoverflatene. Behandling med EDTA-løsning ser dermed ikke ut til å ha den tenkte effekten for kobber. For jern er det en liten nedgang i den gjennomsnittlige konsentrasjonen for 83 % av prøveoverflatene, det samme gjelder for maksimum konsentrasjon. Endringen kan tyde på at jern er fjernet fra overflaten. Det er dog kun et fåtall av disse prøveoverflatene hvor antall målepunkt også minsker, noe som burde skje hvis sporelementet ble fjernet. Det kan være at små mengder jern er fjernet fra kalsitten, men kun delvis, og derfor minskes ikke antall målepunkt i takt med konsentrasjonen. Dersom prøveoverflatene hadde vært etset over lengre tid og i flere omganger, kunne en eventuell fjerning av jern vært tydeligere.

For sink er forskjellene i konsentrasjon mellom hver overflate større enn ved de tidligere diskuterte sporelementene, og antall målepunkt er jevnt færre. Da resultatene er såpass sprikende, med både økning og reduksjon i konsentrasjonen etter behandling med EDTA-løsningen, er det vanskelig å foreslå hvordan sink kan være bundet i kalsitten. Da resultatene har såpass stor variasjon kan det også bety at sporelementet er bundet på flere forskjellige måter sporelementet. Flere forsøk og muligens forskjellige metoder er nødvendig for å få et klarere bilde på hva endringene kan bety.

Resultatene for samtlige av de diskuterte elementene viser ingen tegn til å være påvirket av kalsittmatriksen elementene er bundet i (lys, ikke-transluent kalsitt for utsnitt A, lys transluent kalsitt for utsnitt B, og mørk brun, periodevis transluent kalsitt for utsnitt C). Det kan derfor tyde på at elementene er bundet i selve kalsitten, og ikke i for eksempel humuspartikler, som skaper den mørk brune fargen for utsnitt C, og påvirkes ikke av faktorer som endrer egenskapene til kalsitten.

6.4.4 Datakvaliteten

Selv om metodene var godt planlagt for å sikre god kvalitet på dataene, oppstod det flere uforutsette problemer underveis, spesielt med XRF-analysene underveis i metodene, som kan ha påvirket resultatene. Videre listes de oppståtte problemene og utfordringene, samt den eventuelle effekten det kan ha hatt på resultatet.

- "Surface scan" viser prøveoverflaten XRF-maskinen registrerer i profil, men som nødvendigvis ikke alltid er den reelle prøveoverflaten. Ved brå høydeforskjeller langs et profil som skannes, kan "surface scan" gjøre et "hopp" og få topper i profilen. For den initielle 1. skan av side A for alle prøveoverflater, endres "surface scan" fra topper *mellom* prøveoverflatene, til topper *på* prøveoverflatene. Hvor toppene er *på* prøveoverflatene er også "validity" lik 0, det vil si ingen signal for sporelementene. Testing av "surface scan" før analysen ble igangsatt viste ingen slike topper, og "validity" var lik 1 for hele profilen. Tross toppene og "validity" lik 0 gir tekstfilen data for alle prøveoverflatene. Sammenlignet med 2. skan av samme side, hvor dette problemet ikke oppstod, samstemte signalene og mengden relativt bra. Det ble derfor besluttet å bruke dataene, da en ny kjøring ville utsette oppstarten av laboratoriemetodene, og være for tidkrevende. Kvaliteten til 1. skan av side A for alle utsnitt er dermed noe usikker. Dette viser imidlertid viktigheten av dobbel skanning i samme spor.
- Skinnen hvor prøvene ble plassert i prøveformer (Fig. 4.9) måtte omformes for XRF-analyser av prøveoverflater etter at laboratoriemetodene var utført. Flere XRF-analyser ble utført med den originale skinnen hvor det ikke var signal for noen elementer og "validity" var lik 0 for samtlige overflateprofiler, både for 1. og 2. skan. Endringen av skinnen gjorde det problematisk å skanne det nøyaktig samme sporet i prøveoverflatene som før behandling. Dette gir en usikkerhet i resultatene, spesielt for elementer

som mulig er bundet i spesifikke punkt eller partikler. Dersom sporene ikke er lik som for den initielle skanningen, vil resultatet etter behandling ikke gjenspeile konsentrasjonsendringer i de samme punktene, og endringen kan ikke sammenlignes eller tolkes.

- Prøven benyttet til referansepunkt (punktet på en prøveoverflate hvor røntgenstrålen testes, og innstillingene justeres for å få best mulig resultat) for den initielle XRF-analysen og for hver av de påfølgende analysene etter forskjellige behandlinger, vil naturligvis variere (for eksempel ble A1 brukt for de initielle skanningene, men for XRF-analysen etter etsing med HCl ble A7 benyttet). For å oppnå et godt resultat bør OCR (output count rate) og ICR (input count rate) ikke overstige 30 000 og 50 000, respektivt. For å tilfredsstille telleratene måtte innstillingene for spenning og strøm tilpasses hver skanning, og varierte mellom 24 og 29 mA og kV. Det er uvisst hvordan eller om disse variasjonene påvirker resultatet. Innstillingene gir et godt resultat for prøven med referansepunktet, men kan gi for høye/lave tellinger for de resterende prøvene skannet i samme omgang, da det skannes prøver fra tre forskjellige typer kalsitt, som kan kreve forskjellige innstillinger for et godt resultat. Det kan derfor stilles spørsmål om endringene i sporelementenes konsentrasjon, spesielt for elementene med små endringer, er et resultat av faktisk konsentrasjonsendring mellom før og etter metoden, eller endres som følge av forskjellige innstillingene før og etter prosedyrene. Svaret vites ikke, og metoden bør derfor videreutvikles for å unngå slike problemstillinger.
- Data for prøvene C1-C6 etter oppvarming må tolkes med forsiktighet, og konklusjoner bør ikke trekkes direkte ut ifra resultatene. Enkelte av prøvene sprakk etter varmebehandlingen og noen fikk en mer ujevn overflate. Selv om XRF-analysene gav signal for sporelementene langs alle sporene, er det områder langs sporene hvor kalsiumkonsentrasjonene er betydelig lavere enn normalen. Dette tolkes som svakere signal på grunn av ruglete og oppsprukken overflate på prøvene. Lavere konsentrasjoner kan

derfor også gjelde andre element i disse områdene. Elementkonsentrasjonene for flere prøveoverflater bør heller ikke sammenlignes med de initielle målingene gjort før oppvarming, da den opprinnelige overflaten ble smuldret bort på flere prøveoverflater. Samlet sett bør prøvene for utsnitt C ikke ansees som representative for konsentrasjonsendringer etter oppvarming.

- Ved oppvarming til 200 °C over 4 timer, ble det gjort tilsyn med temperaturen de første 1,5 timene for å forsikre at temperaturen steg jevnt og ble stabil på 200 °C. Ved slutten av oppvarmingen var temperaturen kommet opp i 238 °C. Det viser seg at ovnen benyttet til metoden ikke er nøyaktig for lavere temperaturer. Det er mulig at temperaturen var enda høyere, men trolig ikke over 250 °C, da den synker sakte etter slutt. Det er mulig at denne feilen gir utslag på en eventuell jevn nedgang i elementkonsentrasjon for hver oppvarming, men den relative forskjellen i elementkonsentrasjoner før og etter behandling er trolig upåvirket.

7 Konklusjon

- Metode for å lage kalibreringskurver fra nye referanseprøver gir gode og jevne resultat av høy kvalitet, og forbedrer kalibreringskurver laget fra gamle referanseprøver. Muligheten til å bestemme konsentrasjonsintervallet gjør metoden tilpasningsdyktig, og kan gi kalibreringskurver til forskjellige prøvematerialer med ulik sammensetning.
- Flere sporelementer viser svært god reproduserbarhet, og gir et godt grunnlag for å tolke endringer i sporelementkonsentrasjonene som følge av paleoklimatiske variasjoner.
- Resultatet av Sr/Ca-forholdet, $\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$ i BL-3B antyder et generelt tørrere klima i Southern Cape i sen-pleistocen mellom 48,4 – 44,4 ka BP, hvor terskelverdien for nødvendig nedbørsmengde til speleothemvekst kan ha blitt nådd, og forårsaket hiatusen i BL-3B. I holocen er klimaet generelt våtere, og skiftene i våtere og tørrere klima hyppigere. Fuktige forhold fra 5,6 ka BP endres ved 4,4 ka BP hvor klimaet blir tørrere, men det snur igjen mot fuktigere forholdt fra 2,9 ka BP. Forskjell i Br-konsentrasjonen mellom glasial og interglasial tid kan indikere et skifte i nedbørens opprinnelsessted, hvor nedbør i interglasial tid trolig opprinner fra det sørlige Atlanterhavet.
- Forhøyede verdier av Sr/Ca-forholdet for samtlige spor mellom 8,17 – 8,06 ka BP i WA-1 tolkes som spor av 8,2-eventet, mest sannsynlig en sentral kuldeperiode. De brå overgangene i starten og slutten av eventet antyder en katastrofetapping av Lake Agassiz, og en hurtig reetablering av den Nord-Atlantiske termohaline sirkulasjonen. Det eksisterer dog noe usikkerhet i forhold til tidspunkt og varighet til 8,2-eventet, da aldersmodellen til prøven er noe usikker.

- Det er identifisert 17 leirlag i WA-1 assosiert med flomhendelser i Sirijordgrotta, ved bruk av endringer i Fe som proxy. De fleste toppene av Fe forekommer oppå allerede forhøyet Fe-konsentrasjon, og indikerer allerede økt leirtilførsel, mulig gjennom dryppvannet.
- Resultatene etter laboratoriemetodene er vage, men kan antyde to forskjellige bindingsformer av Br i speleothemkalsitt; de høyeste Br-konsentrasjonene i prøvene finnes i væskeinneslutninger, som vil forsvinne ved varmebehandling. Lavere Br-konsentrasjoner kan være jevnt bundet på overflater inni kalsitten, som ikke påvirkes av varmebehandling.
- Høyere konsentrasjoner av S etter koking antyder en samling av svovel på kalsittoverflaten, hvor svovel opptreer som sulfat og vil binde seg til positive divalente ioner på overflaten når kalsitt løses opp. Dette kan sammenlignes med "skitten snø"-effekten.
- Det må gjøres forbedringer for utførelsen av laboratoriemetodene, hvor spesielt utførelsen av XRF-analysene må endres for å kunne sikre god datakvalitet. Da det ikke er mulig å teste resultatene fra denne studien mot tidligere studier, gir resultatene en første indikasjon på hvordan de forskjellige sporelementene kan være bundet i kalsitt, og de foreslåtte hypotesene må etterprøves i videre studier.

8 Videre arbeid

- Utføre XRF-analyser med et krom(Cr)-røntgenrør, som vil kunne fange opp de lette elementene Mo-røntgenrøret ikke registrerer. Dette kunne gitt utslag på, hvis tilstede i stalagmittene, magnesium(Mg). Mg/Ca-forholdet kunne sammenlignes med Sr/Ca-forholdet for, som kan styrke/svekke funnene om nedbørsvariasjoner.
- Foreta en ny datering av WA-1 for å danne en aldersmodell av bedre kvalitet. Man kan da sjekke om funnet av 8,2-eventet eksisterer i riktig tidsrom og lengde, og vurdere om høyere Sr/Ca-forhold mellom 208 og 213 mm fra toppen er spor av 9,7-eventet.
- Kalibrere verdiene av Sr-konsentrasjonen mot endringer i vekstrate for begge stalagmitter. Dette vil gi et klarere bilde av hvilke endringer i Sr-konsentrasjonen og Sr/Ca-forholdet som faktisk kan skyldes endringer i paleoklima.
- Utføre metoder gjort i denne studien på en eller flere speleothemer fra Bloukrantzgrotta, som er datert til samme tidsrom som BL-3B. Dette for å undersøke om funnene gjort i BL-3B fremkommer i flere speleothemer med relativt likt utgangspunkt.
- Utføre isotopanalyser ($\delta^{18}\text{O}$ og $\delta^{13}\text{C}$) av WA-1 for å sjekke om resultatet samvarierer med Sr/Ca-forholdet i prøven. Dette kan bygge opp under om Sr/Ca-forholdet i WA-1 impliserer paleohydrologiske endringer slik man kan observere i BL-3B.
- Teste hypotesen for broms bindingsform i kalsitt, og utføre metoden for oppvarming ved lavere temperaturer for å se om en viss temperatur skaper skiftet i konsentrasjonene. For eksempel, starte ved 50 °C, deretter øke til

75 °C, 100 °C, 125 °C og 150 °C. De andre metodene bør også testes videre, med flere/hyppigere steg.

- Undersøke tilstedeværelsen/konsentrasjonen av flere sporelementer, f.eks. jod (I) og klor (Cl), endres på lik linje som brom (Br) etter gjennomføring av laboratoriemetoder. Dette for å sjekke om andre sporelementer sommer finner i store andeler i havet fanges og bindes på lik linje i krystallgitteret til kalsittkrystaller.
- Med tanke på den samsvarende adferden mellom Zn, Br og Se i både WA-1 og Bl-3B, burde også Zn og Se blitt analysert for endringer ved varmebehandling. Elementene kan både ha en felles ytre, faktor som kontrollerer konsentrasjonene, óg lik bindingsform i kalsitt (som foreslått for Br), som kan forklare likhetene mellom elementprofilene.
- Det er i denne studien hovedsakelig gjort undersøkelser av de storskala klimaendringene. Høyoppløselige dataene tilgjengelig fra dette studiet gjør det mulig å foreta en mer detaljert studie på de småskala klimaendringer.

Referanser

- Adigun, J. S. (2016). *Investigating the archaeological implications of environmental change during the Middle Stone Age: a contribution from the geochemical analysis of speleothems in the southern Cape, South Africa*. [PhD]. Johannesburg: University of the Witwatersrand, Faculty of Science.
- AfriGIS. (2019) *AfriGIS Maps* [Internett]: AfriGIS. Tilgjengelig fra: <<https://maps.afrigis.co.za/#>> [lest 09.05.2019].
- Allison, V. C. (1923) The growth of stalagmites and stalactites. *The Journal of Geology*, 31 (2): 106-125 (Siteret i Lauritzen (2017a)).
- Andersen, B. G., Bøen, F., Nydal, R., Rasmussen, A. & Vallevik, P. N. (1981) Radiocarbon Dates of Marginal Moraines in Nordland, North Norway. *Geografiska Annaler. Series A, Physical Geography*, 63 (3/4): 155-160. DOI: 10.2307/520827.
- Baldini, J. U. L., McDermott, F. & Fairchild, I. J. (2002) Structure of the 8200-Year Cold Event Revealed by a Speleothem Trace Element Record. *Science*, 296 (5576): 2203-2206.
- Bateman, M. D., Holmes, P. J., Carr, A. S., Horton, B. P. & Jaiswal, M. K. (2004) Aeolianite and barrier dune construction spanning the last two glacial–interglacial cycles from the southern Cape coast, South Africa. *Quaternary Science Reviews*, 23 (14-15): 1681-1698. DOI: 10.1016/j.quascirev.2004.02.001.
- Bateman, M. D., Carr, A. S., Dunajko, A. C., Holmes, P. J., Roberts, D. L., McLaren, S. J., Bryant, R. G., Marker, M. E. & Murray-Wallace, C. V. (2011) The evolution of coastal barrier systems: a case study of the Middle-Late Pleistocene Wilderness barriers, South Africa. *Quaternary Science Reviews*, 30 (1-2): 63-81. DOI: 10.1016/j.quascirev.2010.10.003.
- Belli, R., Borsato, A., Frisia, S., Drysdale, R., Maas, R. & Greig, A. (2017) Investigating the hydrological significance of stalagmite geochemistry (Mg, Sr) using Sr isotope and particulate element records across the Late Glacial-to-Holocene transition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 199: 247-263.
- Booth, P. W. K., Munro, A. J. & Shone, R. W. (1999) South African Journal of Geology - Lithological and structural characteristics of Cape Supergroup rocks at Port Alfred, Eastern Cape, South Africa. *South African Journal of Geology*, 102 (4): 391-404. Tilgjengelig fra: <https://journals.co.za/content/journal/10520/EJC-942da985e> [lest 09.05.2019].
- Bordy, E., Runds, M. & Head, H. V. (2016) Palaeoenvironment and provenance in the early Cape Basin of southwest Gondwana: Sedimentology of the Lower Ordovician Piekenierskloof Formation, Cape Supergroup, South Africa. *South African Journal of Geology*, 119 (2): 399-414. DOI: 10.2113/gssajg.119.2.399.

- Bounakhla, M. & Tahri, M. (2014) *X-Ray Fluorescence Analytical Techniques*. [Internett]. Rabat, Morocco: National Center for Energy Science and Nuclear Techniques (CNESTEN). Tilgjengelig fra: <<http://www.cnstn.rnrt.tn/afra-ict/NAT/xrf/XRF%20V1.pdf>> [lest 5. mars 2019].
- Boyle, J. F. (2000) Rapid elemental analysis of sediment samples by isotope source WRF. *Journal of Paleolimnology*, 23 (2): 213-221. DOI: 10.1023/A:1008053503694.
- Brekken, T. (2019). *New methods for temperature reconstructions from stalagmites - Are they applicable in Caves from South Africa?* [Mastergrad]. Bergen: Universitetet i Bergen.
- Brouwer, P. (2003) *Theory of XRF - Getting acquainted with the principles*. Almelo, Netherlands: PANalytical B.V.
- Carr, A. S., Bateman, M. D., Roberts, D. L., Murray-Wallace, C. V., Jacobs, Z. & Holmes, P. J. (2010) The last interglacial sea-level high stand on the southern Cape coastline of South Africa. *Quaternary Research*, 73 (2): 351-363. DOI: 10.1016/j.yqres.2009.08.006.
- Chase, B. M. & Meadows, M. E. (2007) Late Quaternary dynamics of southern Africa's winter rainfall zone. *Earth-Science Reviews*, 84 (3-4): 103-138. DOI: 10.1016/j.earscirev.2007.06.002.
- Chase, B. M., Lim, S., Chevalier, M., Boom, A., Carr, A. S. & Reimer, M. E. M. P. J. (2015) Influence of tropical easterlies in southern Africa's winter rainfall zone during the Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 107: 138-148. DOI: 10.1016/j.quascirev.2014.10.011.
- Climate-Data.org. (2019) *Climate De Hoop* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<https://en.climate-data.org/africa/south-africa/northern-cape/de-hoop-904162/#temperature-graph>> [lest 10.05.2019].
- Croudace, J. W., Rindby, A. & Rothwell, R. G. (2006) ITRAX: description and evaluation of a new multi-function X-ray core scanner. *Geological Society, London, Special Publications*, 267: 54-63. DOI: 10.1144/GSL.SP.2006.267.01.01.
- Cruz, F. W., Burns, S. J., Jercinovic, M., Karmann, I., Sharp, W. D. & Vuille, M. (2007) Evidence of rainfall variations in Southern Brazil from trace element ratios (Mg/Ca and Sr/Ca) in a Late Pleistocene stalagmite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 2250-2263.
- Denniston, R. F. & Luetscher, M. (2017) Speleothems as high-resolution paleoflood archives. *Quaternary Science Reviews*, 170: 1-13.
- Dreybrodt, W. & 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 (3): 734-752.
- EQUIPCO. (u.å.) *X-RAY FLUORESCENCE (XRF) SPECTROMETRY* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<https://www.equipcervices.com/support/tutorials/introduction-to-xrf-spectrometry/>> [lest 5. mars 2019].

- Fairchild, I. J., Bronstert, A., Tooth, A. F., Frisia, S., Hawkesworth, C., 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: 255-269.
- Fairchild, I. J., Smith, C. L., Baker, A., Fuller, L., Spötl, C., Matthey, D., McDermott, F. & E.I.M.F. (2006) Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Science Reviews*, 75 (1): 105-153.
- Fairchild, I. J. & Treble, P. C. (2009) Trace elements in speleothems as recorders of environmental change. *Quaternary Science Reviews*, 285-6 DOI: 10.1016/j.quascirev.2008.11.007.
- Fairchild, I. J. & Baker, A. (2012) *Speleothem Science: From Process to Past Environments*. West Sussex: Wiley-Blackwell.
- Finné, M., Kylander, M., Boyd, M., Lundqvist, H. S. & Löwemark, L. (2015) Can XRF scanning of speleothems be used as a non-destructive method to identify paleoflood events in caves? *International Journal of Speleology*, 41 (1): 17-23. DOI: 10.5038/1827-806X.44.1.2.
- Ford, D. & Williams, P. (2007) *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd.
- Fossen, H., Pedersen, R.-B., Bergh, S. & Andersen, A. (2006) En fjellkjede blir til. Oppbygningen av kaledonidene; ca. 500-405 Ma. I: Ramberg, I. B., Bryhni, I., Nøttvedt, A. & Rangnes, K. (red.) *Landet blir til - Norges geologi*, s. 180-233. Trondheim: Norsk Geologisk Forening.
- Ghilardi, B. & O'Connell, M. (2013) Early Holocene vegetation and climate dynamics with particular reference to the 8.2 ka event: pollen and macrofossil evidence from a small lake in western Ireland. *Vegetation History and Archaeobotany*, 22 (2): 99-114.
- Giannini, A., Biasutti, M., Held, I. M. & Sobel, A. H. (2008) A global perspective on African climate. *Climatic Chance*, 90 (4): 359-383. DOI: 10.1007/s10584-008-9396-y.
- Goede, A. & Vogel, J. C. (1991) Trace element variations and dating of a Late Pleistocene Tasmanian speleothem. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 88: 121-131.
- Goede, A., McCulloch, M., McDermott, F. & Hawkesworth, C. (1998) Aeolian contribution to strontium and strontium isotope variations in a Tasmanian speleothem. *Chemical Geology*, 149 (1-2): 37-50. DOI: 10.1016/S0009-2541(98)00035-7.
- Gustavson, M. (1981). *Mosjøen. Berggrunnskart Mosjøen M 1:250 000; trykt i farger* [Internett]: Norges Geologiske Undersøkelse. Tilgjengelig fra: <<https://www.ngu.no/publikasjon/mosj-en-berggrunnskart-mosj-en-1250-000-trykt-i-farger-p-kartet-og-ngu-skrifter-87>> [lest 08.05.2019].
- Hald, M., Andersson, C., Ebbesen, H., Jansen, E., Klitgaard-Kristensen, D., Risebakken, B., Salomonsen, G. R., Sarnthein, M., Sejrup, H. P. & Telford, R. J. (2007) Variations in temperature and extent of Atlantic Water in the northern North Atlantic during the

- Holocene. *Quaternary Science Reviews*, 26 (25-28): 3423-3440. DOI: 10.1016/j.quascirev.2007.10.005.
- Harmon, R. S., Schwarcz, H. P. & O'Neil, J. R. (1979) D/H ratios in speleothem fluid inclusions: A guide to variations in the isotopic composition of meteoric precipitation? *Earth and Planetary Science Letters*, 42 (2): 254-266.
- Hercman, H. & Pawlak, J. (2012) MOD-AGE: An age-depth model construction algorithm. *Quaternary Geochronology*, 12: 1–10.
- Hill, C. & Forti, P. (1997) *Cave Minerals of the World*. 2nd utg. Huntsville, Alabama: National Speleological Society.
- Hinsbergen, D. J. J. V., Buiter, S. J. H., Torsvik, T. H., Gaina, C. & Webb, S. J. (red.). (2011). *The Formation and Evolution of Africa: A Synopsis of 3.8 Ga of Earth History*. The formation and evolution of Africa from the Archaean to Present: introduction, 357: The Geological Society of London. 1-8 s.
- Holmes, P. J., Bateman, M. D., Carr, A. S. & Marker, M. E. (2007) The place of aeolian coversands in the geomorphic evolution of the southern Cape coast, South Africa. *South African Journal of Geology*, 119 (1): 125-136. DOI: 10.2113/gssajg.110.1.125.
- Holmes, P. J. & Meadows, M. E. (2012) *Southern African Geomorphology: Recent trends and new directions*. Stellenbosch: Sun Press. (Siter i Adigun (2016)).
- Holmgren, K., Karlén, W., Lauritzen, S.-E., Lee-Thorp, A. J., Partridge, T. C., Piketh, S., Repinski, P., Stevenson, C., Svanered, O. & Tyson, P. D. (1999) A 3000-year high-resolution stalagmitebased record of palaeoclimate for northeastern South Africa. *The Holocene*, 9 (3): 295-309. DOI: 10.1191/095968399672625464.
- Horiba. (u.å.) *Capabilities of XRF* [Internett]. Tilgjengelig fra: <https://www.horiba.com/en_en/capabilities-of-xrf/> [lest 15.09.2019].
- Huang, Y. & Fairchild, I. (2001) Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite in karst-analogue experimental solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 47-62.
- Meteorologisk Institutt (2019) *eKlima* [Internett]. Tilgjengelig fra: <www.eklima.net.no> [lest 14.05.2019].
- James, J. M. (1997) Minor, Trace and Ultra Trace Constitutes of Speleothems. I: Hill, C. & Forti, P. (red.) *Cave Minerals of the World*. Huntsville, Alabama: National Speleological Society.
- Kartverket. (2019). *BAKGRUNNSKART: Landkart* [Internett]. Tilgjengelig fra: <<https://kartverket.no/Kart/Kart-pa-nett/>> [lest 08.05.2019].
- Kristen, I., Fuhrmann, A., Thorpe, J., Röhl, U., Wilkes, H. & Oberhänsli, H. (2007) Hydrological changes in southern Africa over the last 200 Ka as recorded in lake sediments from the Tswaing impact crater. *South African Journal of Geology*, 110 (2-3): 311-326. DOI: 10.2113/gssajg.110.2-3.311.

- Lauritzen, S.-E. & Lundberg, J. (1999) Speleothems and climate: a special issue of The Holocene. *The Holocene*, 9 (6): 643-647. DOI: 10.1191/095968399666229065.
- Lauritzen, S.-E. (2001) Marble stripe karst of the Scandinavian Caledonides: An end-member in the contact karst spectrum. *Acta Casologica*, 30 (2): 47-79. [lest 13.05.2019].
- Lauritzen, S.-E. (2003) Reconstructing Holocene climate records from speleothems. I: Mackay, A., Battarbee, R., Birks, J. & Oldfield, F. (red.) *Global Change in the Holocene*. London: Arnold.
- Lauritzen, S.-E. (2017a) *Kapittel 1: Grottemineraler og Speleothemer* [Upublisert manuskript]. Universitetet i Bergen.
- Lauritzen, S.-E. (2017b) *Kapittel 6: Korrosjonskinetikk i karst* [Upublisert manuskript]. Universitetet i Bergen.
- Lauritzen, S.-E. (2017c) *Kapittel 8: Klassifikasjon av eksokarst* [Upublisert manuskript]. Universitetet i Bergen.
- Lauritzen, S.-E. (2018) Physiography of the Caves. I: Moldovan, O. T., Kováč, Ľ. & Halse, S. (red.) *Cave Ecology*. Cham, Sveits: Springer.
- Liu, Y. H., Henderson, G. M., Hu, C. Y., Mason, A. J., Charnley, N., Johnson, K. R. & Xie, S. C. (2013) Links between the East Asian monsoon and North Atlantic climate during the 8,200 year event. *Nature Geoscience*, 6: 117.
- Lorens, R. B. (1981) Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45 (4): 553-561.
- Lowe, J. & Walker, M. (2015) *Reconstructing Quaternary Environment*. 3rd utg.: Routledge.
- Malan, J. A. (1991). Lithostratigraphy of the De Hoopvlei Formation (Bredasdorp Group). Geological Survey (Pretoria): Department of Mineral and Energy Affairs.
- Maliva, R. G. (2016) *Aquifer Characterization Techniques*: Springer, Cham.
- McDermott, F. (2004) Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Science Reviews*, 23 (7): 901-918.
- McDermott, F., Schwarcz, H. & Rowe, P. J. (2006) Isotopes in speleothems. *Developments in Paleoenvironmental Research*, 10: 185-225.
- Muscheler, R., Beer, J. & Vonmoos, M. (2004) Causes and timing of the 8200yr BP event inferred from the comparison of the GRIP 10Be and the tree ring $\Delta^{14}\text{C}$ record. *Quaternary Science Reviews*, 23 (20): 2101-2111.
- 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 (1): 621-621.

- Nesje, A., Dahl, S. O. & Bakke, J. (2004) Were abrupt Lateglacial and early-Holocene climatic changes in northwest Europe linked to freshwater outbursts to the North Atlantic and Arctic Oceans? *The Holocene*, 14 (2): 299-310.
- Nesje, A., Bjune, A., Bakke, J., Dahl, S., Lie, Ø. & Birks, H. (2006) Holocene palaeoclimate reconstructions at Vanndalsvatnet, western Norway, with particular reference to the 8200 cal. yr BP event. *The Holocene*, 16 (5): 717-729.
- Nesje, A., Bjune, A. E., Dahl, C. A., Jansen, E. & Paus, A. (2009) Klimavariasjoner etter siste istid. Tilgjengelig fra: https://www.researchgate.net/publication/261142883_Klimavariasjoner_etter_siste_istid.
- NGU. (2019) *Berggrunn: Nasjonal berggrunnsdatabase*: Norsk geologisk undersøkelse. Tilgjengelig fra: <<http://geo.ngu.no/kart/berggrunn/>> [lest 12.05.2019].
- OpenStreetMap. (2019) *De Hoop Nature Reserve* [Internett]: topographic-map.com. Tilgjengelig fra: <<http://en-za.topographic-map.com/places/De-Hoop-Nature-Reserve-2702023/>>.
- Palmer, A. N. (1991) Origin and morphology of limestone caves. *Geological Society of America Bulletin*, 103 (1): 1-21. DOI: 10.1130/0016-7606(1991)103<0001:OAMOLC>2.3.CO;2.
- Palmer, A. N. (2007) *Cave geology*. Dayton, Ohio: Cave Books.
- Paus, A. (2010) Vegetation and environment of the Rødalen alpine area, Central Norway, with emphasis on the early Holocene. *Vegetation History and Archaeobotany*, 19 (1): 29-51.
- Prasad, S., Witt, A., Kienel, U., Dulski, P., Bauer, E. & Yancheva, G. (2009) The 8.2 ka event: Evidence for seasonal differences and the rate of climate change in western Europe. *Global and Planetary Change*, 67 (3): 218-226. DOI: 10.1016/j.gloplacha.2009.03.011.
- Quick, L. J. (2013) *Late Quaternary palaeoenvironments of the southern Cape, South Africa: palynological evidence from three coastal wetlands* [Upublisert manuskript]. Cape Town: Universitetet i Cape Town.
- Renssen, H., Goosse, H., Fichefet, T. & Campin, J. M. (2001) The 8.2 kyr BP event simulated by a Global Atmosphere—Sea-Ice—Ocean Model. *Geophysical Research Letters*, 28 (8): 1567-1570 (Sitert i Baldini et al. (2002)).
- Roberts, M. S., Smart, P. L., Hawkesworth, C. J., Perkins, W. T. & Pearce, N. J. G. (1999) Trace element variations in coeval Holocene speleothems from GB cave, Southwest England. *The Holocene*, 9 (6): 707-713. DOI: 10.1191/095968399672615014.
- Scheidegger, Y., Baur, H., Brennwald, M. S., Fleitmann, D., Wieler, R. & Kipfer, R. (2010) Accurate analysis of noble gas concentrations in small water samples and its application to fluid inclusions in stalagmites. *Chemical Geology*, 272 (1): 31-39.

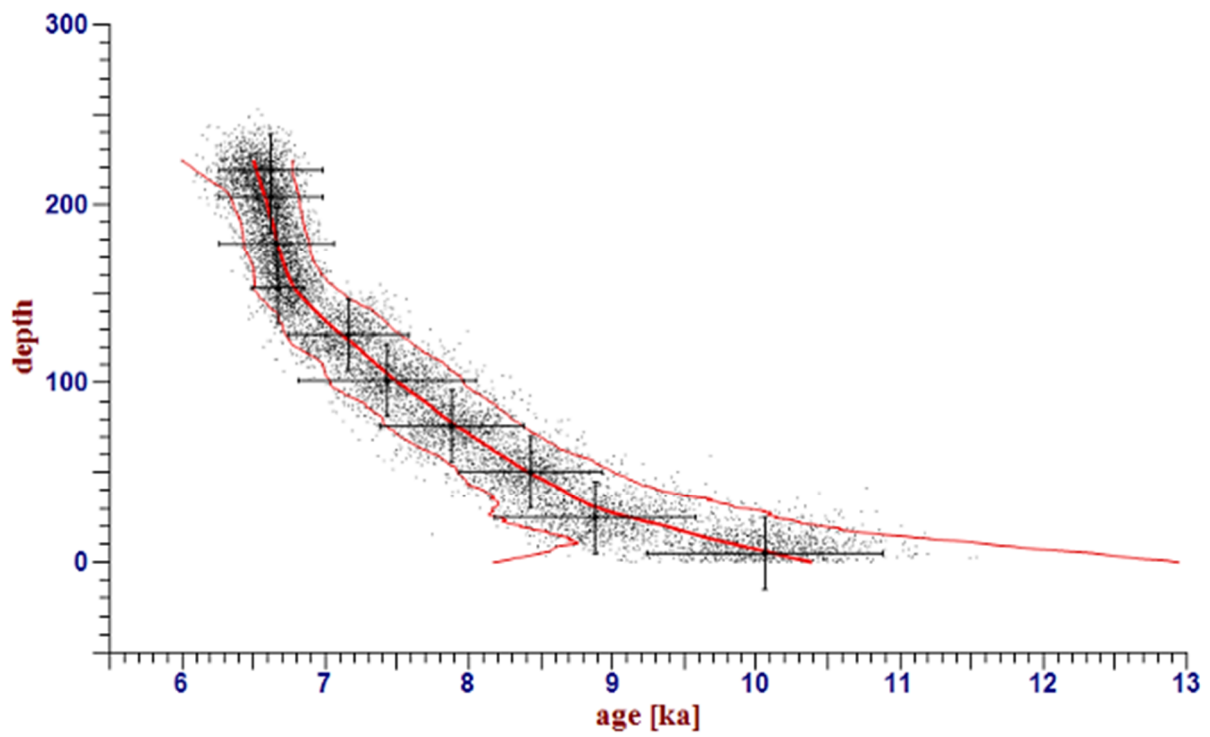
- Schwarcz, H. P., Harmon, R. S., Thompson, P. & Ford, D. C. (1976) Stable isotope studies of fluid inclusions in speleothems and their paleoclimatic significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40 (6): 657-665.
- Scropton, N., Burns, S., Dawson, P., Rhodes, J. M., Brent, K., McGee, D., Heijnis, H., Gadd, P., Hantoro, W. & Gagan, M. (2018) Rapid measurement of strontium in speleothems using core-scanning micro X-ray fluorescence. *Chemical Geology*, 487: 12-22. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2018.04.008.
- Seppä, H., Bjune, A. E., Telford, R. J., Birks, H. J. B. & Veski, S. (2009) Last nine-thousand years of temperature variability in Northern Europe. *Climate of the Past*, 5: 523-535. DOI: 10.5194/cp-5-523-2009.
- Talma, A. S. & Vogel, J. C. (1990) Late Quaternary Paleotemperatures Derived from a Speleothem from Cango Caves, Cape Province, South Africa *Quaternary Research*, 37 (2): 203-213. DOI: 10.1016/0033-5894(92)90082-T.
- Tankard, A. J., Jackson, M. P. A., Eriksson, K. A., Hobday, D. K., Hunter, D. R. & Minter, W. E. L. (1982) *Crustal evolution of southern Africa: 3.8 billion years of Earth history*. New York: Springer-Verlag.
- Tesoriero, A. J. & Pankow, J. F. (1996) Solid solution partitioning of Sr²⁺, Ba²⁺, and Cd²⁺ to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (6): 1053-1063.
- Thomas, E. R., Wolff, E. W., Mulvaney, R., Steffensen, J. P., Johnsen, S. J., Arrowsmith, C., White, J. W. C., Vaughn, B. & Popp, T. (2007) The 8.2ka event from Greenland ice cores. *Quaternary Science Reviews*, 26 (1): 70-81.
- Valen, V. (1991). *Sirijordgrottas sedimentologiske historie*. [Cand. Scient.]. Bergen: Universitetet i Bergen, Geologisk Institutt Avd. B.
- Valen, V., Lauritzen, S.-E. & Løvlie, R. (1997) Sedimentation in a high-latitude karst cave: Sirijordgrotta, Nordland, Norway. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 77: 233-250.
- Verheyden, S. (2004) Trace elements in speleothems; a short review of the state of the art. *International Journal of Speleology*, 33 (1): 95-101. DOI: 10.5038/1827-806X.33.1.9.
- Walker, N. D. (1990) Links between South African summer rainfall and temperature variability of the Agulhas and Benguela Current systems. *Journal of Geophysical Research*, 95 (C3): 3297-3319. DOI: 10.1029/JC095iC03p03297.
- Weltje, G. J. & Tjallingii, R. (2008) Calibration of XRF core scanners for quantitative geochemical logging of sediment cores: Theory and application. *Earth and Planetary Science Letters*, 274 (3) DOI: 10.1016/j.epsl.2008.07.054.
- White, W. B. (2004) Paleoclimate Records from Speleothems in Limestone Caves. I: Sasowsky, I. D. & Mylroie, J. (red.) *Studies of Cave Sediments: Physical and Chemical Records of Paleoclimate*, s. 135-176. Dordrecht: Springer.
- Østbye, E., Lauritzen, S.-E., Moe, D. & Østbye, K. (2008) Vertebrate remains in Holocene limestone cave sediments: faunal succession in the Sirijorda Cave, northern Norway. *Boreas*, 35: 142-158. DOI: 10.1111/j.1502-3885.2006.tb01118.x.

Øvrevik, R. (2002). *Hydrogeologi og karstkorrosjon i Grønli-Seterakviferen, Mo i Rana*.
[Cand. scient.]. Universitetet i Bergen.

Vedlegg

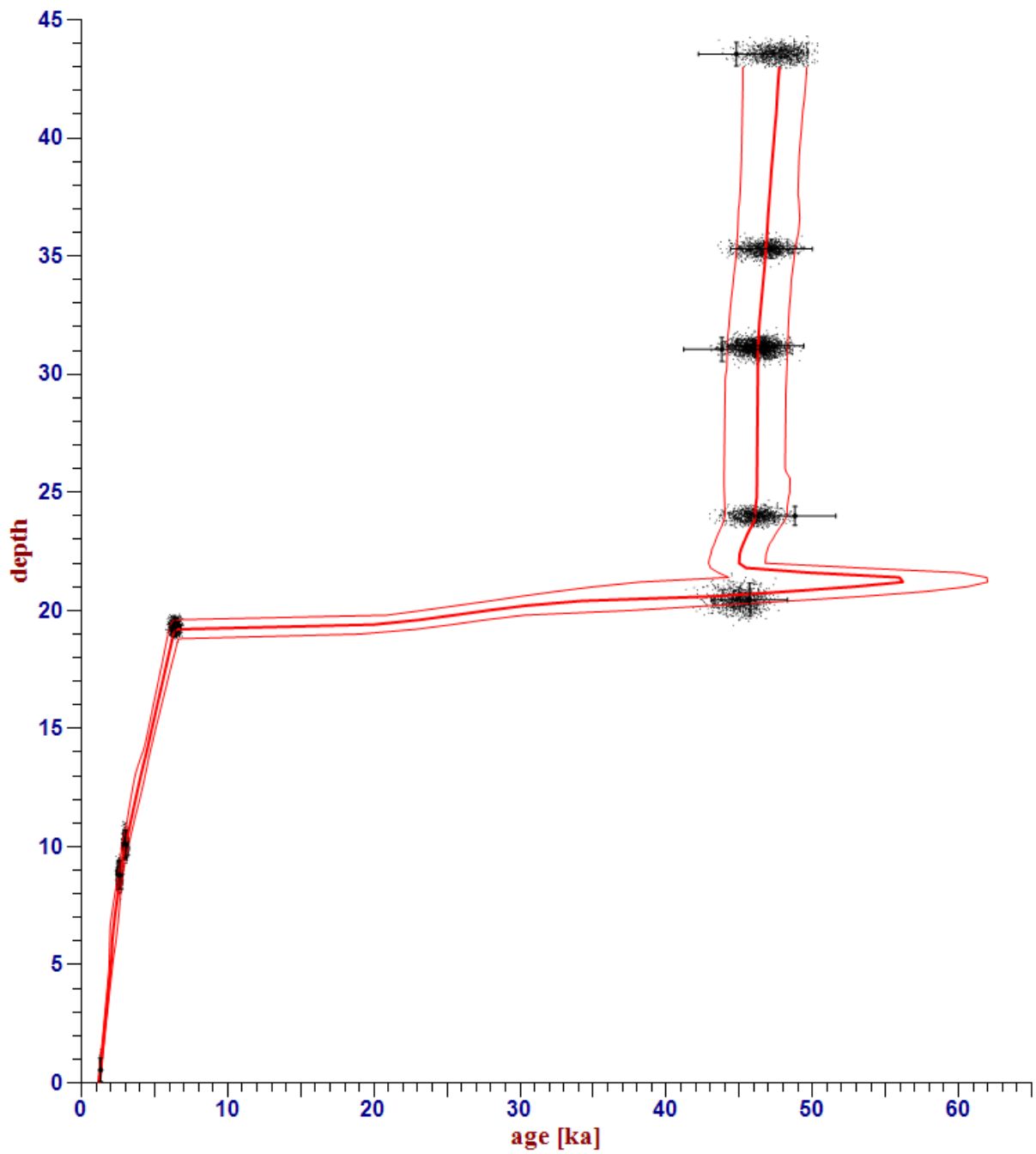
Vedlegg 1: Aldersmodell WA-1

Verdiene på x-aksen viser avstand fra bunnen i millimeter.



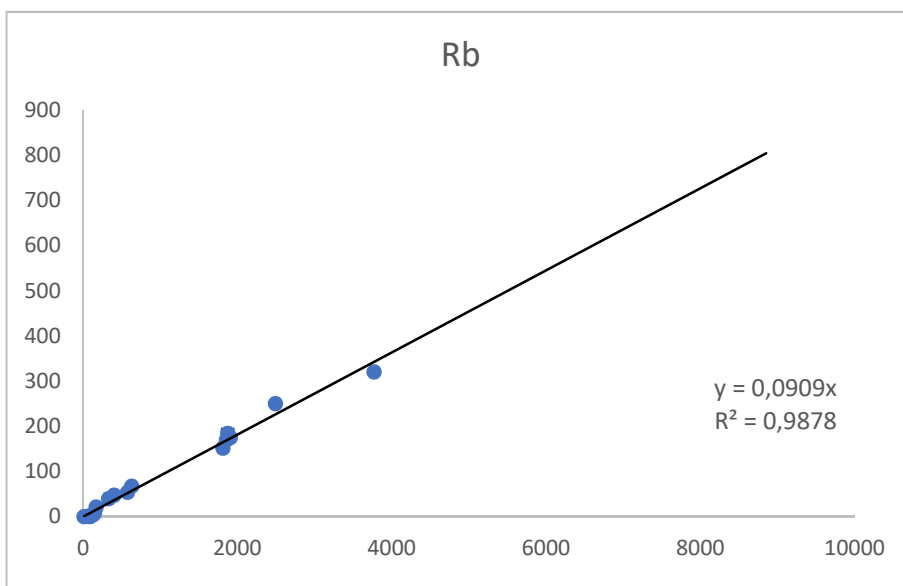
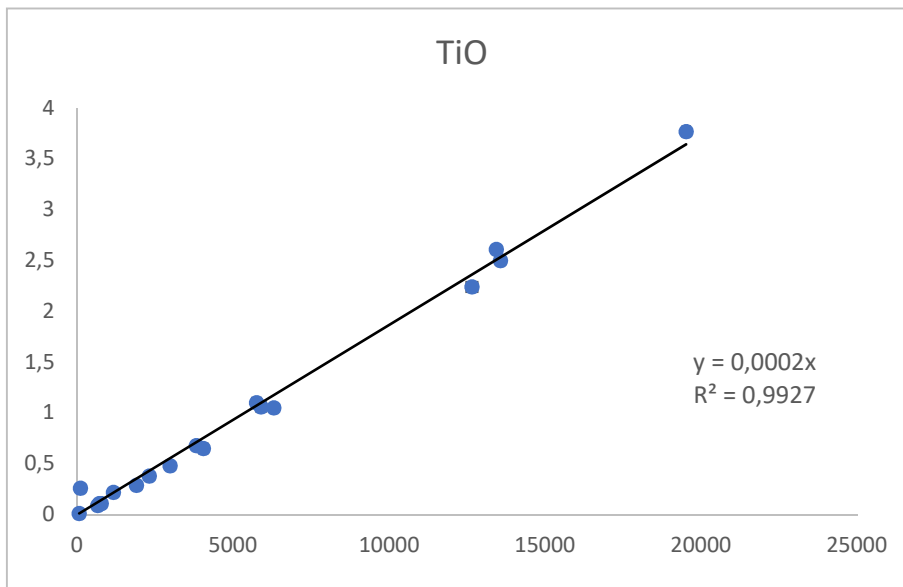
Vedlegg 2: Aldersmodell

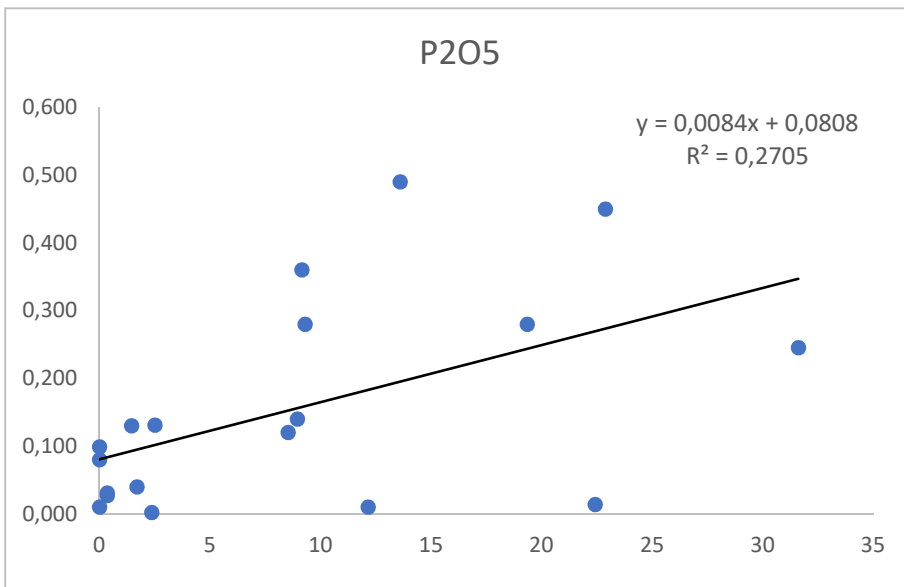
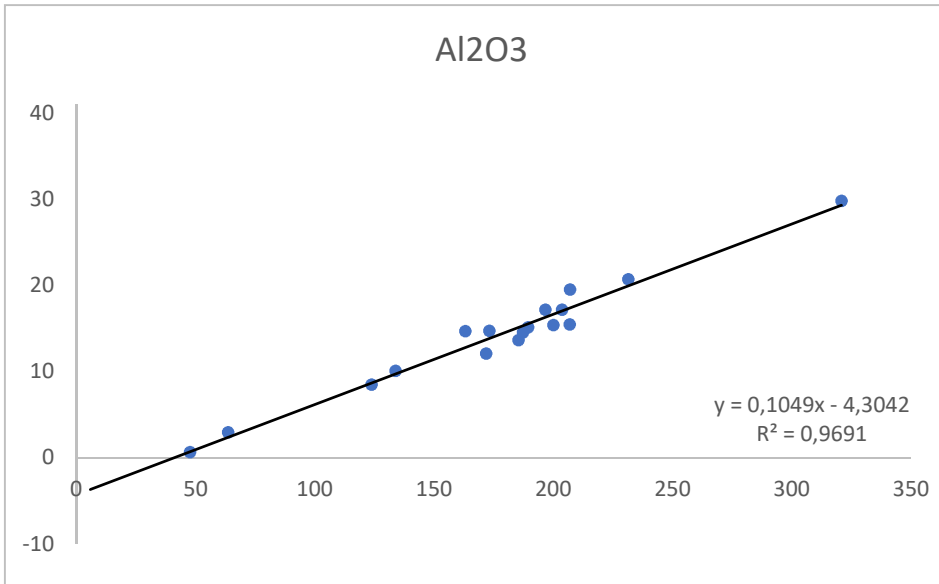
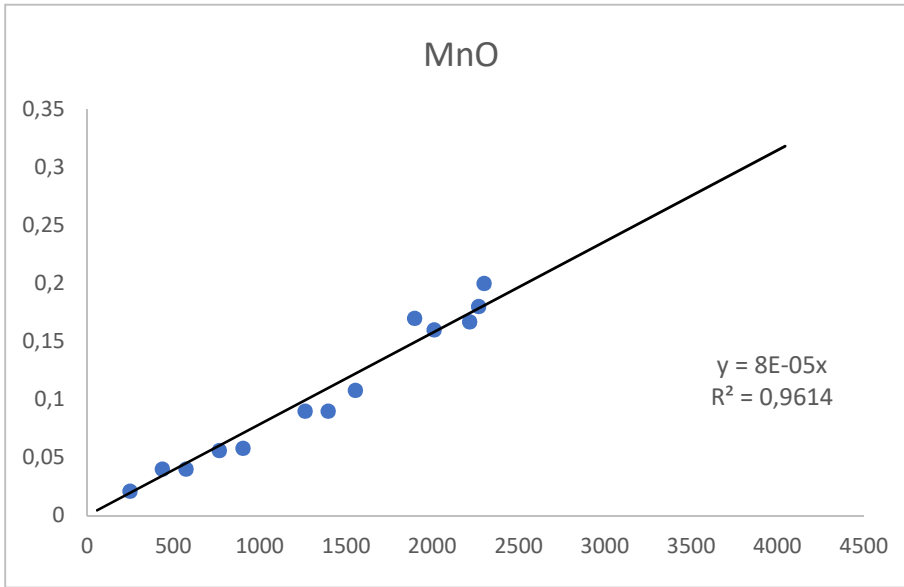
Verdiene på x-aksen viser dybde fra toppen i centimeter. Amplituden ved ca. 21 cm er en artefakt fra ModAge.

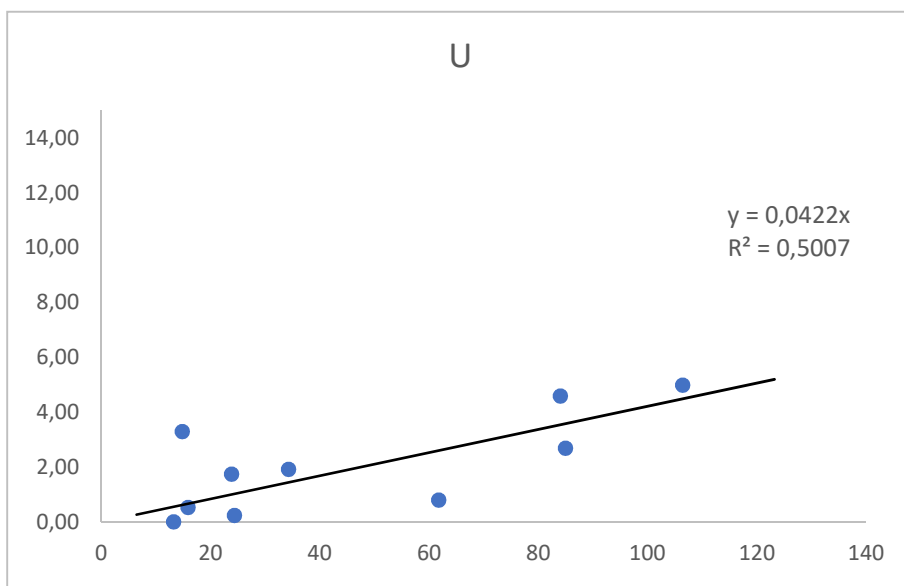
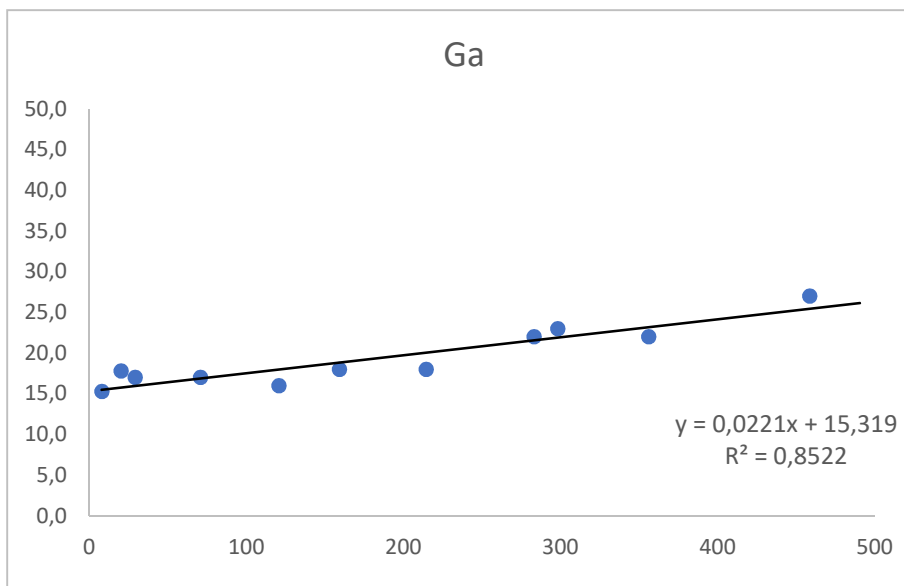
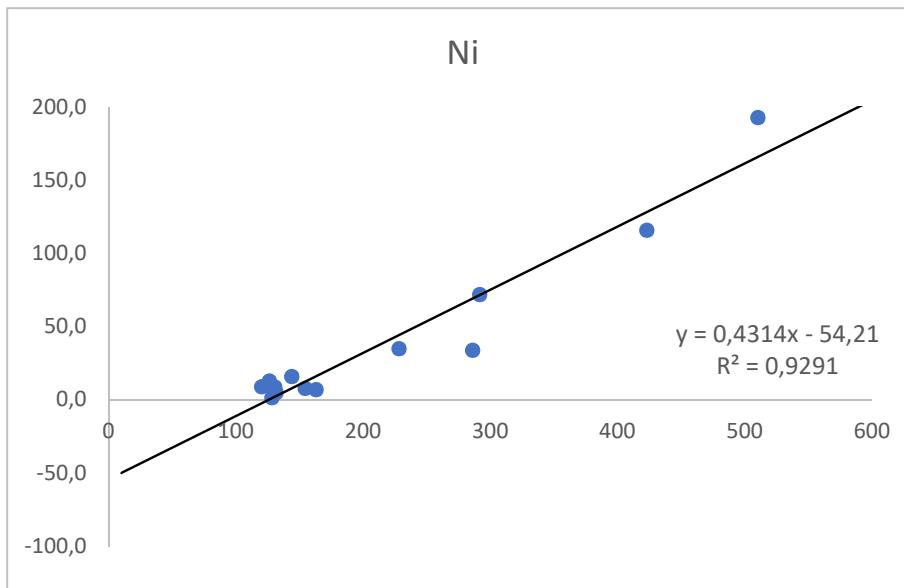


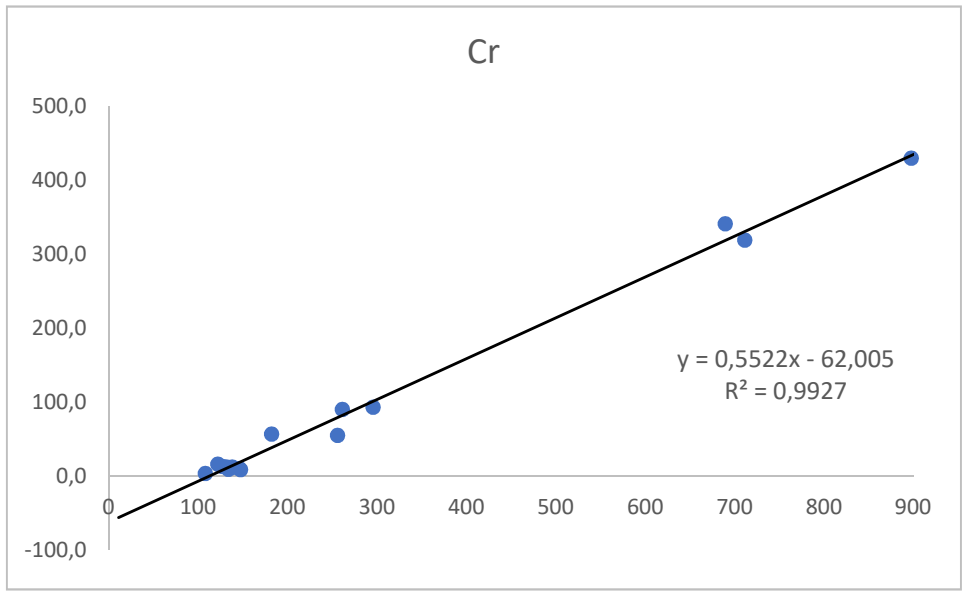
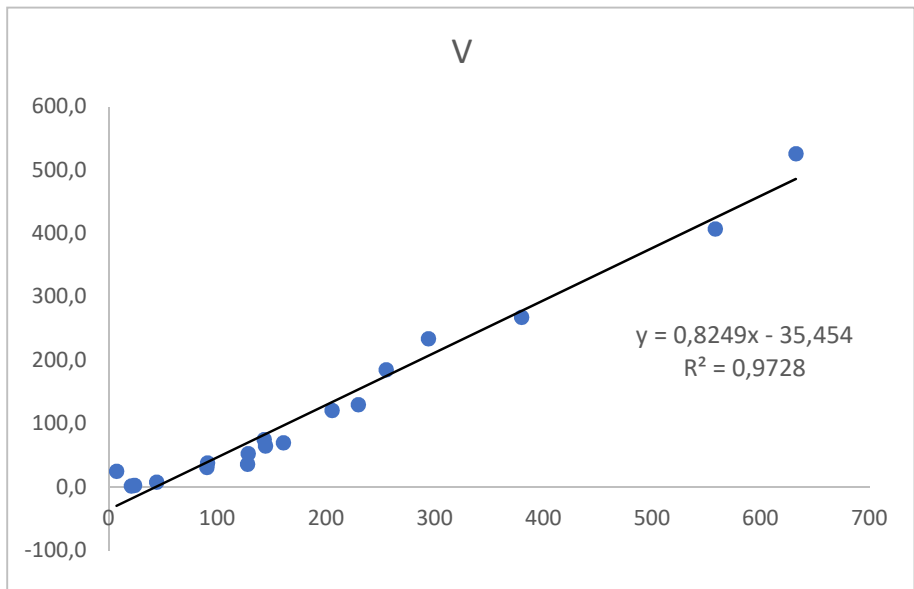
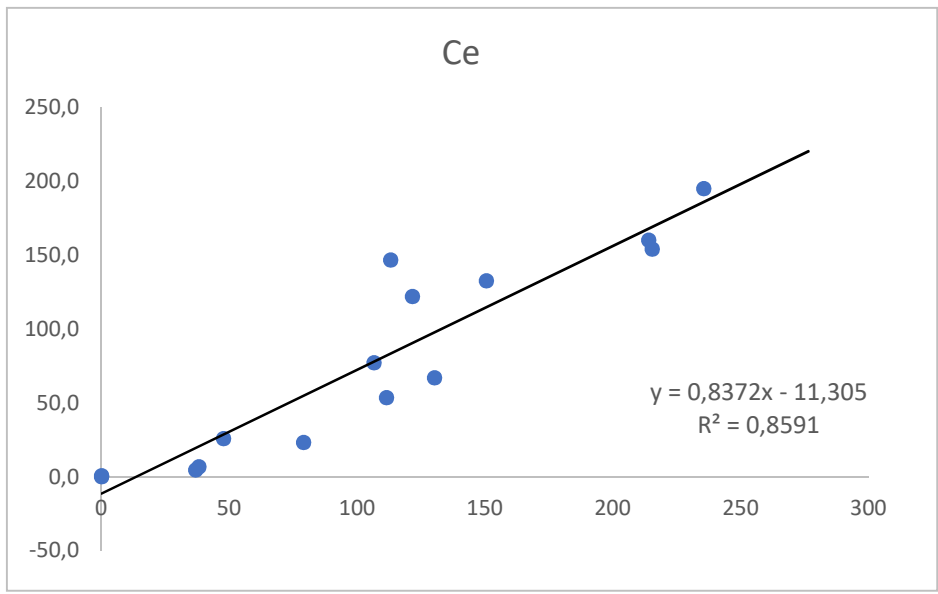
Vedlegg 3: Kalibreringskurver fra gamle referanseprøver

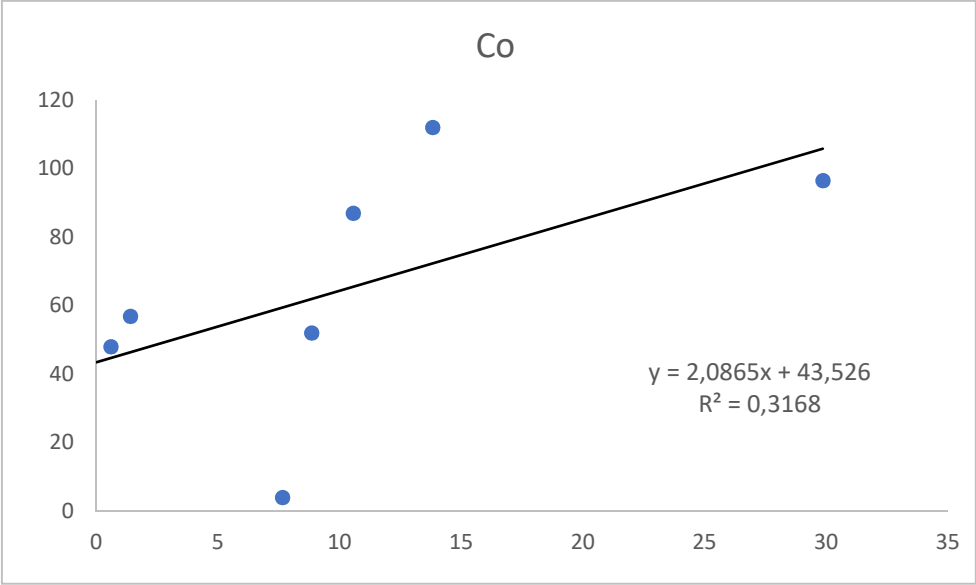
Da elementene ikke inngår i oppgaveteksten, er kalibreringskurvene i dette vedlegget fremstilt uten konfidensområde og SE for stigningstall og skjæringspunkt.







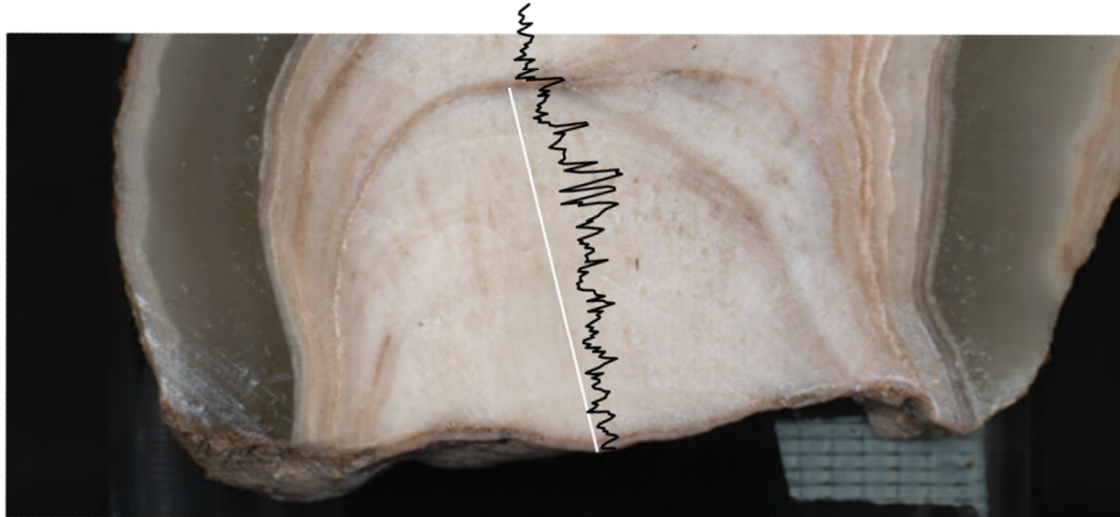




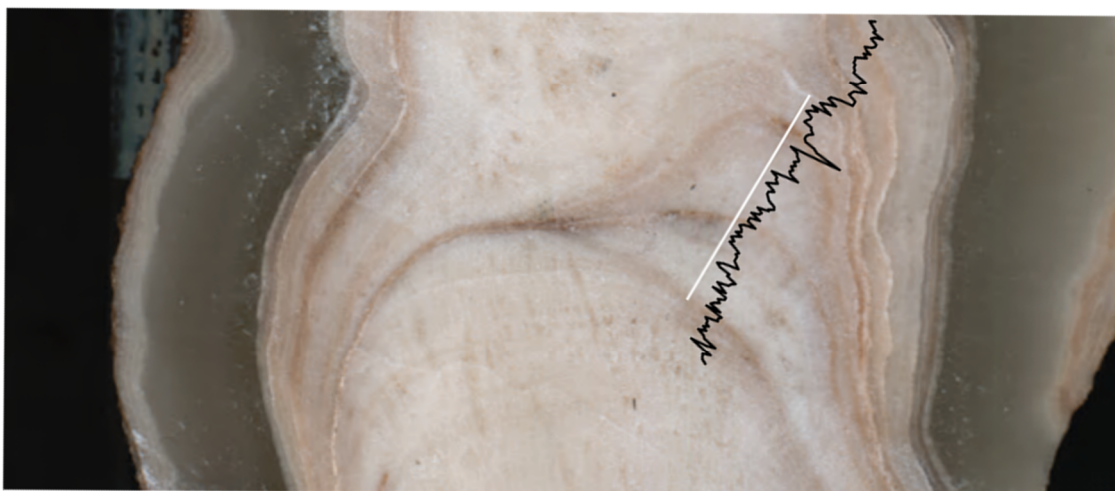
Vedlegg 4: Tilpassing av elementprofiler

Hvit linje viser sentersporet og den faktiske lengden av seksjonen. Elementprofilen ble kuttet utenfor linjen.

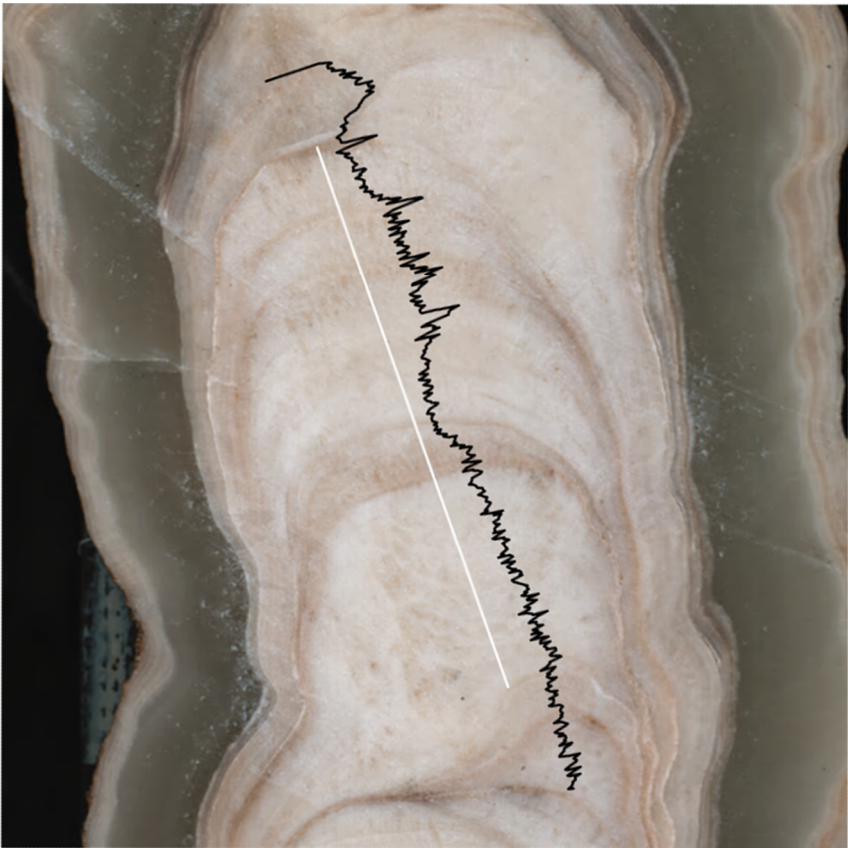
Seksjon 1 BL-3B



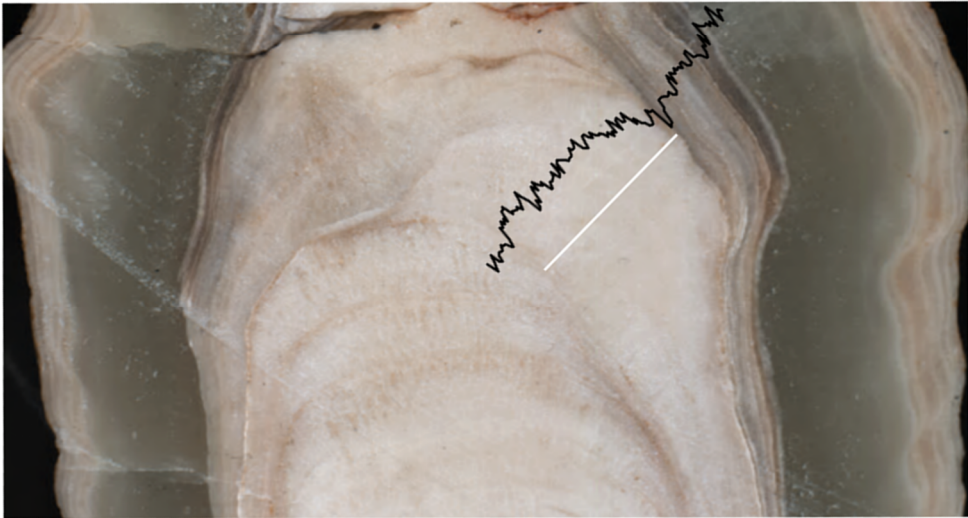
Seksjon 2 BL-3B



Seksjon 3 BL-3B



Seksjon 4 BL-3B



Seksjon 5 BL-3B



Seksjon 1 WA-1



Seksjon 2 WA-1

