



# Masterarbeit

**„Saisonaler Eintrag von Spurenstoffen in das grönländische Eis und deren  
Auswirkung auf die Verdichtung von Firn: Fallstudie an einem ausgewählten  
Firnkerstück aus Nordgrönland“**

Vorgelegt von

***Stefanie Weißbach***



Alfred-Wegener-Institut  
für Polar- und Meeresforschung  
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Erster Gutachter: Prof. Dr. Jörg Matschullat  
Zweiter Gutachter: Dr. Anna Wegner

Bremerhaven, den 31. Januar 2012



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Masterarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Masterarbeit angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

---

(Verfasserin)

Freiberg, den 28.09.2011

## Zusammenfassung

Die in den Luftblasen der Eiskerne eingeschlossene Luft ist ein wichtiges Klimaarchiv. Hieraus kann die Zusammensetzung der Paläoatmosphäre bestimmt werden. Dabei ist es von Nöten das exakte Alter der Luft bestimmen zu können, um eine zeitliche Zuordnung zu garantieren. Das Alter des die Luftblasen umgebenden Eises ist dabei stets größer als jenes der Luft selber, da eine gewissen Zeit von Nöten ist, bis die Blasen vollständig abgeschnürt und vom Austausch zur Atmosphäre abgeschnitten sind.

Bislang gibt es noch Unsicherheiten bei der genauen Bestimmung dieses Zeitpunktes.

In den Studien von Hörhold (2010) wurde erstmals eine Synchronität des Verlaufes des Dichteprofiles und dem der Kalziumkonzentration gefunden. Hieraus entstand die Idee, dass Spurenstoffe, wie Kalzium, einen Einfluss auf die Verdichtung und somit auf den Zeitpunkt der Separation der Luftblasen haben könnten.

Ziel dieser Arbeit war es nun, diesen Zusammenhang zu bestätigen. Durch die hohe Auflösung, sollte gezeigt werden, dass die Synchronität der Verläufe auch in den kleinen Schwankungen der Firnporosität zu finden ist. Erstmals wurde in diesem Zusammenhang ein großes Ionenspektrum an diskreten Proben quantifiziert. Dies sollte einen Hinweis darauf geben, welche Ionenspezies den größten Einfluss auf die Verdichtung hat.

Es wurde hierzu eine Probe aus Grönland (B22), nahe des Firn-Eis-Überganges bearbeitet. Durch das Schneiden diskreter Proben war eine besonders hohe Auflösung möglich.

Es konnte der vermutete Zusammenhang bestätigt werden. Spurenstoffe beeinflussen die Verdichtung des Firms. Kalzium und Staub zeigen hierbei die höchste Korrelation.

Je höher der Spurenstoffkonzentration, desto größer die Dichte des Firn. Zum Beispiel.  $\text{Ca}^{2+} = 71,18 \text{ ng/g}$  bei einer Dichte von  $804,7 \text{ kg/m}^3$  und  $\text{Ca}^{2+} = 36,56 \text{ ng/g}$  mit einer Dichte von  $743,7 \text{ kg/m}^3$ .

Ob sich das für Grönland zu erwartende saisonale Spurenstoffsignal auch in der Porosität wiederfindet blieb unklar, da keine Saisonalität im Spurenstoffeintrag sichtbar wurde.

Aus der Arbeit kann geschlussfolgert werden, dass Firnverdichtungsmodelle, welche die Konzentration der Spurenstoffe nicht beachten, falsche Alter der eingeschlossene Luft berechnen. Besonders für glazialen Firn wurden die Alter unterschätzt.

## Abstract

The air which is enclosed in the bubbles in the polar ice is a great climate archive. The composition of the paleoatmosphere can be analysed. But there is an age difference between the air and the surrounding ice which makes dating the air difficult. Bubbles only slowly close off after the snow has been deposited.

The understanding of firn compaction process is important to be able to determine the exact age of air trapped in the bubbles of ice.

Pressure and temperature are known as the main factors of firn compaction.

The objective of this master thesis is to show that there is a connection between the density of firn and the content of trace elements. That is why the trace element concentration has also to be seen as a factor influencing compaction.

I have analyzed sample material from a Greenlandic ice core (B22) from a depth next to the firn-ice transition.

I did measurements with a high resolution of trace elements on this firn sample in comparison to porosity measurements.

My results show that the number of dust particles and the content of dissolved trace elements have an influence on the compaction of firn. The higher the trace element concentration is, the greater the density.

It is discussed if also the seasonal trace element input which is typical for Greenland could be shown in the porosity of the firn.

It can be concluded that firn densification models, which do not consider the trace elements, underestimate the age of air trapped in the ice.

## Inhalt

|   |      |
|---|------|
| Eidesstattliche Erklärung .....                               | I    |
| Zusammenfassung .....   | II   |
| Abstract.....   | III  |
| Inhalt.....   | IV   |
| Tabellenverzeichnis.....                                      | VII  |
| Abkürzungsverzeichnis.....                                    | VIII |
| 1. Einleitung .....   | 1    |
| 1.1. Motivation.....  | 1    |
| 2. Grundlagen .....   | 5    |
| 2.1. Die Verdichtung von Firn.....                            | 5    |
| 2.2. Aerosole .....   | 10   |
| 2.2.1. Eintrag in die Atmosphäre.....                         | 10   |
| 2.2.2. Größe und Größenverteilung der Aerosole.....           | 11   |
| 2.2.3. Transport und Klimawirkung .....                       | 12   |
| 2.2.4. Deposition von Aerosolen im Schnee .....               | 13   |
| 2.2.5. Spurenstoffeintrag in Grönland .....                   | 15   |
| 2.2.5.1. Zusammensetzung des Aerosols.....                    | 15   |
| 2.2.5.2. Saisonalität.....                                    | 18   |
| 3. Untersuchungsgebiet und Probenmaterial .....               | 21   |
| 4. Methoden .....   | 25   |
| 4.1. Röntgen-Mikrofokus-Computertomographie ( $\mu$ CT) ..... | 25   |
| 4.2. Large Area Scanning Microscope (LASM) .....              | 28   |
| 4.3. Schnittplan.....   | 29   |
| 4.4. Probenvorbereitung.....                                  | 31   |
| 4.5. Coulter Counter .....                                    | 32   |
| 4.6. Ionenchromatographie (IC).....                           | 35   |
| 4.7. Fehlerquellen .....                                      | 35   |
| 4.8. Fehlerrechnung .....                                     | 36   |
| 4.9. Unsicherheitsbereich.....                                | 37   |
| 5. Ergebnisse .....   | 39   |
| 5.1. Saisonalität der Spurenstoffkonzentrationen .....        | 39   |
| 5.2. Einfluss auf die Dichte des Firn .....                   | 44   |
| 5.2.1. Einfluss der strukturellen Parameter.....              | 44   |
| 5.2.2. Einfluss der Spurenstoffkonzentration .....            | 48   |
| 5.3. Vergleiche der Ergebnisse des B22 zu B29 .....           | 56   |
| 6. Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick .....       | 59   |
| Anhang .....  | 61   |
| Literatur.....  | 64   |

## Abbildungen

|   | S. |
|---|----|
| Abbildung 1 Tiefenprofil der Dichte und der Kalziumkonzentration des Firnkern B29 a)<br>für einen oberflächennahen Abschnitt b) für einen Abschnitt aus dem Firn-<br>Eis Übergang .....                     | 3  |
| Abbildung 2 Verdichtungsprofil von Schnee zu Firn .....   | 6  |
| Abbildung 3 Dichteveriationsprofil (nach Hörhold et al. 2011) .....   | 9  |
| Abbildung 4 Schema der Dispergierung (nach Hua 1999).....   | 11 |
| Abbildung 5 Einfluss von Aerosol auf das Klima (Forster et al. 2007) .....  | 12 |
| Abbildung 6 Wege des trockenen irreversiblen Aerosoleintrages im Schnee (nach<br>Davidson et al. 1996).....   | 14 |
| Abbildung 7 Verlauf der polaren Front im Sommer- und Winterhalbjahr. Verlauf auf<br>Meereshöhe(oben) und für das 500 mbar Niveau (unten) (nach Heidam<br>1984).....   | 18 |
| Abbildung 8 Lage der Bohrung des Firnkerns B22 in Grönland (Wilhelms 1996) .....  | 21 |
| Abbildung 9 Isoplethen der Akkumulationsrate über Grönland aus mittleren Raten der<br>Kerne B16 bis B30 der Jahre 1912 bis 1993 in mm w. e. a <sup>-1</sup> (nach<br>Schwager 2000).....                    | 23 |
| Abbildung 10 Zugbahn der Tiefdruckgebiete vor Grönland. Die gestrichelten Linien<br>zeigen sekundäre Zugbahnen, die durchgezogenen primäre.(nach Chen et<br>al.1997).....                                   | 23 |
| Abbildung 11 Schema der $\mu$ CT- Bildaufnahme nach dem Helixverfahren. Die schwarzen<br>Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Bauelemente an und die<br>orangefarbenen Pfeile die Röntgenstrahlung ..... | 26 |
| Abbildung 12 Ausschnitt, Schattenbild B22, Bag 55 .....   | 26 |
| Abbildung 13 Horizontalschnitt aus rekonstruiertem Firnkern B22, Bag 55. Helle Bereiche<br>stellen die Eismatrix und das Probenrohr dar, dunkle Bereiche sind Luft.....                                     | 27 |
| Abbildung 14 Vertikaler Teilausschnitt aus rekonstruierten Firnkern B22, Bag55. Helle<br>Bereiche stellen die Eismatrix und das Probenrohr dar, dunkle Bereiche<br>sind Luft .....                          | 27 |
| Abbildung 15 Beispiel einer Large Area Scanning Microscope (LASM)- Aufnahme. In<br>weiß sind die Körner aufgezeigt, in schwarzer Farbe die Blasen. (Bild Sepp<br>Kipfstuhl).....                            | 28 |
| Abbildung 16 Schneideplan B22 Bag 55 für hoch aufgelöste Spurenstoffmessung.....  | 30 |
| Abbildung 17 Schneidevorrichtung zur Aliquotierung der Firnproben im Reinluftkühlraum.....  | 31 |
| Abbildung 18 Ablaufschema der Probenvorbereitung im Eislabor für Coulter-Counter-<br>Messung .....  | 32 |
| Abbildung 19 Schema Messprinzip Coulter Counter .....   | 33 |
| Abbildung 20 Beispiel für Funktionsanpassung zur Coulter Counter- Datenauswertung<br>(rot: Partikelanzahl, blau: Partikelvolumen und Sternchen: Bereich, der zum<br>Fitten verwendet wurde) .....           | 34 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 21 Darstellung der Konzentrationsprofile aller gemessenen<br>Spurenstoffkonzentrationen sowie der Porosität des B22 Bag 55 .....  | 40 |
| Abbildung 22 Saisonale Abfolge der Spurenstoffe in Grönland an Hand von Daten des<br>NGRIP-Eiskerns. Die Pfeile zeigen die unterschiedlichen Jahreszeiten an.<br>Grün: Frühling, blau: Winter, rot: Sommer (Anders Svensson,<br>unveröffentlicht) ..... | 41 |
| Abbildung 23 Staubkonzentrationsprofil des B22_55 (gelb) und das Profil des<br>Sauerstoffsotopensignals (lila).....   | 42 |
| Abbildung 24 Konzentrationsprofil von Stickstoffverbindungen, Staub und Porosität des<br>B22_55. Die Pfeile deuten das Sommersignal an.....   | 43 |
| Abbildung 25 Profil der Blasenradien und der Porosität des B22_55 .....   | 45 |
| Abbildung 26 Profil der Porosität des B22_55 und der mittels LASM ermittelte<br>Korngrößendurchmesser .....   | 46 |
| Abbildung 27 Profil der Porosität, Spurenstoffe und Interceptlängen von Eiskristallen und<br>Porenräumen im B22 Bag55 .....   | 47 |
| Abbildung 28 Histogramm der Partikelanzahl des B22_55 im Vergleich zur<br>Normalverteilung. Die Abbildung a) zeigt die einfache Partikelanzahl b) die<br>logarithmierte Partikelanzahl .....  | 49 |
| Abbildung 29 Konzentrationsprofil der schwefelhaltigen Ionen, Spurenstoffpartikelanzahl<br>und der Porosität des B22 Bag 55.....  | 51 |
| Abbildung 30 Scatterplot der Kalziumkonzentration und der Porosität.....  | 52 |
| Abbildung 31 Kalziumkonzentrationsprofil und Porosität des B22_55. Markiert sind<br>Bereiche gegenläufiger Signale.....   | 52 |
| Abbildung 32 Tiefenprofil der Kalzium- und Staubkonzentration und Dichte des B22_55 .....   | 53 |
| Abbildung 33 Gesamtkalziumkonzentration sowie dessen Meersalz- und Nichtmeersalz-<br>Anteil im Vergleich zur Porosität des B22 .....  | 54 |
| Abbildung 34 Tiefenprofil der Korngrößendurchmesser, Staub, Kalziumkonzentration und<br>der Porosität des B22_55 .....  | 55 |
| Abbildung 35 Tiefenprofil des Korrelationskoeffizienten zwischen der Dichte und der<br>Kalziumkonzentration des B29 und deren Regressionsgerade. Blau: die für<br>die Regressionsgerade betrachteten Werte, rot: die nicht betrachteten. ....           | 57 |
| Abbildung 36 Dichtetiefenprofil des B29. Durch die vertikale braune Linie ist der Bereich<br>abgegrenzt, an dem die Variabilität der Dichte sehr gering und auch deren<br>Zunahme gegen Null geht. ....   | 57 |

## Tabellenverzeichnis

|   | S. |
|---|----|
| Tabelle 1 Aerosolquellen in Megatonnen pro Jahr (Roedel 1994).....  | 16 |
| Tabelle 2 Mittlerer relativer Fehler der mittels IC bestimmten Ionenkonzentrationen.....  | 38 |
| Tabelle 3 Korrelationskoeffizienten für lineare Korrelation zwischen den Parametern<br>Porosität, Partikelanzahl, Masse und Interceptlänge sowie der berechneten Anzahl<br>der Partikel im Nanometergrößenbereich ..... | 48 |
| Tabelle 4 Pearson-Korrelationskoeffizienten der logarithmierten Spurenstoffkonzentrationen<br>und der logarithmierten Partikelanzahl sowie Porosität des B22_55.....  | 50 |

## Abkürzungsverzeichnis

|                               |       |  |
|-------------------------------|-------|--|
| Al                            | ..... | Aluminium  |
| AWI                           | ..... | Alfred- Wegener Institut                                   |
| Br                            | ..... | Bromid   |
| Ca                            | ..... | Kalzium  |
| CC                            | ..... | Coulter Counter  |
| CCN                           | ..... | Wolkenkondensationskeim                                    |
| CFA                           | ..... | continuous flow analysis                                   |
| Cl                            | ..... | Chlorid  |
| CT                            | ..... | Chromatograph  |
| F                             | ..... | Fluorid  |
| Fe                            | ..... | Eisen  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | ..... | Wasserstoffperoxid   |
| HCl                           | ..... | Salzsäure  |
| HL                            | ..... | Modell nach Herron und Langway                             |
| HNO <sub>3</sub>              | ..... | Salpetersäure  |
| IC                            | ..... | Ionenchromatographie                                       |
| Inter <sub>i</sub>            | ..... | Interceptlänge der Eiskörner                               |
| Inter <sub>p</sub>            | ..... | Interceptlänge des Porenraumes                             |
| LGM                           | ..... | Letztes glaziales Maximum                                  |
| M                             | ..... | Masse  |
| Mg                            | ..... | Magnesium  |
| m <sub>p</sub>                | ..... | Masse der Probe  |
| m <sub>P+NaCl</sub>           | ..... | Masse der Probe und zugesetztem NaCl                       |
| MQ                            | ..... | MiliQ- Reinstwasser  |
| MSA                           | ..... | Methansulfonsäure  |
| N                             | ..... | Anzahl der Partikel [1/ml]                                 |
| Na                            | ..... | Natrium  |
| NaCl                          | ..... | Natriumchlorid   |
| N <sub>ges</sub>              | ..... | Anzahl der Partikel in Nano- und Spurenstoffgröße          |
| NGT                           | ..... | Nordgrönland Traverse                                      |
| NGRIP                         | ..... | North Greenland Ice Core Project                           |
| NH <sub>4</sub>               | ..... | Ammonium   |
| N <sub>nano</sub>             | ..... | Anzahl der Nanopartikel                                    |
| NO <sub>3</sub>               | ..... | Nitrat   |
| nssCa                         | ..... | nicht-Meersalzkalzium                                      |
| PE                            | ..... | Polyethylen  |
| r                             | ..... | Radius   |
| r                             | ..... | Korrelationskoeffizient                                    |
| R <sub>m</sub>                | ..... | Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> für marine Aerosole      |
| R <sub>t</sub>                | ..... | Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup> aus kontinentaler Kruste |
| SH <sub>4</sub>               | ..... | Sulfat   |
| Si                            | ..... | Silizium   |
| ssCa                          | ..... | Meersalzkalzium  |
| Sr/Nd                         | ..... | Strontium/ Neodymium                                       |
| Ti                            | ..... | Titan  |
| Ver                           | ..... | Verdünnung   |
| V                             | ..... | Volumen  |
| w.e.                          | ..... | Wasseräquivalent   |
| ρ                             | ..... | Dichte   |

# 1. Einleitung

In polarem Eis eingeschlossene Luftblasen geben einen direkten Zugang zur Konzentration der Treibhausgase der Vergangenheit (z. B. Lüthi et al. 2008). Allerdings ist das Eis, welches die Luftblasen umgibt, älter als die darin eingeschlossene Luft. Dieser Altersunterschied ist eine Folge des Gasaustausches im porösen Firn, denn solange die Poren mit der Oberfläche in Verbindung stehen, kann über advective und diffusive Prozesse Gasaustausch mit der Atmosphäre stattfinden. Erst nach Erreichen einer sogenannten kritischen Firndichte schnüren sich die Porenräume in separate Blasen ab. Zur Bestimmung des Altersunterschiedes zwischen eingeschlossener Luft und dem umgebenen Eis wird mit Hilfe von Isotopenmessungen ( $\delta^{15}\text{N}$ ) oder Firnverdichtungsmodellen die Abschlusstiefe berechnet (z.B. Herron und Langway 1980). Die Verdichtungsmodelle sind für rezenten Firn gut angepasst. Allerdings stellt sich die Frage, ob diese Modellannahmen auch für glazialen Firn zutreffend sind. Im letzten glazialen Maximum (LGM) lag die Akkumulationsrate in Grönland bei nur 25% des heutigen Wertes (Cuffey und Clow 1997), die mittleren Temperaturen sind um 20 - 25 K reduziert im kältesten Glazial gegenüber dem Holozän (Cuffey und Clow 1997, Schwander et al. 1997 und Masson-Delmotte et al. 2005 ) und der Staubeintrag war im LGM in Grönland rund 100-mal höher als im Holozän (Steffensen 1997, Fuherer et al. 1999 und Ruth et al. 2003). Bislang berücksichtigen die Verdichtungsmodelle ausschließlich Parametrisierungen für die Akkumulation und die Temperatur und vernachlässigen die Spurenstoffe. Erste kombinierte Messungen der Dichte und Spurenstoffe deuten jedoch auf einen Einfluss der Spurenstoffe auf die Firnverdichtung hin (z. B. Hörhold et al. 2011).

Im Rahmen dieser Arbeit wird anhand eines Firnkernstückes von 80 cm Länge aus Nordgrönland eine Detailstudie durchgeführt, um erstmals Spurenstoffkonzentrationen und Dichtewerte in hoher vertikaler Auflösung miteinander zu vergleichen.

## 1.1. Motivation

An der Oberfläche ist die Dichte des polaren Schnees beeinflusst von sich zeitlich ändernden Faktoren wie Wind, Temperatur, Sonneneinstrahlung, und Niederschlag. Dies führt zu der in der Literatur häufig beschriebenen horizontalen Schichtung („layered firn“ z.B. Hörhold et al. 2011 und Freitag et al. 2004). Mit zunehmender Tiefe zeigt sich eine bislang nicht eindeutig geklärte Veränderung in der Dichteschichtung. Bereiche, die sich oberflächennah durch hohe Dichte auszeichnen, sind in der Tiefe nicht immer die dichteren Bereiche (Hörhold et al. 2011). Dies lässt vermuten, dass während der Firnverdichtung ein schichtspezifischer, zusätzlicher Mechanismus wirkt, nach dem nun gesucht wird.

Eine Möglichkeit, den Altersunterschied zwischen der in den Blasen eingeschlossenen Luft und dem umgebenden Eis zu bestimmen ist, neben der Berechnung über Firnverdichtungsmodelle, das Isotopenverhältnis.

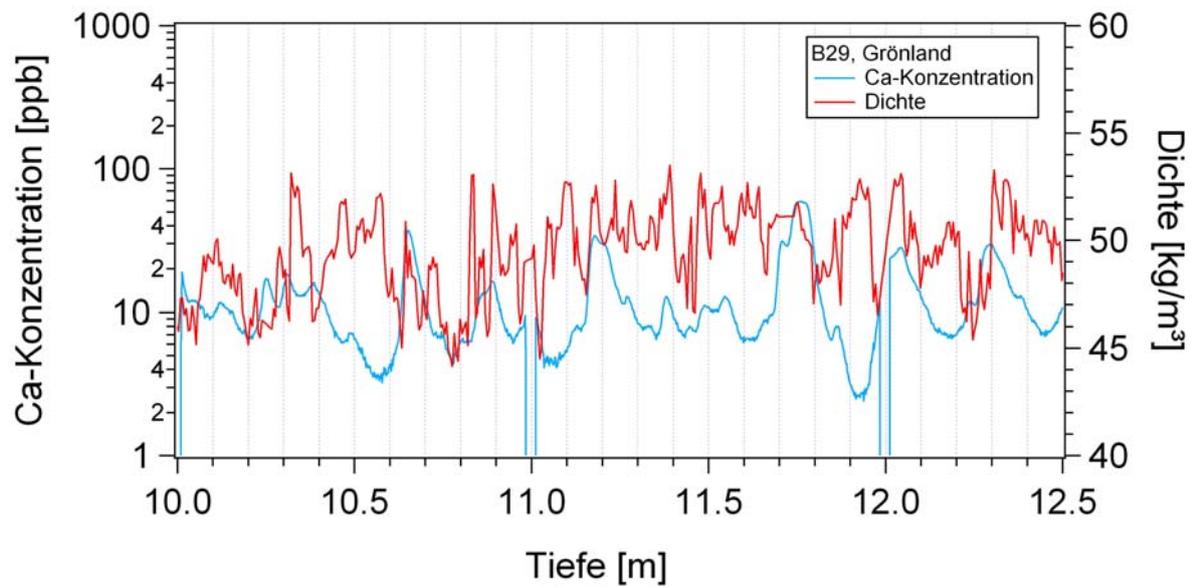
Über die Isotopenzusammensetzung der Luft ( $\delta^{15}\text{N}$  und  $\delta^{40}\text{Ar}$ ) kann bestimmt werden, ob die Luft in den Porenräumen des Firn noch im Austausch zur Atmosphäre steht. Das  $\delta^{15}\text{N}$  des im Eis eingeschlossenen  $\text{N}_2$  gibt im rezenten Firn gut die Mächtigkeit der diffusiven Firmsäule wieder, da nur innerhalb dieser Säule durch gravimetrische Fraktionierung  $^{15}\text{N}$  mit der Tiefe gegenüber dem leichteren  $^{14}\text{N}$  angereichert wird. Oberflächen nah ist das  $\delta^{15}\text{N}$  geringer, doch nimmt es mit der Tiefe zu. Findet kein Austausch mehr zu Atmosphäre statt, so bleibt das  $\delta^{15}\text{N}$  Niveau konstant hoch. Diese Tiefe beschreibt die sogenannte Poren-Schließungs-Tiefe, an der die Poren keinen Austausch mehr zur Atmosphäre haben.

Die Poren-Abschluss-Tiefe bestimmt das Alter, der Gase in den abgeschlossenen Poren. Die Poren-Schließungs-Tiefe kann auch über Modelle ermittelt werden. Allerdings wurden nun für Kerne aus der Ostantarktis im Bereich des LGM systematische Unstimmigkeiten zwischen den mittels Verdichtungsmodelle berechneten Altern und denen aus den Isotopenverhältnis bestimmt (Landais et al. 2006). Die mit den Modellen ermittelten Alter waren stets jünger, als jene aus den Isotopenverhältnissen. Die Unterschiede der Tiefe, ab der kein weiter Austausch zur Atmosphäre stattfindet, lagen bei bis zu 40 m (Landais et al. 2006). Eine mögliche Lösung dieser Differenz ist, dass der oberflächennahe Bereich durch Wind zu stark beeinflusst wird und innerhalb dieser konvektiven Zone keine gravimetrische Fraktionierung des  $^{15}\text{N}$  stattfindet. Aber auch nach Messungen an Orten, die mit den Bedingungen des LGM vergleichbar sind (z.B. Megadunes, Antarktis), an denen die Akkumulation sehr gering und die Windgeschwindigkeiten hoch sind (Severinghaus et al. 2010), konnte keine konvektive Zone von 40 m erreicht und damit keine eindeutige Erklärung für die Diskrepanz der Alter gefunden werden.

Eine Möglichkeit wäre die unterschiedliche Spurenstoffkonzentration zwischen Glazial und Holozän.

Bereits durch andere Messungen (z. B. in Hörhold 2010) konnten erste Anzeichen gefunden werden, dass die Verdichtung vom Spurenstoffgehalt beeinflusst wird (Abbildung 1).

a)



b)

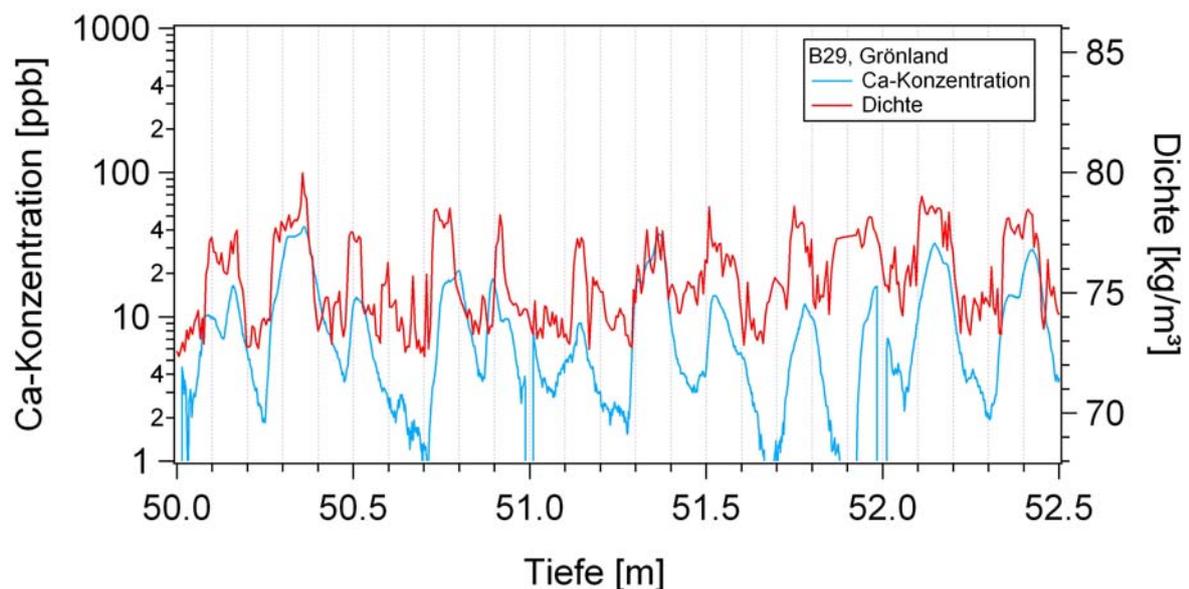


Abbildung 1 Tiefenprofil der Dichte und der Kalziumkonzentration des Firnkernes B29 a) für einen oberflächennahen Abschnitt b) für einen Abschnitt aus dem Firn-Eis Übergang

Durch Vergleich von Dichtemessungen mittels Gammastrahlabsorption und Kalzium(Ca)-messungen mittels kontinuierlicher Schmelzwasseranalyse (continuous-flow-analysis: CFA) wurde im tiefen Firn eine positive Korrelation zwischen Dichte und Ca-Konzentration gezeigt (in Hörhold et al. 2011). In Oberflächennähe zeigte sich keine signifikante Korrelation, doch mit zunehmender Tiefe stieg der Zusammenhang zwischen Firndichte und Ca-Konzentration. Die CFA-Daten haben eine Tiefenauflösung von ca. 5-10 mm. Das Signal wird durch die Dispersion in den Schläuchen des CFA-Analysesystems verschmiert. Die Dichtemessungen mittels Gammastrahlabsorption haben eine vertikale Auflösung von ca. 3 mm. Die

Tiefenskalen beider Messungen können aufgrund von Brüchen und ungleichförmigen Schmelzraten der CFA-Anlage einen Versatz von bis zu 1-2 cm aufweisen. Damit sind die bisherigen Messungen in ihrer räumlichen Zuordnungsgenauigkeit auf mehrere Zentimeter beschränkt. Da die Firndichte auf der Skala von Zentimetern variiert, ist für eine genaue Studie des Zusammenhangs zwischen Dichte und den Spurenstoffen, eine Tiefenzuordnung unterhalb eines Zentimeters erstrebenswert.

In dieser Arbeit sind erstmals mit diesem Hintergrund hoch aufgelöste Spurenstoff- und Porositätsmessungen durchgeführt worden, deren Tiefenskalen mit einer Genauigkeit unterhalb von 3 mm zuzuordnen sind. Dafür wurden anhand eines Firnkernstückes die Spurenstoffe an diskreten Proben in einer vertikalen Auflösung von ca. 3 mm mittels Coulter-Counter (partikulärer Staub) und Ionenchromatographie (Konzentrationen verschiedener Kationen und Anionen) gemessen und mit einem Porositätsprofil verglichen, welches ohne vertikalen Versatz zerstörungsfrei am gleichen Probenstück mit einer vertikalen Auflösung von unter 1 mm mittels Röntgen-Computertomographie (CT) gemessen wurde.

Es sollte die Frage geklärt werden, was die Verdichtung derart beeinflusst, dass verschiedenen Bereiche unterschiedlich schnell verdichten. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich in diesem Zusammenhang auf folgende Fragestellungen:

- (i) Zeigt auch der hier untersuchte Firnkern ein für Grönland typisches saisonales Spurenstoffsignal?
- (ii) Ist dieses saisonale Signal auch in der Dichte/ Porosität des Firns zu sehen?
- (iii) Gibt es Korrelationen zwischen der Dichte/ Porosität und der Spurenstoffkonzentration des Firns?
- (iv) Welche Schlüsse lassen sich aus einer möglichen Korrelation zwischen Dichte/ Porosität und Spurenstoffkonzentration ziehen?

Die Erkenntnis über weitere Einflussgrößen auf die Verdichtung, als sie bislang in den Modellen betrachtet werden, könnte die zeitliche Zuordnung von gemessenen Treibhausgaskonzentrationen aus Luftblasen im Eis verändern. Dies hätte zur Folge, dass der bei der Diskussion um den Klimawandel betrachtete CO<sub>2</sub>-Konzentrationsanstieg zeitlich anderes einzuordnen ist.

## 2. Grundlagen

In diesem Kapitel wird der bisherige Stand der Kenntnisse über die Verdichtung von Firn dargelegt sowie Hintergrundwissen über Aerosol im Allgemeinen und spezielle Spurenstoffe in Grönland gegeben.

### 2.1. Die Verdichtung von Firn

Die Dichte hat hohen Einfluss auf die Materialeigenschaften eines Stoffes und ist eine wichtige Größe in der polaren Klimaforschung. Weiter reichende Kenntnis über die Verdichtung von Firn macht es leichter, das Klima zu interpretieren, das in den Eiskernen gespeichert ist (Freitag et al. 2004).

Als Firn, umgangssprachlich auch Altschnee, bezeichnet man Schnee dessen feine Schneekristalle durch Druck und eventuelles Tauen zu körnigen, luftärmeren und dichteren Gebilden umkristallisierten.

Die Massendichte (kurz Dichte) ist das Verhältnis aus Masse zu Volumen. Die Porosität des Firns ist eine einheitslose Größe, welche sich aus der Dichte ableiten lässt. Subtrahiert man den Quotienten aus der Dichte des Firns und der reinen Eisdichte von eins, so erhält man die zugehörige Porosität.

Im Zusammenhang mit der Polarforschung ist die Verdichtung bedeutsam für die Ermittlung des Altersunterschiedes zwischen Eis und der darin eingeschlossenen Luft. Die Verdichtungsrate bestimmt die Tiefe, ab der die Luftblasen vollständig abgeschnürt und damit von der Atmosphäre isoliert sind. Diese Tiefe wird als Blasenabschluss-tiefe beziehungsweise Poren-Schließungstiefe bezeichnet. Das Alter der im Eis eingeschlossenen Luft entspricht dem Zeitpunkt des Porenabschlusses. Daher ist es von Interesse, die Porenabschluss-tiefe exakt ermitteln zu können.

Die Verdichtung des Schnees über Firn zu Eis wird im Allgemeinen als isothermale Drucksinterung bezeichnet. Die Dichte von Schnee beziehungsweise Firn nimmt mit der Tiefe zu. Das Gewicht des überlagernden Materials übt Druck aus, der zur Verdichtung führt. An der Oberfläche hat Firn eine Porosität zwischen 0,6 und 0,7, d.h. eine Dichte von etwa 270-370 kg/m<sup>3</sup> (Blunier und Schwander 2000). Die Dichte ist in den oberen Metern stark von Krustenprozessen wie Wind, Temperatur oder auch Niederschlag abhängig. So nimmt die Dichte beispielsweise mit zunehmendem Wind zu (Blunier und Schwander 2000).

Diskutiert werden Größen, die das Verdichtungsverhalten von Firn beeinflussen und verschiedene Punkte, an denen ein Wechsel in der Reaktionsweise des Materials auf den

Druck stattfindet. Ein solcher Punkt ist der sogenannte *kritische Punkt*. Ab diesem verhält sich Firn anders. Kritische Punkte sind Punkte, an denen die Verdichtungsrate sinkt, also der Mechanismus der Sinterung (Abbildung 2 Seite 6) sich verändert (Freitag et al. 2004). In der Literatur finden sich verschiedene Angaben zur Dichte dieses kritischen Punktes und der Anzahl der auftretenden kritischen Punkte innerhalb der Verdichtung von Schnee zu Eis. Anderson und Benson (1963) sprachen als erste von einer kritischen Dichte bei  $550 \text{ kg/m}^3$ . Kritische Punkte werden allgemein bei  $550 \text{ kg/m}^3$ ,  $730 \text{ kg/m}^3$  und  $820/830 \text{ kg/m}^3$  vermutet (Hörhold et al. 2011) und unterteilen den Verdichtungsprozess in der Tiefe in unterschiedliche Phasen. Bis zum ersten kritischen Punkt erfolgt die Verdichtung durch die Umlagerung der Körner. Eine weitere kritische Dichte ist am Firn-Eis-Übergang gelegen, denn hier beginnen sich isolierte Blasen auszubilden. Das Auftreten einer kritischen Dichte bei  $730 \text{ kg/m}^3$  wird noch diskutiert. Hier ist die Kornverlagerung abgeschlossen und die größte Kontaktfläche zwischen den einzelnen Körnern erreicht (Maneo und Ebinuma 1987). Mit zunehmender Temperatur steigt die kritische Dichte und damit auch deren Tiefenlage. Beim Vostok-Eiskern (Antarktis) ist die erste kritische Dichte bei 30 m ( $-57^\circ\text{C}$ ) hingegen in Grönland ( $-23^\circ\text{C}$ ) bei etwa 12 m (Herron und Langway 1980).

Eine Unterteilung durch zwei kritische Punkte in drei Phasen der Verdichtung ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Mechanismen hinter dem Verdichtungsprozess sind noch nicht bis ins Detail bekannt, aber ein grobes Bild ist darstellbar.

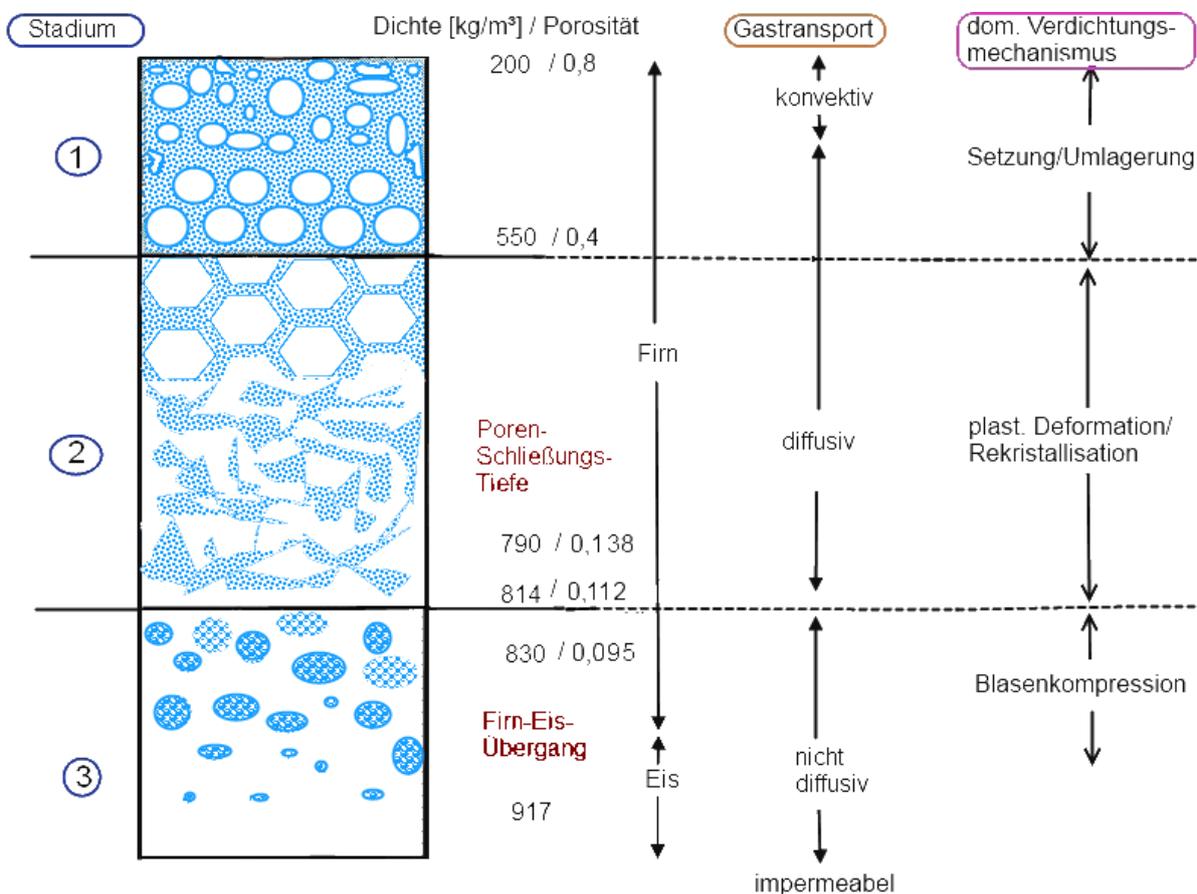


Abbildung 2 Verdichtungsprofil von Schnee zu Eis (blau= Luft; weiß= Eis)

**Stadium 1)** Hier erfolgt eine Setzung der Kristalle oder Kristallverbände hin zur geometrisch dichtesten möglichen Packung bei zufällig erzeugter Umlagerung ("disordered jammed packings"). Die Umlagerung in diesem hoch porösen Stadium wird durch linear-viskose Korngrenzen-Verschiebung („grain-boundary sliding“) dominiert (Alley 1987).

Für uniforme Kugeln hat die dichtest mögliche Packung eine Porosität von 0,26. Wird die Umlagerung der Kugeln zufällig erzeugt erhöht sich der Anteil an Porenräumen und die minimale Porosität erhöht sich je nach Ordnungsgrad auf bis zu 0,50 (Torquato und Stillinger 2010). Im Firn wird eine Porosität von 0,4 (was einer Dichte von  $550 \text{ kg/m}^3$  entspricht) als kritische Porosität für die maximale Setzung angenommen (Arnaud et al. 2000 und Blunier und Schwander 2000). Ab dem kritischen Punkt ist durch reine Umlagerung keine dichtere Packung mehr möglich. Parallel zur Setzung findet eine vorwiegend durch Temperaturgradienten getriebene Sinterung und Metamorphose der einzelnen Körner statt (Colbeck. 1998). Durch Evaporation, Kondensation und Diffusion an der Oberfläche kommt es zur Rundung und Verklebung der Körner.

**Stadium 2)** In diesem Stadium gibt es keinen Temperaturgradienten mehr. Der Firn verhält sich isothermal, es können keine innerjährlichen Temperaturschwankungen mehr festgestellt werden. Die Zahl der Kontakte (bonds) pro Korn (Koordinationszahl) ist von 8 auf 16, durch den erhöhten Druck, gestiegen (Arnaud et al. 2000).

Sinterung durch Massentransport an gekrümmten Oberflächen, Rekristallisation und plastische Deformation sind die hier vorherrschenden Prozesse (Blunier und Schwander 2000). Der Porenraum ist noch zusammenhängend, zumeist bestehend aus zylindrisch geformten Kanälen entlang der gesinterten Kornflächen.

**Stadium 3)** Der Porenraum wird durch weitere Verdichtung zu Blasen separiert und ist nicht mehr in sich zusammenhängend. Der Firn wird definitionsgemäß zu Eis. Dieser sogenannte Firn-Eis-Übergang findet bei einem Porenvolumen von 10% (d.h. die Porosität ist ca. 0,1 bzw. die Dichte ist ca.  $825 \text{ kg/m}^3$ ) statt (Blunier und Schwander 2000). Die Blasen werden mit zunehmender Tiefe kleiner bis sie in Tiefen von ca. 1000 m ganz verschwinden. Die Gasmoleküle sind dann zwischen die Kristallebenen des Eises gedrückt und formen sogenannte Lufthydrate. Die Dichte des reinen Eises von ca.  $917 \text{ kg/m}^3$  ist erreicht.

Der Prozess der Verdichtung ist sehr komplex, mit vielen Einflussfaktoren. Zur theoretischen Beschreibung werden vereinfachte Modelle benutzt. Da der Verdichtungsprozess aber, wie eben beschrieben, in verschiedene Stadien unterteilt ist, ist es schwer, ihn in einer Gleichung vollständig zu erfassen. Zumeist werden verschiedene Konstanten für die unterschiedlichen Randbedingungen verwendet.

Die bekanntesten Modelle sind jene von Herron und Langway (1980) und von Arnaud (2000). Beide Modelle beschreiben den Verlauf der mittleren Dichte mit der Tiefe.

Das Modell von Arnaud ist wesentlich komplexer als das von Herron und Langway (HL) und betrachtet beispielsweise auch die Mikrostruktur des Firns. Darin liegt auch die Problematik des Modells. Nicht immer sind all jene erforderlichen Größen in der nötigen Auflösung gegeben. Dadurch kommt es zu Ungenauigkeiten und Fehlern. Arnauds Modell ist mehr physikalisch motiviert und unterscheidet im Wesentlichen die Mechanismen Korngrenzenverschiebung und Kriechen nach dem Potenzgesetz („power law creep“) der Verdichtung.

So werden zur Beschreibung der Drucksinterung Informationen über die relative Dichte des Firns zum Eis, den Druck durch Auflast, den linear-viskosen Druck der Korngrenzen, die Korngrenzenviskosität und den Radius der Körner und Grenzen benötigt. Der zweite Mechanismus, power law creep, benötigt Informationen zur Kontaktfläche der Körner und der Anzahl der Grenzen.

Im Gegensatz dazu geht HL von der einfachen Beziehung aus, dass das Volumen des Luftraums in linearer Beziehung zum durch die Auflast bedingten Stress steht. Dabei werden die drei, durch kritische Punkte getrennte, Regime unterschieden, in denen unterschiedliche Randbedingungen angenommen werden. Die wirkenden Parameter des Modells sind die Temperatur und die Akkumulationsrate. Für die Temperatur wurden der Einfachheit halber Jahresmittel angenommen.

$$\frac{d\rho}{dt} = K_0 \cdot A^a (\rho_{\text{ice}} - \rho) \quad \text{für } \rho < \rho_C \quad \text{(Gleichung 1)}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = K_1 \cdot A^b (\rho_{\text{ice}} - \rho) \quad \text{für } \rho > \rho_C \quad \text{(Gleichung 2)}$$

A beschreibt die Akkumulationsrate und  $\rho$  die jeweilige Dichte.

Die Variablen a und b sind durch den Vergleich von Gebieten unterschiedlicher Akkumulation von Herron und Langway bestimmt worden. Es gilt  $a = 1,1 \pm 0,2$  und  $b = 0,5 \pm 0,2$ .

k ist je eine von der Temperatur abhängige Variable, welche durch Arrheniusgraphen bestimmt werden kann.

Eine Erweiterung des HL nahmen Zwally und Li (2002) vor, in dem sie eine Gleichung für die Schwankung der Temperatur innerhalb des Jahres einbezogen. Die Dichte von Firn schwankt nicht nur innerhalb einer Firnschicht, sondern auch mit der Zeit, bedingt durch saisonale Schwankungen in Temperatur und Akkumulation (Hörhold et al. 2011). Diese Schwankungen haben Zwally und Li versucht, im Modell zu erfassen, doch konnten sie damit

nicht den wirklich gemessenen Verlauf nachzeichnen. Das Modell von Zwally und Li (2002) zeigte, dass die Variabilität in der Dichte mit der Tiefe abnimmt. Dies widerspricht jedoch den Ergebnissen von Hörhold und anderen (2011). Demnach können Akkumulationsrate und Temperatur, auch nicht innerjährlich schwankende Temperaturwerte, genügen, um die Variabilität der Dichte zu erklären.

Hörhold und andere (2011) zeigten, dass die Verdichtung von Firn für unterschiedliche Klimate universelles Verhalten zeigt.

Die Abbildung 3 zeigt das Verhalten der Dichtevariabilität. Oberflächennah kommt es zu einer schnellen Abnahme der Variabilität, welche sich ab einer Dichte von etwa  $600 \text{ kg/m}^3$  verlangsamt. Im mittleren Bereich erfolgt wieder eine Zunahme. Bis zu einer Dichte von etwa  $700 \text{ kg/m}^3$  steigt die Variabilität oder bleibt auf gleichem Niveau. Ab einer Dichte von etwa  $750 \text{ kg/m}^3$  nimmt die Variabilität gegen die Firn-Eis-Grenze ab.

Mit steigender Akkumulationsrate und Temperatur nimmt die Variabilität der Dichte an der Oberfläche ab und an der Firn-Eis Grenze zu (Hörhold et al. 2011).

Die verschiedenen Maxima der Dichtevariabilität sind in Abbildung 3 beispielhaft dargestellt.

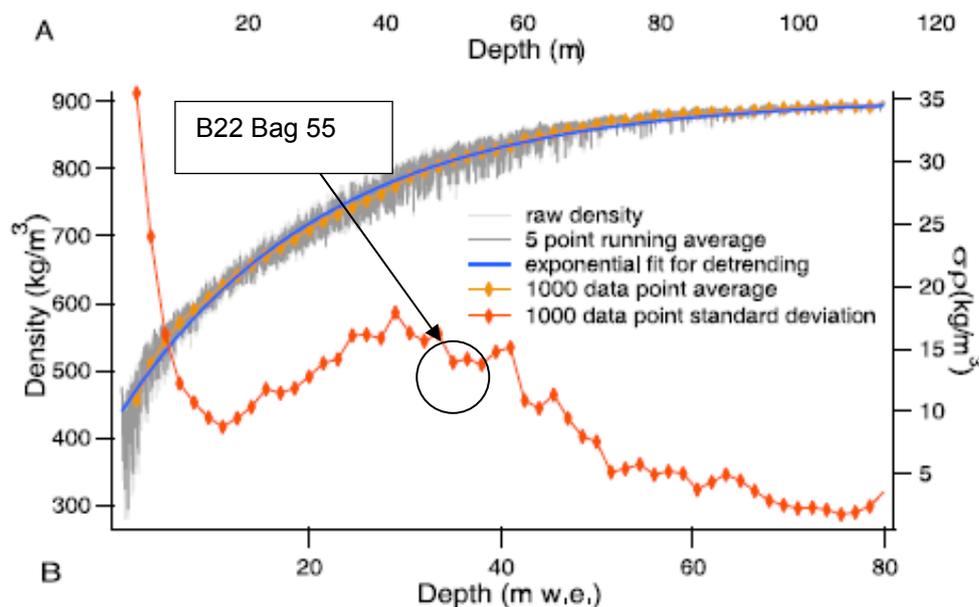


Abbildung 3 Dichtevariationsprofil (nach Hörhold et al. 2011)

Eine größere Dichtevariabilität ist in größeren Körnern (low density firn) zu finden (Hörhold et al. 2011). Auch ist bekannt, dass große Körner schneller verdichten als feine (Freitag et al. 2004). Dadurch bedingt tritt auch das zweite Maximum auf. Andere Autoren halten dieses Maximum für eine Erscheinung, die bedingt durch innerjährliche Wetterschwankungen ist. Aus dem hier beschriebenen zweiten Maximum der Dichtevariabilität stammt die in dieser Masterarbeit untersuchte Firnprobe (B22\_55).

Es konnte gezeigt werden, dass die Variabilität der Dichte nicht mit der Tiefe kontinuierlich abnimmt, wie es zu erwarten wäre, hinge die Verdichtung ausschließlich von der Temperatur und der Akkumulationsrate ab. Demnach spielt lageabhängig, neben den schon benannten, noch eine andere Größe bei der Verdichtung eine Rolle. Eine solche könnte der Spurenstoffgehalt sein. Fremdstoffe und die Mikrostruktur können die Verdichtung von Firn beeinflussen (Hörhold et al. 2011).

## **2.2. Aerosole**

Aerosolpartikel, kurz auch als Aerosole bezeichnet, sind flüssige oder feste Schwebstoffe in Gasen, üblicherweise Luft. Sie sind durch Koagulation oder Kondensation ständigen Schwankungen unterworfen. In der Klimatologie beziehungsweise Meteorologie kommt ihnen eine große Bedeutung zu.

### ***2.2.1. Eintrag in die Atmosphäre***

Aerosolpartikel können über verschiedene Wege in die Atmosphäre gelangen. Die Bewegung der Staubpartikel durch Wind erfolgt dabei zu meist horizontal. Dabei werden Aufspringen, Kriechen an der Oberfläche und Suspension unterschieden (Bagnold 1941). Dies ist in Abbildung 4 gezeigt. Dabei bewegen sich große Partikel ( $>0,5$  mm) zumeist rollend (Kriechen), kleinere Partikeln zwischen 0,005 und 0,5 mm springend und nur die sehr feinen Partikel werden in Suspension gehalten (Ruth 2002). Zwischen 50 und 80% der Gesamtbodenmassenbewegung geschieht über springende Bewegung, wohingegen nur 1% der Gesamtmasse in Suspension bewegt wird (Gillette et al. 1974). Durch Suspension können die Partikel, meist als Staub bezeichnet, größere Strecken transportiert werden (Ruth 2002).

Ein wesentlicher Anteil des Aerosols wird durch Dispergierung in die Atmosphäre eingetragen. Dispergierung ist die Hebung eines Partikels durch Winderosion.

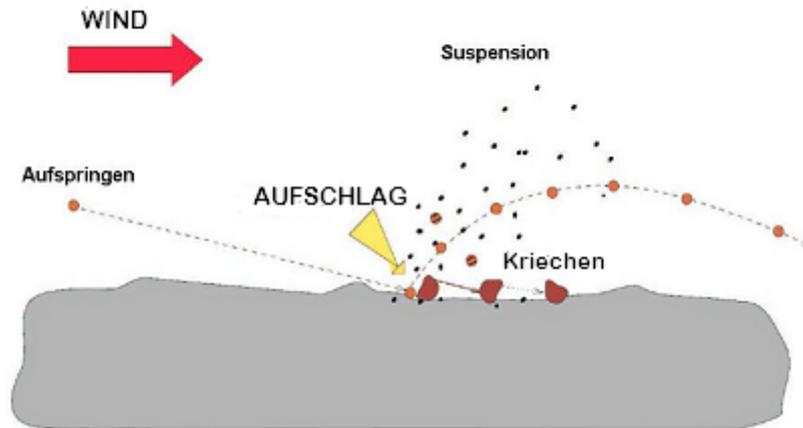


Abbildung 4 Schema der Dispergierung (nach Hua 1999)

Schlägt ein größeres Teilchen auf dem Boden auf, so wird ein Impuls auf die kleineren übertragen, welche dadurch vom Boden gelöst und in die Atmosphäre eingetragen werden können. Ist die Windkraft größer gegenüber der die Teilchen zusammenhaltenden Kohäsionskraft, so können kleinere Teilchen auch allein durch Windkraft in die Atmosphäre eingetragen werden.

Neben der Dispergierung sind auch Prozesse mit hohen Temperaturen, wie sie bei Verbrennungsprozessen oder Vulkanausbrüchen vorzufinden sind, Quellen für Aerosolteilchen.

### 2.2.2. Größe und Größenverteilung der Aerosole

Die Größeneinteilung von Aerosolen ist nicht einheitlich geregelt. Im Allgemeinen wird zwischen drei Größenintervallen unterschieden. Dabei wird häufig die Größeneinteilung nach Junge (1963) verwendet. Mit „r“ wird der Radius der Körner beschrieben.

- **Aitkenkerne (Nucleation-Mode):**  $r < 0,1 \mu\text{m}$
- **große Kerne (Accumulations-Mode):**  $0,1 \mu\text{m} < r < 1 \mu\text{m}$
- **riesige Kerne (Coarse-Mode):**  $r > 1 \mu\text{m}$

Die Größe der Partikel hat maßgeblichen Einfluss auf die Art und Weise der Ablagerung. Aerosole des Aitken-Modus werden meist aus der Kondensation instabiler Gase gebildet und werden durch Koagulation sowohl trocken als auch nass abgelagert. Große Kerne werden hauptsächlich durch Prozesse der nassen und trockenen reversiblen Deposition abgelagert (siehe Kapitel 2.2.4). Die größten Aerosole sedimentieren, entsprechend ihrer Größe und ihres Gewichtes unterschiedlich schnell.

Die Akkumulation der kleinen Partikel ist von der der größeren Partikel unabhängig und somit auch deren chemische Zusammensetzung (Barrie 1985).

Im Allgemeinen enthält die Fraktion der gröberen Partikel mechanisch generierte Meersalzpartikel (Na, Cl, Mg) und windtransportierte Staubelemente (Al, Si, Fe, Ti) (Barrie 1985). Die anthropogenen Partikel befinden sich meist in der feineren Fraktion.

Monodisperses Aerosol kommt in der Natur nicht vor. Doch die Größenverteilung des polydispersen Aerosols lässt sich beschreiben. Sie gibt an, mit welcher Häufigkeit Aerosolpartikel definierter Größe (Durchmesser) auftreten.

Die Größenverteilung der Aerosole kann mathematisch durch eine logarithmische Normalverteilung beschrieben werden. Das bedeutet, der Logarithmus der Partikelanzahl gehorcht einer Gauß'schen Normalverteilung.

### 2.2.3. Transport und Klimawirkung

Aerosolpartikel werden aerodynamisch transportiert. Sie bewegen sich, entsprechend der Konzentration und ihres Eigengewichtes, mit dem Trägergas. Im Falle von luftgetragener Aerosolpartikel ist die Windrichtung die treibende Kraft. Je kleiner die Partikel, desto mehr verhalten sie sich wie Gasmoleküle und desto geringer ist ihre Sinkgeschwindigkeit.

Die Wirkung von Aerosolpartikeln auf das Klima ist je nach chemischer Zusammensetzung verschieden. Partikel in der Luft können sowohl zur Erwärmung, als auch zur Abkühlung führen. Es wird zwischen direkter und indirekter Wirkung auf die Strahlungsbilanz unterschieden. Die Abbildung 5 fasst dies zusammen.

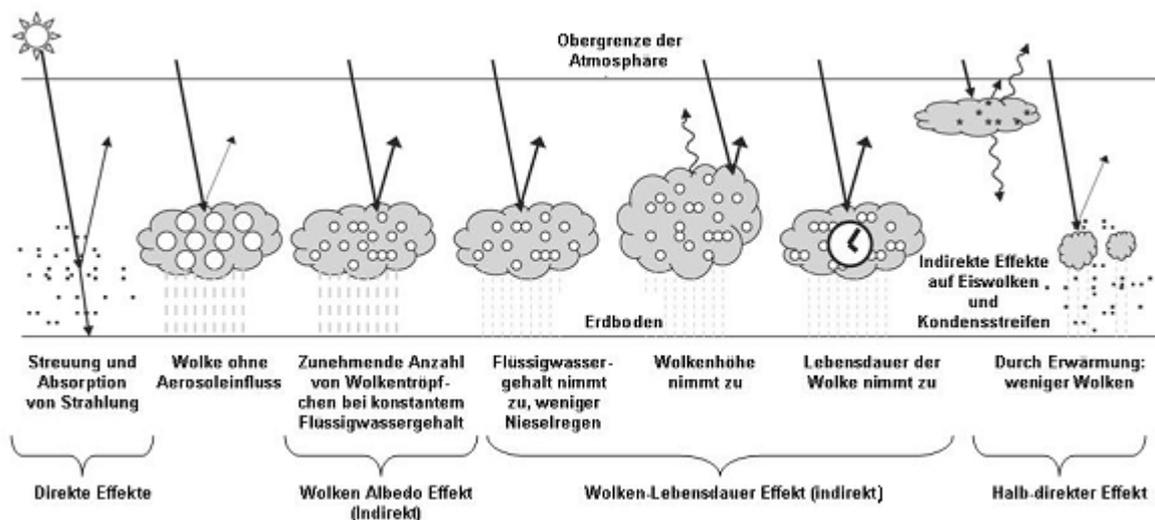


Abbildung 5 Einfluss von Aerosol auf das Klima (Forster et al. 2007)

Unter direktem Einfluss versteht man unter anderem die Adsorption, Emission und Streuung langwelliger und kurzwelliger Strahlung. Dabei hat jedes Aerosol eine andere Wirkung. Sulfat und Meersalze beispielsweise haben einen negativen Strahlungsantrieb (Feichter 2003), was

zu einer Abkühlung führt. Hingegen hat Ruß einen positiven Strahlungsantrieb, der zu steigenden Temperaturen führt.

Einen indirekten Einfluss haben die Partikel durch ihre Wirkung auf Wolken. Lebensdauer, Farbe und Bildung der Wolken stehen im engen Zusammenhang zum Aerosolpartikelgehalt. Das Vorhandensein von Wasserdampf und die Dynamik der Atmosphäre bestimmen, wann und wo Wolken entstehen können. Aerosole können dabei als Wolkenkondensationskeime dienen. Das Aerosolangebot entscheidet über die Größe und Anzahl der Wolkentröpfchen (Feichter 2003). Bei einer hohen Konzentration an Wolkenkondensationskeimen entstehen mehr, aber dafür kleinere Wolkentröpfchen, sofern sich der Flüssigwassergehalt nicht ändert (Feichter 2003). Mit zunehmender Tropfenzahl steigt auch die Oberfläche und damit erhöht sich die Wolkenalbedo. Außerdem haben kleinere Tropfen eine geringere Wahrscheinlichkeit, die Größe zur Ausregnung zu erreichen. Daher verringert sich die Niederschlagswahrscheinlichkeit und die Lebensdauer der Wolke erhöht sich mit zunehmendem Aerosolgehalt.

Wolken haben durch ihre helle Farbe eine hohe Albedo und reflektieren mehr einfallende Strahlung, was zur Abkühlung führt. Auf der anderen Seite wird durch dichte Wolken verhindert, dass die von der Erdoberfläche gestreute Strahlung zurück ins All gelangt. Durch diesen treibhausähnlichen Effekt kommt es zur Erwärmung.

#### ***2.2.4. Deposition von Aerosolen im Schnee***

Die Deposition von Aerosolen geschieht im Schnee auf unterschiedlichen Wegen. Es werden Prozesse der irreversibeln Deposition, mit und ohne Niederschlag, sowie reversible Deposition unterschieden.

##### ***Irreversible Deposition***

###### *Trockene Deposition*

Je nach Größe der abzulagernden Partikel spielen andere Unterprozesse die bestimmende Rolle. Riesige Aerosole ( $> 10 \mu\text{m}$ ) werden durch Sedimentation abgelagert (Barrie 1985). Hingegen kleinere, wie sie im grönländischen Aerosolkörper vorwiegend vertreten sind (Fischer 1997), sind zumeist durch

- Turbulenten Transport durch die Mischungsschicht
- Diffusiven Transport durch die laminare Grenzschicht
- Impaktion von Aerosolteilchen im Schnee
- Anhaften von Aerosolteilchen an der Schneeoberfläche

bestimmt (Barrie 1985).

Die Rate der trockenen Deposition ist abhängig von der Windgeschwindigkeit, dem Luftdruckgradienten und der Größe und Charakter der Partikel.

Für geringe Akkumulationsraten,  $< 60 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ , und große Partikel ist trockene Deposition dominant (Barrie 1985).

Die Abbildung 7 zeigt schematisch die Eintragsformen.

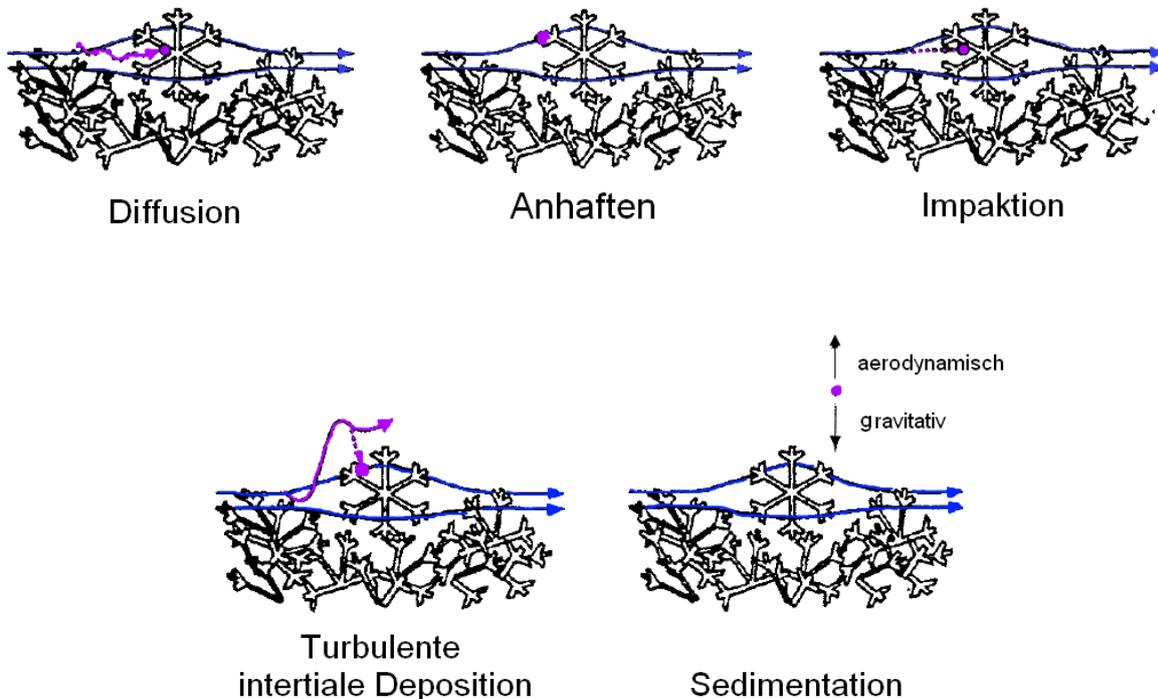


Abbildung 6 Wege des trockenen irreversiblen Aerosoleintrages im Schnee  
(nach Davidson et al. 1996)

### *Nasse Deposition*

Aerosolteilchen sind, bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt, als Wolkenkondensationskeime (CCN englisch cloud condensation nuclei) maßgeblich an der Niederschlagsentstehung beteiligt. Vor allem Schwefelsäureaerosole und hygroskopische Aerosole, wie Meersalzteilchen, sind hier von Bedeutung.

Bei niedrigeren Temperaturen werden Mineralstäube zu Eiskeimen. Durch Akkretion von Flüssigwassertropfen an schon gewachsenen Schneekristallen (riming) können auch CCN-Aerosole aus der Wolke entfernt und mit dem Niederschlag deponiert werden („rain-out“). Der Prozess des riming tritt in Grönland allerdings nur bei wärmeren Temperaturen auf (Fischer 1997).

Als nasse Deposition wird auch verstanden, wenn der fallende Niederschlag eine Luftschicht durchzieht und in diese Aerosole auswäscht („wash-out“).

### *Nebeldeposition*

Dieser verhält sich ähnlich der nassen Deposition und kann auch als eine Unterart derer betrachtet werden. Tritt Nebel über dem Eisschild auf, so kommt es zu einer fast vollständigen Nukleation der Aerosole in die flüssige Phase des Nebels. Es bildet sich eine geringmächtige Niederschlagsschicht mit hoher Aerosolkonzentration über dem Boden aus.

### ***Reversible Deposition***

Neben den irreversibel eingetragenen Aerosolen bilden Volatile einen großen Anteil der Gase der Atmosphäre. Solche Gase sind beispielsweise HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der Eintrag solcher Stoffe unterscheidet sich von dem der festen Bestandteile. Diese können über Reevaporation nach der Deposition die Schneedecke wieder verlassen (De Angelis und Legrand 1995).

Volatile können, sowohl durch trockene, als auch durch nasse Deposition in den Schnee abgelagert werden. Die gasförmigen Komponenten können sich im, die Eiskristalle umhüllenden, Flüssigwasserfilm lösen oder es kommt zur Kokondensation der Gasmoleküle und dem Wasserdampf (Fischer 1997). Es findet nasse Deposition der Gasteilchen statt. Durch Adsorption an der Oberfläche des Schnees kommt es zur trockenen Deposition.

## ***2.2.5. Spurenstoffeintrag in Grönland***

Grönländische Firnkerne haben gegenüber denen aus der Antarktis den Vorteil, dass eine höhere Auflösung möglich ist. Denn die Kerne aus der Antarktis haben zum Teil eine, mit wenigen mm Wasseräquivalent pro Jahr (mm w. e. a<sup>-1</sup>), deutlich geringere Akkumulationsrate.

### ***2.2.5.1. Zusammensetzung des Aerosols***

Die dominanten Aerosolkomponenten für Grönland werden im Folgenden vorgestellt. Meersalze stellen die dominante natürliche Aerosolfraktion dar, gefolgt von den Mineralstäuben (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Aerosolquellen in Megatonnen pro Jahr (Roedel 1994)

|  |         |
|--|---------|
| Natürliche Quellen:  |         |
| Direkte Partikelemissionen   |         |
| Seesalz  | 1000    |
| Mineralstaub   | 200–500 |
| Vulkane (ohne Gasemissionen)   | 10– 20  |
| Wald- und Buschfeuer   | 3– 30   |
| Biologisch-organisches Material  | 80      |
| Produktion aus Gasreaktionen   |         |
| Sulfat (meist aus $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ und $\text{H}_2\text{S}$ ) | 100–200 |
| Nitrat   | 75–400  |
| Ammonium   | 250     |
| Partikel aus organischen Dämpfen                                       | 75–200  |
| Partikel aus vulkanischen Gasen  | 15      |
| Anthropogene Quellen:  |         |
| Direkte Partikelemissionen   |         |
| Stäube   | 90–135  |
| Produktion aus Gasreaktionen   |         |
| Sulfat (meist aus $\text{SO}_2$ )                                      | 100–200 |
| Nitrat   | 30– 40  |
| Partikel aus Kohlenwasserstoffen u. ähnl.                              | 30      |

### Stickstoffverbindungen

Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) ist die dominante Stickstoffverbindung im grönländischen Firn (Fischer et al. 1998).

Es wird zwischen atmosphärischem, aus Lachgas gebildetem, und terrestrischem, vor allem aus Bodenausgasungen und Tierexkrementen, Aerosol unterschieden. Hauptquelle sind die anthropogen verursachten Emissionen durch Verbrennung fossiler Brennstoffe im Verkehr und der Industrie.

Neben Nitrat ist auch Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) eine wichtige Stickstoffverbindung. Es entsteht meist als Endprodukt bei der bakteriellen Verrottung oder beim Abbau von Proteinen und steht im Dissoziationsgleichgewicht mit Ammoniak. Unter Verbrauch von Sauerstoff wird es zu Nitrit und dann zu Nitrat umgewandelt.

### Mineralstaub

Mineralische Aerosole aus kontinentalen Quellen werden als Staub bezeichnet (Holton et al. 2003).

Mineralstaub setzt sich aus den Komponenten der Erdkruste zusammen. Daher sind hier vor allem Silizium ( $\text{Si}^{4+}$ ) und Aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ) dominant. Es wird zwischen wasserlöslichen und unlöslichen Bestandteilen unterschieden. Kalziumkarbonat stellt den größten löslichen Anteil des Staubes dar, weswegen  $\text{Ca}^{2+}$  auch als Proxy für Staub im Eis genutzt wird (Ruth 2003). Die chemische Zusammensetzung des Staubes schwankt je nach Quellgebiet.

Staub entsteht während warmer Phasen zumeist durch chemische Verwitterung, hingegen ist in kälteren Phasen die physikalische Verwitterung dominant (Fischer et al. 2007).

Im grönländischen Eis ist die Hauptquelle des Staubes, sowohl für heute, als auch im Glazial, was durch Sr/Nd-Isotopie gezeigt werden konnte, in den asiatischen Wüsten zu finden (Biscaye et al. 1997 und Bory et al. 2003).

Die luftchemische Aktivität von Mineralstaub ist gering, weshalb dieser gut als Tracer für Aerosoltransport genutzt werden kann.

### Schwefelverbindungen

Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) ist oft anthropogenen Ursprungs oder aus stratosphärischem Ferntransport eruptiver Vulkanausbrüche, welche für 1 oder 2 Jahre zu erhöhten Konzentrationen führen. Die Datierung solcher Horizonte im Firn hat aufgrund des Ferntransportes einen Unsicherheitsbereich von einem Jahr (Fischer 2001).

Der troposphärische Eintrag durch isländische, nicht eruptive Ausbrüche erfolgt ständig und kann genau datiert werden (Fischer 2001).

Eine andere wichtige Schwefelverbindung ist Methansulfonat (MSA oder  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ). Dieses ist, wie teilweise auch Sulfat, marinen/biogenen Ursprungs und bildet sich aus dem Dimethylsulfat der absterbenden Algen. Es kann daher auch als Indikator für die biologische Aktivität und das Vorhandensein von Meereis gesehen werden (Curran et al. 2003). Die biologische Aktivität ist von der Sonneneinstrahlung abhängig und Meereis unterbindet die direkte Verbindung von Ozean und Atmosphäre.

### Meersalz

Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ) und Natrium ( $\text{Na}^+$ ) sind der größte Bestandteil des eingetragenen Meersalzes (85%). Auch  $\text{Mg}^{2+}$  wird mit Einschränkungen, da auch in Staubpartikeln eine signifikante Konzentration vorhanden ist (Mieding 2005), zu den Meersalzen gezählt.

Die Produktion der Meersalzaerosole ist hauptsächlich von der Sturmaktivität über dem Ozean abhängig (Monahan et al. 1986). Durch das Platzen der Blasen an der Gischte der Wellenkämme gelangen Partikel in die Luft und können vom Wind transportiert werden.

### 2.2.5.2. Saisonalität

Die Kenntnis über die geographische und saisonale Variation chemischer Firnparameter erlaubt Rückschlüsse über den Antransport, beziehungsweise die Quelle, reaktiver Spurenstoffe und luftgetragener Partikel (z. B. Fischer 1997). Der Jahresgang der Komponenten ist hilfreich für die Datierung der Firn- und Eiskerne.

Für Grönland ist ein saisonales Signal in der Staubkonzentration zu erwarten. Bedingt ist dies durch die Südverschiebung der Polarfront (Heidam 1984) im Winterhalbjahr (siehe Abbildung 7).

Neben meteorologischen Parametern können aber auch glaziologische Prozesse wie Sastrugi-Formation (Steffensen et al. 1996, Birnbaum et al. 2010), postdepositionelle Unterschiede wie Winddrift, Migration in der Schneepackung (Legrand et al. 1996 und Minikinet al. 1994) sowie der Nettoverlust durch die Gasphase wie z. B. bei  $\text{NO}^{3+}$  (Fischer et al. 1998), zu Variabilität im Spurenstoffeintrag im grönländischen Firn führen.

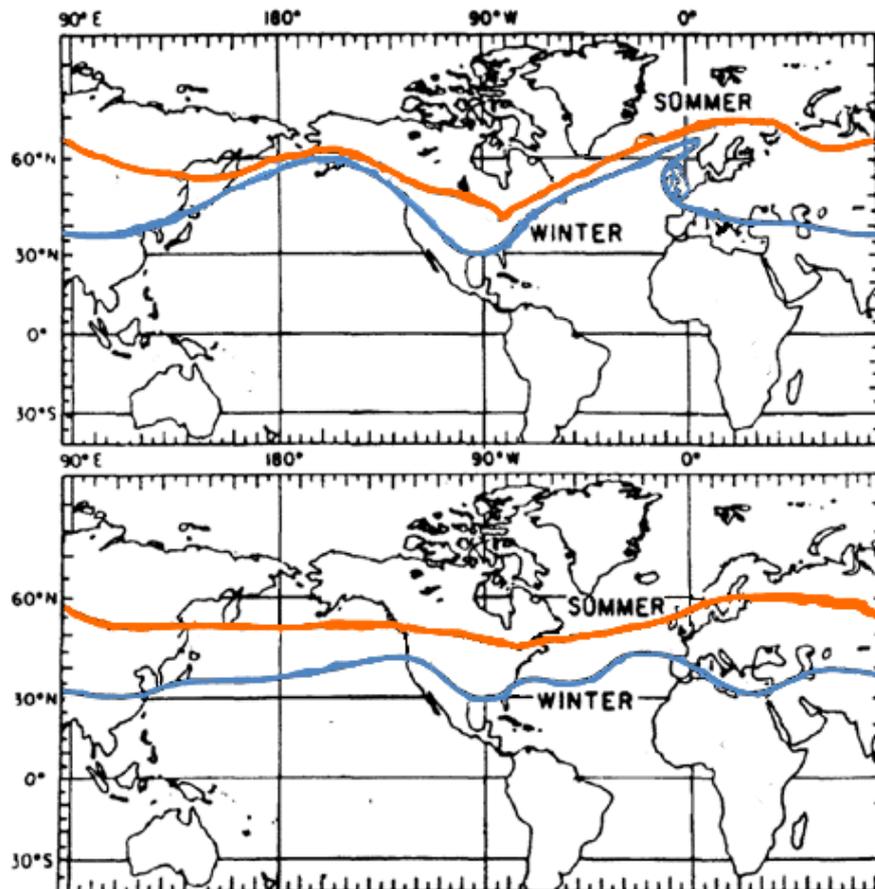


Abbildung 7 Verlauf der polaren Front im Sommer- und Winterhalbjahr. Verlauf auf Meereshöhe (oben) und für das 500 mbar Niveau (unten) (nach Heidam 1984)

**Mineralstaub** zeigt in Grönland typischerweise ausgeprägte saisonale Schwankungen. Hohe Konzentrationen treten im Frühjahr und niedrige im Sommer und Herbst auf, was dem erhöhten Aerosoleintrag im Winterhalbjahr in der Arktis zuzuschreiben ist (Fischer und

Wagenbach 1996). Während des Winterhalbjahres ist die Polarfront nach Süden hin verschoben. Hier erfasst sie größere Quellgebiete für Mineralstäube, wie industrielle Emissionen, aber auch Meersalze, welche dann im Frühjahr nach Norden getragen werden. Ein weiterer, allerdings nicht so maßgeblicher Grund für das Maximum im Frühjahr ist, dass die Schneedecke in den mittleren Breiten zurückgeht (Mosher et al. 1993) und somit mehr Krustenmaterial zur Abtragung frei wird. Es wurden Staubkonzentrationen beobachtet, die zwischen 3 und 30-mal größer waren, als in den übrigen Monaten (Mosher et al. 1993). Das Maximum zwischen April und Mai ist bedingt durch Staubeintrag aus den Wüsten Süd-Ost Asiens (Borrry et al. 2003 und Biscaye et al. 1997).

Auch **Schwefelverbindungen** zeigen einen deutlichen Jahresgang. Das Maximum der Sulfatkonzentrationen ist im späten Winter bis frühen Frühling gelegen (Fischer 2001), denn  $\text{SO}_2$  wird wegen fehlender Einstrahlung bei Polarnacht nicht abgebaut. Zudem werden die hohen Frühjahrskonzentrationen im rezenten Firn mit dem verstärkten Eintrag anthropogener verschmutzter Luftmassen durch die Verschiebung der polaren Front begründet (Mieding 2005).

Das biogene MSA zeigt ein sommerliches Maximum für alle von Fischer (Fischer 1997) untersuchten Stationen der nordgrönländischen Traverse (NGT). Auch in anderen Untersuchungen (z.B. Davidson et al. 1993) wurden höhere MSA-Konzentrationen, verglichen mit dem winterlichen Minimum, beobachtet. Eine Erklärung hierfür kann die Algenblüte im Sommer sein, während der es zu höheren Dimethylsulfatemissionen kommt (Fischer 1997).

**Stickstoffverbindungen** wie Nitrat zeigen einen schwächeren Jahresgang als die anderen betrachteten Verbindungen (Fischer und Wagenbach 1996).

Bei höherer Akkumulationsrate wird der Schnee schneller vom atmosphärischen Austausch abgetrennt und es zeigt sich ein deutlicher Jahresgang. Die Akkumulationsrate der NGT, an welcher der B22 geteuft wurde, ist mit  $149 \text{ mm w. e. a}^{-1}$  gering. Gebiete im Westen und Süden Grönlands mit höheren Akkumulationsraten zeigen einen rezent deutlichen Jahresgang mit einem primären Maximum im Sommer (Mieding 2005). Nitrat zeigt ein sommerliches Konzentrationsmaximum (Fischer und Wagenbach 1996). Es wurden hohe Nitratkonzentrationen, mit leichter Tendenz zu Frühjahrsmaxima, an allen bei Fischer (Fischer 1997) untersuchten NGT – Stationen, beobachtet.

Da die bakterielle Aktivität in den wärmeren Monaten erhöht ist, zeigt auch die Ammoniumkonzentration ein sommerliches Maximum (Fischer 1997).

Bei den **Meersalzen** zeigt sich ein anderes Bild, gegenüber den zuvor beschriebenen Einträgen. In Grönland treten deutlich höhere Meersalzkonzentrationen ( $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ ) im winterlichen Firn und im Frühjahr auf (Fischer 1996). Die mittleren Winter-Frühjahrskonzentrationen sind für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Mg}^{2+}$  um den Faktor 2 größer, als die

Sommer-Herbstkonzentrationen (Mieding 2005). Bedingt durch die höhere Sturmaktivität gibt es auch im Winter eisfreie Stellen (Polynien) im Meereis. Durch die Verschiebung der polaren Front kann im Winterhalbjahr eine bis zu 40% höhere Windgeschwindigkeit über dem Nordatlantik ermittelt werden (Mieding 2005). Durch Seaspray gelangt daher im Winter mehr Meersalzaerosol aus dem Nordatlantik nach Grönland (Davidson et al. 1993).

Die saisonalen Konzentrationen nehmen insbesondere für Frühjahr entlang der NGT nach Norden hin zu (Fischer 1997).

### 3. Untersuchungsgebiet und Probenmaterial

Zur Untersuchung wurde der Firnkern B22 Bag 55 aus Nordgrönland gewählt.

Der Buchstabe B bezeichnet in der Regel alle Kerne, die länger als 100 m sind. Die Nummer 22 ist eine fortlaufende Nummer für die Bohrungen in Grönland und der Antarktis (siehe auch Abbildung 8). Die Nummer des Bags gibt die Tiefe der Probe an. In einem Bag (engl. für Tüte) befindet sich ein Meter Kern. Der Bag 55 beinhaltet demnach das Stück des Eiskerns aus einer Tiefe von 54 bis 55 Metern.

Der B22 wurde bei  $79.341^{\circ}\text{N}$  und  $45.912^{\circ}\text{W}$  (siehe Abbildung 8) 1994 gebohrt, hat eine Gesamtlänge von 120,6 m und erreicht ein maximales Alter von über 1479 Jahren (Wilhelms 1996).

Auch die Lage des später zum Vergleich herangezogenen B29 ist in der Karte aus Abbildung 8 dargestellt. Dieser Kern wurde wenige Kilometer südlich des B22 gebohrt.

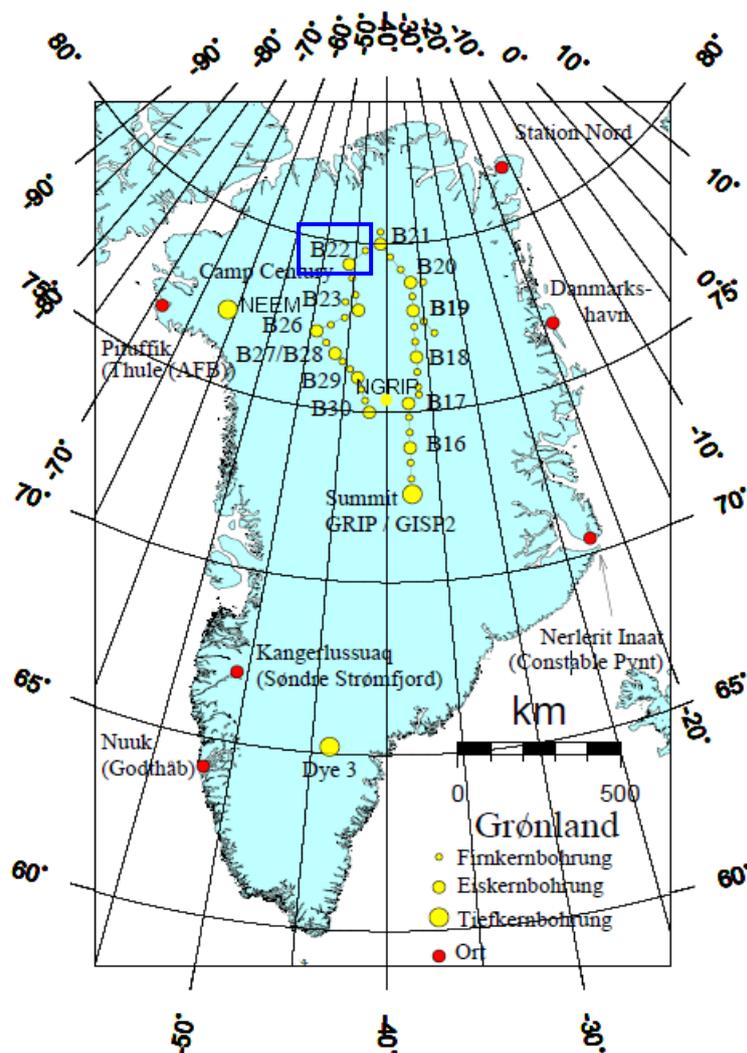


Abbildung 8 Lage der Bohrung des Firnkerns B22 in Grönland (nach Wilhelms 1996)

Bag 55 liegt im Tiefenbereich hoher Dichtevariabilität (siehe Abbildung 3) und wurde ausgewählt, weil dieser Kernmeter ein 79 cm langes, bruchfreies Firnstück enthält, an dem lückenlos die chemische Analyse durchgeführt werden kann. Teilweise treten Dichteschwankungen von 100% innerhalb weniger Tiefenmillimeter auf. Der Kern stammt, wie in Abbildung 3 gezeigt, aus dem zweiten Bereich hoher Dichtevariabilität, in der Nähe des Firn-Eis-Übergangs. Die Ursache für das Auftreten, des in Hörhold (2011) beschriebenen zweiten Maximums der Dichtevariabilität, ist bislang ungeklärt.

Der Kern ist kaum zerbrochen. Nur am Ende des Bags bei etwa 79 cm befindet sich ein Bruch (Oberkante 80,5 cm und Unterkante bei 78,3 cm). Die Akkumulationsrate sowie der Spurenstoffeintrag in Grönland liegen deutlich über dem der Antarktis, was ein weiterer Auswahlpunkt für diesen Kern war, der so eine hohe Auflösung zulässt. Bisher wurden nur wenige andere Messungen an diesem Kernstück durchgeführt, was bedeutet, dass noch genügend Probenmaterial zur Verfügung steht.

In Grönland nimmt die Akkumulation von Süden nach Norden hin ab (Abbildung 9). Der Kern B22 wurde im Nord-Westen Grönlands gebohrt. Die Akkumulationsrate am Teufepunkt beträgt rund 148,7 mm w. e. a<sup>-1</sup> (Wilhelms 1996). Demnach enthält das in dieser Masterarbeit betrachtete Kernstück eine Information über ca. 4 Jahre. Das bearbeitete Firnstück ist ca. 300 Jahre alt. Die Firntemperatur sämtlicher Messwerte innerhalb der NGT betrug -30°C (Schwager 2000).

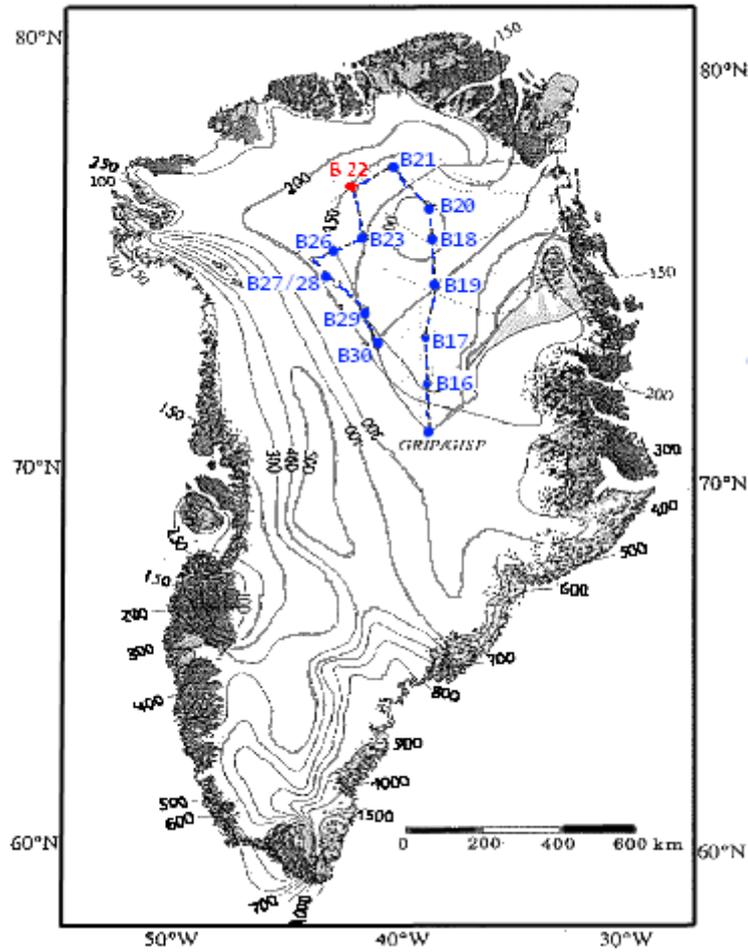


Abbildung 9 Isopleten der Akkumulationsrate über Grönland aus mittleren Raten der Kerne B16 bis B30 der Jahre 1992 bis 1993 in mm w. e. a<sup>-1</sup> (nach Schwager 2000)

Die Abbildung 10 zeigt die Tiefdruckgebiete, welche die atmosphärische Zirkulation vor Grönland beeinflussen.

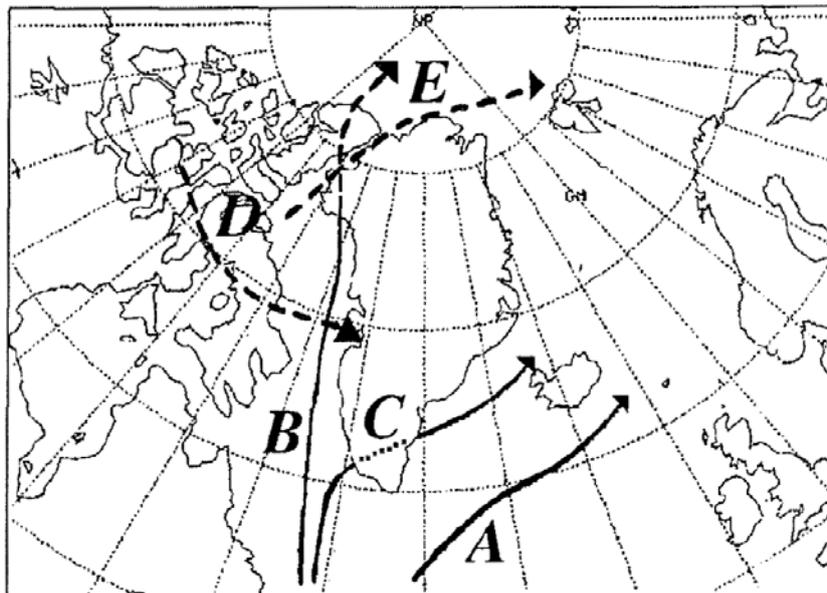


Abbildung 10 Zugbahn der Tiefdruckgebiete vor Grönland. Die gestrichelten Linien zeigen sekundäre Zugbahnen, die durchgezogenen primäre (nach Chen et al.1997)

Die meisten Tiefdruckgebiete bewegen sich von Süden her auf Grönland zu oder drum herum.

Das Niederschlagsverhalten der verschiedenen Gebiete des Eisschildes Grönlands wird durch die verschiedenen Tiefdruckgebiete beeinflusst. Die Zugbahn A beispielsweise zeigt den Zustand für ein ausgeprägtes Island-Tief, welches zu einer Abnahme der Akkumulation über Grönland führt (Schwager 2000). Im Zustand B treten erhöhte Niederschläge im südlichen und westlichen Teil Grönlands auf (Schwager 2000).

Die in dieser Arbeit betrachteten Firnkerne B29 und B22 werden auf Grund ihrer geringen räumlichen Distanz von den gleichen Tiefdruckgebieten beeinflusst.

## 4. Methoden

Im folgenden Kapitel werden die durchgeführten Arbeitsschritte und Methoden in der chronologischen Reihenfolge kurz dargestellt.

### 4.1. Röntgen-Mikrofokus-Computertomographie ( $\mu$ CT)

Die  $\mu$ CT ist ein bildgebendes Verfahren zur Darstellung von Dichteunterschieden beziehungsweise Bereichen unterschiedlicher Absorption von Röntgenstrahlen in dreidimensionalen Volumen. Im Bereich der Glaziologie wird dieses Verfahren angewendet, um Informationen über die Dichte/Porosität und die Porenstruktur des Firns oder auch Eises in hoher vertikaler Auflösung zu erhalten.

Im Wesentlichen wird die  $\mu$ CT aus drei Baueinheiten gebildet. Der Röhre, welche die Quelle der Röntgenstrahlung darstellt, dem Rotationstisch, auf dem die Probe aufgelegt wird und dem Detektor der Röntgenstrahlung.

Die Probe wird aus unterschiedlichen Winkeln aufgenommen. Aus dieser Serie von Projektionsbildern (auch als Durchstrahlungs- oder Schattenbilder bezeichnet) wird durch mathematische Transformation ein Volumenbild der Absorptionskoeffizienten rekonstruiert. Es wird zwischen Luft- und Eisphase unterschieden.

Speziell zum Scannen von Eiskernen wurde das Eiskern-CT entwickelt. Der zu messende Kern befindet sich hierbei in einer Kühlzelle ( $-15^{\circ}\text{C}$ ). Durch die Messung geht kein Probenmaterial verloren.

Der  $\mu$ CT wird mit Röntgenstrahlung betrieben. Durch eine angelegte Spannung von rund 140.000 V wird Röntgenstrahlung emittiert. Die Bildaufnahme erfolgt nach dem Helixverfahren (Abbildung 11). Wird mit der Aufnahme begonnen, so dreht sich der Eiskern. Detektor und Röntgenröhre bewegen sich zeitgleich nach oben. So ist es möglich, dass an jeder Stelle eine Aufnahme im Strahlenfokus gemacht wird.

Das Detektorfeld ist mit 8000x4000 Pixel an die Aufnahme von Eiskernen angepasst.

Es entsteht ein nahezu unverzerrtes Bild mit einer Höchstauflösung von 13  $\mu\text{m}$  / Pixel (für einen Eiskern mit 10 cm Durchmesser).

Für die Aufnahme des B22\_55 wurden folgende Messeinstellungen verwendet: ein Targetstrom von 400  $\mu\text{A}$ , eine Belichtungszeit von 1180 ms pro Bild, 3200 Winkelschritte pro Umdrehung, 2-faches Zusammenfassen der Detektorpixel (Detektorbinning) und 2-fache Bildmittelung. Es wurde hierdurch eine Auflösung von 29  $\mu\text{m}$  pro Pixel erreicht.

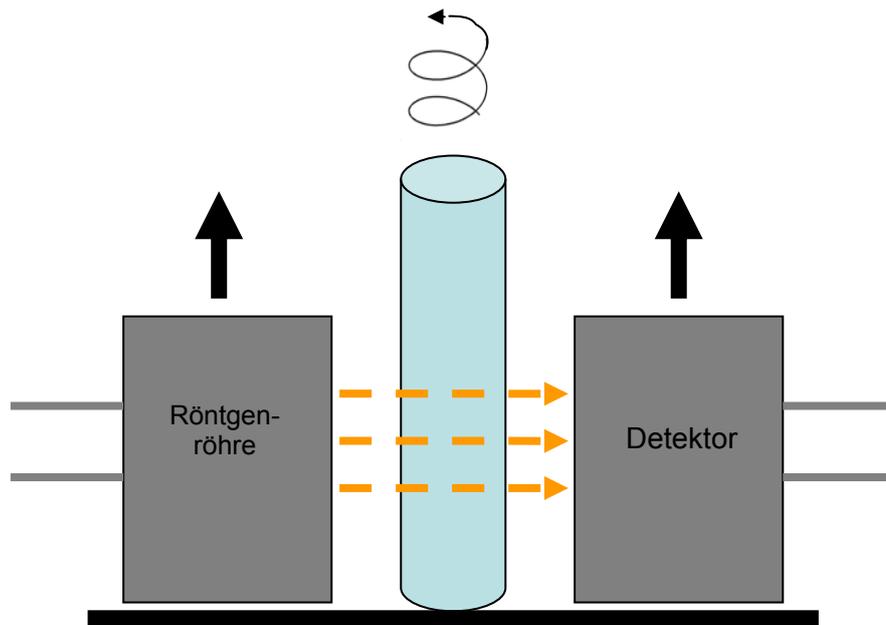


Abbildung 11 Schema der  $\mu$ CT- Bildaufnahme nach dem Helixverfahren. Die schwarzen Pfeile deuten die Bewegungsrichtung der Bauelemente an und die orangefarbenen Pfeile die Röntgenstrahlung.

Die  $\mu$ CT-Aufnahmen für diese Masterarbeit wurden im Vorfeld (Dezember 2010 bis Januar 2011) von Johannes Freitag, Alfred-Wegener-Institut, durchgeführt. Es wurden 47430 Schattenbilder aufgenommen in einer Messzeit von ca. 4 Tagen.

Es wurde ein Porositätsprofil mit einer Auflösung von 113  $\mu$ m erstellt, um dieses mit den Spurenstoffkonzentrationen des Kernstücks zu vergleichen. Es wurden die Minkowskigrößen ermittelt, welche die Mikrostruktur des Firnkerns beschrieben. Hierzu zählen beispielsweise die Interceptlängen. Hierbei wird der Eiskern durchleuchtet und pro durchleuchteter Strecke die Länge des Eises und des luftgefüllten Raumes gemessen.

Ein Beispiel eines Schattenbildes von einem Ausschnitt des Firnkernstücks B22 Bag 55 ist in Abbildung 12 dargestellt.

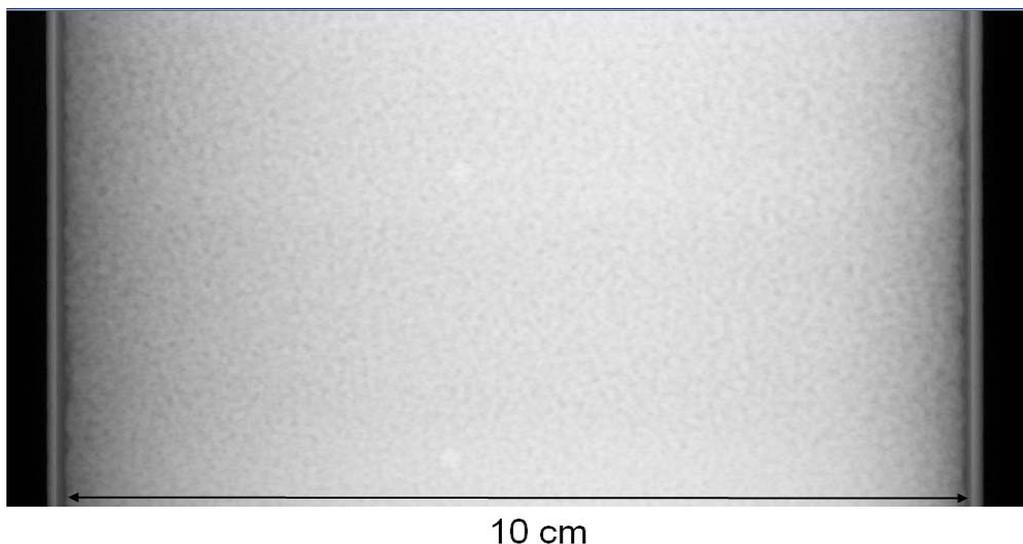


Abbildung 12 Ausschnitt, Schattenbild B22, Bag 55

Je heller der Grauwert desto größer ist die Absorption. Die zwei hellen Punkte im Mittenbereich sind Schatten zweier Kalibrierkugeln aus Polyethylen an der Außenseite des Probenzylinders.

Ein horizontaler Schnitt des Firnstückes ist in Abbildung 13 gezeigt und ein vertikaler in Abbildung 13.

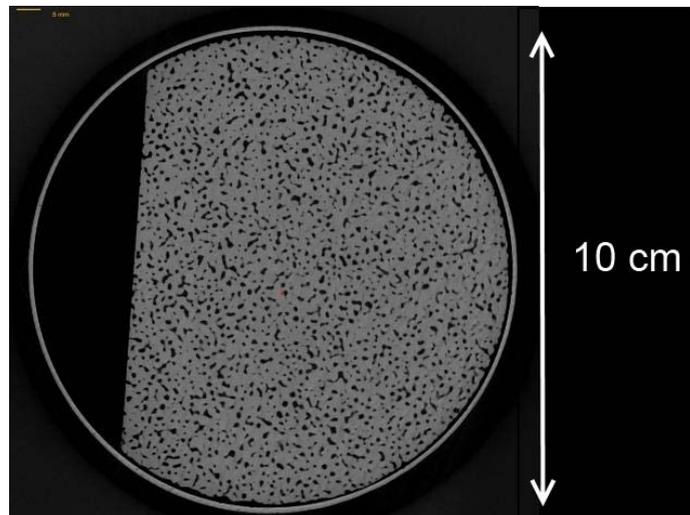


Abbildung 13 Horizontalschnitt aus rekonstruiertem Firnkern B22, Bag 55. Helle Bereiche stellen die Eismatrix und das Probenrohr dar, dunkle Bereiche sind Luft

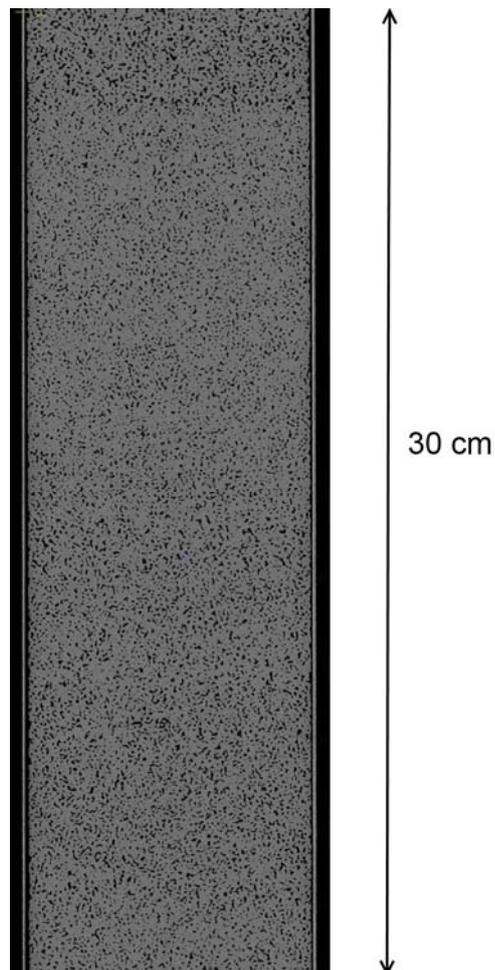


Abbildung 14 Vertikaler Teilausschnitt aus rekonstruierten Firnkern B22, Bag55. Helle Bereiche stellen die Eismatrix und das Probenrohr dar, dunkle Bereiche sind Luft

## 4.2. Large Area Scanning Microscope (LASM)

Hierbei handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren zur Sichtbarmachung von polierten Oberflächen. In der Anwendung auf Firnoberflächen heben sich sublimierte Korngrenzen und Porenanschnitte als dunkle Bereiche ab, so dass daraus (2-dimensionale) Maße für Korn- und Porengrößen zu erhalten sind. Die mikrotomierte (polierte) und sublimierte Oberfläche wird unter Aufsicht von einer Zeilenkamera (scanning microscope) in einer Auflösung von 5  $\mu\text{m}/\text{Pixel}$  abgebildet. Ein Beispiel ist in Abbildung 15 gezeigt.

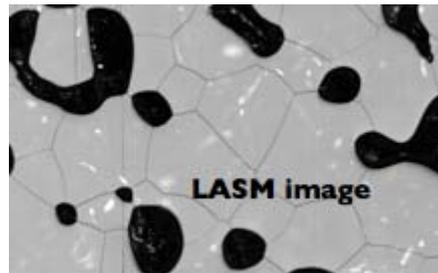


Abbildung 15 Beispiel einer Large Area Scanning Microscope (LASM)- Aufnahme. In weiß sind die Körner aufgezeigt, in schwarzer Farbe die Blasen. (Bild Sepp Kipfstuhl)

Mittels digitaler Bildanalyse werden die Korngrenzen für die Bestimmung der Korngröße und die Poren beziehungsweise Luftblasen für die Bestimmung der Blasengröße extrahiert. Jedes Korn und jede Blase wird dabei als Partikel angesehen und dafür Fläche, Umfang, Koordinaten des Schwerpunktes der Partikelfläche, aspect ratio (Verhältnis von längster und kürzester Achse durch das Partikel) und andere, Größe und Form eines Partikels beschreibende, Größen bestimmt. Korn- und Blasengröße sind als äquivalente Radien angegeben, das heißt die Fläche eines Partikels wird als Kreisfläche angenommen und daraus Radius beziehungsweise Durchmesser bestimmt. Das aspect ratio charakterisiert entsprechend die Partikelform. Die über 5 mm Tiefenintervall angegebenen Mittelwerte sind aus den Flächen über alle Partikel berechnet worden, deren Schwerpunkte in dem jeweiligen Intervall lagen. Mit dieser Methode kann umgangen werden, dass Partikel, die auf der Intervallsgrenze liegen, doppelt oder gar nicht gezählt werden. Das Intervall von 5 mm wurde als repräsentative Fläche, mit genügend Partikeln, für einen Mittelwert angenommen.

Da es hier nicht um eine exakte statistische Analyse geht, sondern um eine Pilotstudie, in der gezeigt werden soll, von welchen Größen und Spurenstoffen die Porosität in einem Eiskern bestimmt wird und welche anderen die Mikrostruktur eines Eiskerns beschreibenden Parameter damit im Zusammenhang stehen, ist diese Vorgehensweise gerechtfertigt.

Nachteilig an der LSAM- Methode ist die nicht optimale Tiefenzuordnung. Die Blasendaten wurden hier an 8 Segmenten zu je 10 cm Länge gewonnen. Die 10 cm-Marken können nicht mit der Genauigkeit eines Tomographen festgelegt werden und auch die Schnitte, welche

von Hand gesägt werden, sind nicht perfekt rechtwinklig. Durch das Sägen kommt es zu einem Materialverlust von etwa 3 mm. Auch der am oberen Bildrand gesetzte Nullpunkt weist Unsicherheiten auf.

Vorteil dieser 2D Bildaufnahmen ist allerdings, dass die Information über die Grenzen der einzelnen Körner erhalten bleibt, wohingegen die CT-Aufnahme zusammenhängende Körner als ein Korn betrachtet.

In der 2D Aufnahme sind sowohl Blasen im eigentlichen Sinne, als auch offene Poren als „Blasen“ betrachtet, da diese sich nicht von einander unterscheiden lassen. Es ist davon auszugehen, dass in der hier betrachteten Tiefe mit einer Porosität zwischen 0,24 und 0,11 die Poren noch nicht vollständig zu Blasen abgeschnürt sind. Erst unterhalb von 0,11 bilden sich erste isolierte Luftblasen. Alle anderen Poren bilden ein zusammenhängendes Porennetzwerk, das noch mit der im B22\_55 54 m höher gelegenen Atmosphäre im Austausch steht.

Nicht gleichzusetzen sind die Porosität und die Durchmesser der Blasen, denn das Volumen der mit Luft gefüllten Räume, wie sie die Porosität beschreibt, ist nicht gleich der Größe der Blasen. Viele kleine bedingen die gleiche Porosität, wie wenige große Blasen.

Mit zunehmender Tiefe erhöht sich die Größe der Blasen. Die Moleküle der kleineren werden, durch ihren höheren partialen Innendruck, zum Druckausgleich, hin zu den größeren Blasen geringeren Innendruckes, gezogen. Die großen Blasen wachsen weiter, während die Kleineren aufgelöst werden.

Von einem ca. 70 mm breiten Streifen, der für die LASM-Aufnahme zur Verfügung stand, wurden etwa 40 mm von Sepp Kipfstuhl ausgewertet und die Daten für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

### **4.3. Schnittplan**

Der B22 hat einen Durchmesser von 10 cm. Für die Datierung des Kerns wurden bereits 2 cm zur Messung von Sauerstoffisotopen abgeschnitten.

Für eine repräsentative Messung der Spurenstoffkonzentrationen werden erfahrungsgemäß 10 ml Probe benötigt (davon ca. 6 g für Ionenmessung und 4 g für CC-Messung). Die Kantenlänge der Probenschiene im Eislabor (Abbildung 17) beträgt ca. 7 cm. Daher können die Kanten der Firnprobe maximal dieser Länge entsprechen.

Für die hoch aufgelöste Messung der Spurenstoffkonzentration wurde ein Schneideplan ausgearbeitet und gesägt (Abbildung 16).

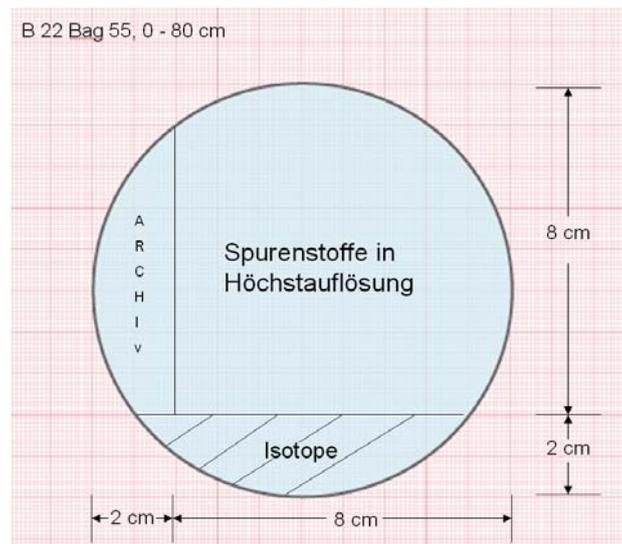


Abbildung 16 Schneideplan B22 Bag 55 für hoch aufgelöste Spurenstoffmessung

Das so herausgeschnittene Probenstück („Spurenstoffe in Höchstauflösung“) hat eine Fläche von  $58,7 \text{ mm}^2$ . Da die Dichte von Firn nicht der von Eis entspricht, wurde die Fläche mit  $0,8 \text{ g/cm}^3$  multipliziert, um hieraus das Probenvolumen abschätzen zu können. Der Wert von  $0,8 \text{ g/cm}^3$  ist ein durchschnittlich angenommener Wert, der aus dem Porositätsprofil der CT-Aufnahme des B22 abgeleitet wurde.

Ohne Verdünnung ist demnach die höchstmögliche Auflösung bei einer Probendicke von  $2,2 \text{ mm}$  gegeben. Im Eislabor kann mit dem Mikrotommesser mit hoher Genauigkeit auf ganze Millimeter Probendicke geschnitten werden.

Der Schnittplan soll auftretende Maxima beziehungsweise Minima der Porosität im Firn als separate Probe erfassen, um die Kurvenverläufe von Spurenstoffkonzentrationen und Porosität nach Messung der Proben vergleichen zu können. Diese Aspekte wurden beim Erstellen des Schnittplans berücksichtigt.

Zur besseren Handhabung wird der Kern bei  $45 \text{ cm}$  geteilt. Da die Probe methodisch bedingt in die Hand genommen, und somit kontaminiert wird, fehlen je an den äußeren Enden rund  $4 \text{ cm}$ . Dies ist erfahrungsgemäß der geringste Abstand, der notwendig ist, um das Eisbeziehungsweise Firnstück greifen zu können. Es wurde diskutiert, an welchen Enden der geringste Informationsverlust durch die Kontamination besteht. Es wurde entschieden die kontaminierten Enden je an den Außenkanten zu setzen, da hier der geringste Informationsverlust erwartet wird und der Kern einen schrägen Bruch am Ende aufweist ( $80,5 - 78,3 \text{ cm}$ ).

## 4.4. Probenvorbereitung

Die Proben müssen gemäß Schnittplan (Kapitel 4.3.) zugeschnitten werden, um ein besonders aussagekräftiges Ergebnis zu erzielen.

Im erstellten Schnittplan (siehe Anhang) wechseln sich Probendicken von 3 mm bis 5 mm ab.

Im ersten Monat der Arbeit wurde mit der Bandsäge im Eislabor des AWI Bremerhaven der vertikale Schnitt durch den Kern (0 – 80 cm) gezogen. Die Archivhälfte wurde von der Spurenelementhälfte getrennt und je wieder in beschriftete Plastiktüten verpackt und bis zur weiteren Bearbeitung in einer Polysterolkiste gefroren, bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , gelagert. Die 20 cm unterhalb des Bruches wurden nicht gesägt und für spätere Messungen aufbewahrt.

Am selben Tag wurde, wie schon im vorhergehenden Kapitel beschrieben, der Kern bei 45 cm zur besseren Handhabung geteilt.

Mit Hilfe einer speziell für diese Aufgabe gefertigten Schneidevorrichtung wurden die Proben mit einem Mikrotommesser in mm große Proben geschnitten (siehe Abbildung 17). Gearbeitet wurde in einem Kühlraum ( $\sim -20^{\circ}\text{C}$ ) und unter einer Reinluftarbeitsbank (Klasse 100).

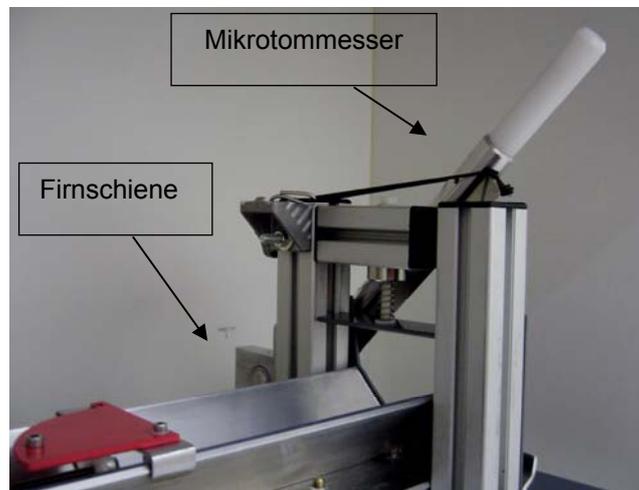


Abbildung 17 Schneidevorrichtung zur Aliquotierung der Firnproben im Reinluftkühlraum

Zur Dekontamination wurden die Außenflächen mit dem Mikrotommesser abgeschabt. Das Kernstück wurde in die Schiene eingelegt und durch Drehen einer Stellschraube entsprechend des Schneideplanes je einen Millimeter nach vorne geschoben und abgeschnitten. Die geschnittene Probe wurde in einer Petrischale gesammelt und in Frischhaltefolie eingewickelt in Plastikdosen gestellt und luftdicht in Folie verschweißt. Die Dosen wurden bis zur Messung der Proben gefroren gehalten. Eine Übersicht über die Probenbearbeitung im Kaltlabor gibt Abbildung 18.

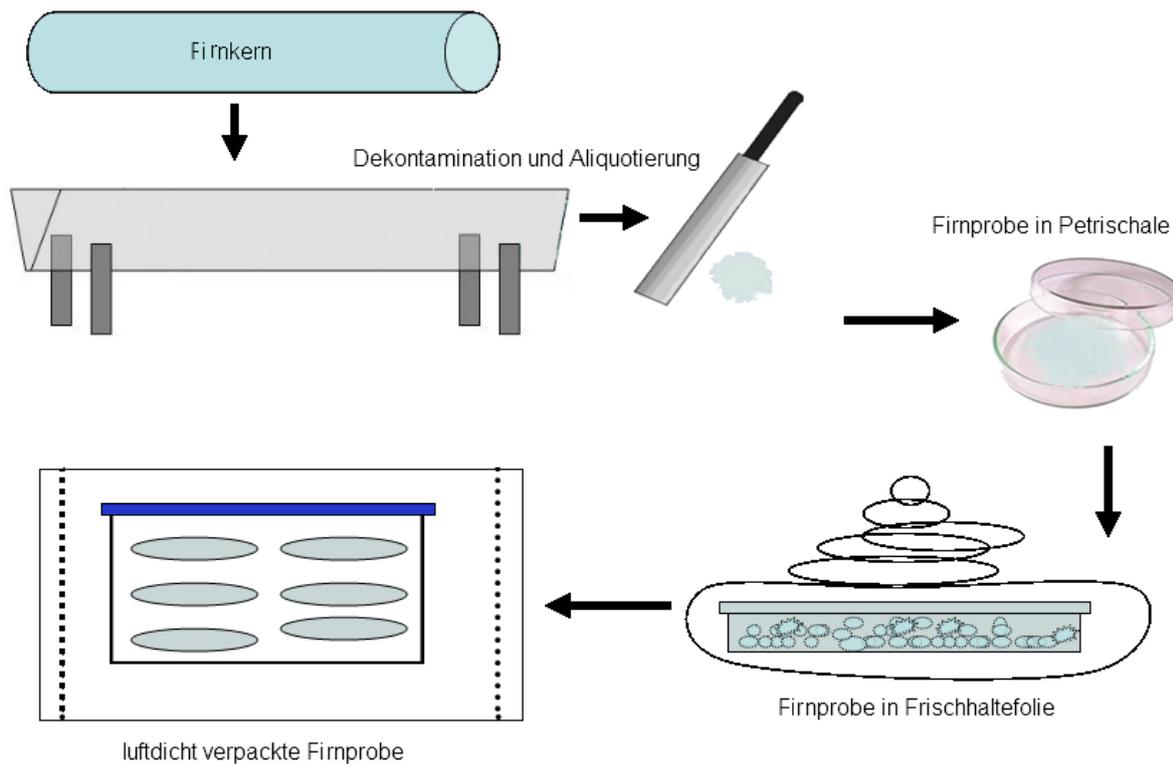


Abbildung 18 Ablaufschema der Probenvorbereitung im Eislabor für Coulter-Counter-Messung

## 4.5. Coulter Counter

Die geschmolzene Probe wurde auf zwei Küvetten verteilt. Mindestens 6 g Probe wurde zur Ionenchromatographie-Messung abgefüllt. In die andere Küvette wurde die zur Coulter-Counter-Messung noch zur Verfügung stehende Probe abgefüllt.

Der Coulter Counter ist ein nach dem Coulter-Prinzip arbeitendes Messgerät zu Ermittlung des Gehaltes an unlöslichen Bestandteilen in leitenden Flüssigkeiten. Es können Volumen und Anzahl der Partikel unterschiedlicher Größen bestimmt werden.

Für diese Arbeit wurde das Modell Multisizer 3 der Firma Beckman verwendet.

In Abbildung 19 ist das Messprinzip schematisch dargestellt.

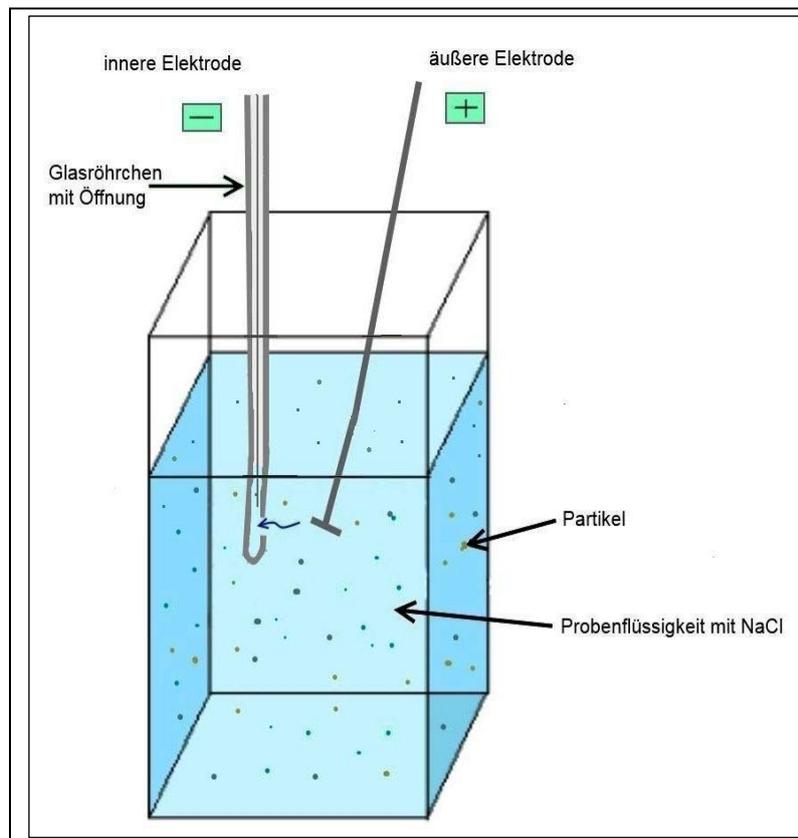


Abbildung 19 Schema Messprinzip Coulter Counter

Die Coulter-Counter-Probe wurde mit NaCl-Lösung (10%ig, NaCl der Firma Merck, Darmstadt) versetzt, um diese elektrisch leitfähig zu machen. Dabei war darauf zu achten, dass die Konzentration etwa der des im Gerät verwendeten Diluenten (Isoton III) entspricht (hier 1,4 g/L), um möglichst gute Messergebnisse mit nur geringem Rauschen zu erhalten.

Um durch Wiederholungsmessungen die statistische Sicherheit gewährleisten zu können, wurden die meisten Proben mit MilliQ (MQ)-Wasser (Widerstand: 18,2 M $\Omega$  cm, MilliQ plus) verdünnt, um ausreichend Probenmaterial zur Verfügung zu haben. Die grönländischen Proben enthalten viele Partikel und lassen daher eine Verdünnung ( $\sim$  1:10) zu, da die Blankwerte deutlich unterhalb ( $<$ 1:100) der der verdünnten Proben liegen.

Alle der Probe zugesetzten Flüssigkeiten wurden durch drei Spritzenfilteraufsätze (Minisart 0,2  $\mu$ m, Sartorius Stedim, Göttingen) mit einer Nylon-Membran (0,2  $\mu$ m) gefiltert, um einen Eintrag von Partikeln von außen zu vermeiden.

In die Küvette mit der nun leitenden Probenflüssigkeit, wurde ein Glasröhrchen mit kleiner Öffnung (Apertur) und Elektrode (+) gebracht. Im Glasröhrchen befindet sich eine weitere Elektrode (-). Durch die Apertur wurde Probenflüssigkeit angesogen. Wird ein Partikel mit der Flüssigkeit angesaugt, so verändert sich der elektrische Widerstand zwischen den beiden Elektroden. Das Partikelvolumen konnte, da es zur Widerstandsänderung proportional ist, ermittelt werden.

Bei der Berechnung wurde von einer sphärischen Form der Partikel ausgegangen, so können zwar Angaben zur Partikelanzahl und Größe, aber nicht zu deren Form gemacht werden.

Über die Größe der Apertur wurde der Messbereich geregelt. Es können Partikel von 2 bis 60% des Durchmessers der Öffnung gemessen werden. In der Glaziologie sind Aperturöffnungen von 30 oder 50  $\mu\text{m}$  üblich, da sie den Größenbereich der Aerosole abdecken. Zu Messung der Proben des B22 Bag 55 wurde eine 50  $\mu\text{m}$  Apertur verwendet.

Es wurden je nach Probenmenge 5 bis 10 Wiederholungen zu je 500  $\mu\text{l}$  gemessen. Zwischen den Proben wurden Messungen mit MQ-Wasser durchgeführt (Blanks) gemessen, um sicherzustellen, dass die Verschleppung von einer in die andere Probe vernachlässigbar klein ist. Die Messung der Blankproben dient neben dem Spülen des Gerätes auch zur Fehlerbestimmung.

Die gewonnenen Daten wurden aus dem Multisizer 3 Programm exportiert, die Verdünnung herausgerechnet und die einzelnen Wiederholungsmessungen gemittelt. Betrachtet wurde der Abschnitt zwischen 1 und 18  $\mu\text{m}$ , da größere Partikel sehr selten auftreten.

Zu Auswertung wurde eine logarithmische Normalverteilung der Partikel im Bereich zwischen 1 und 18  $\mu\text{m}$  angepasst (fitten) (siehe Abbildung 20). Gemessen wurden 256 Kanalgrößen von 300 möglichen, die allerdings zur besseren Anpassung der Funktion zur Auswertung auf 50 Kanäle reduziert wurden.

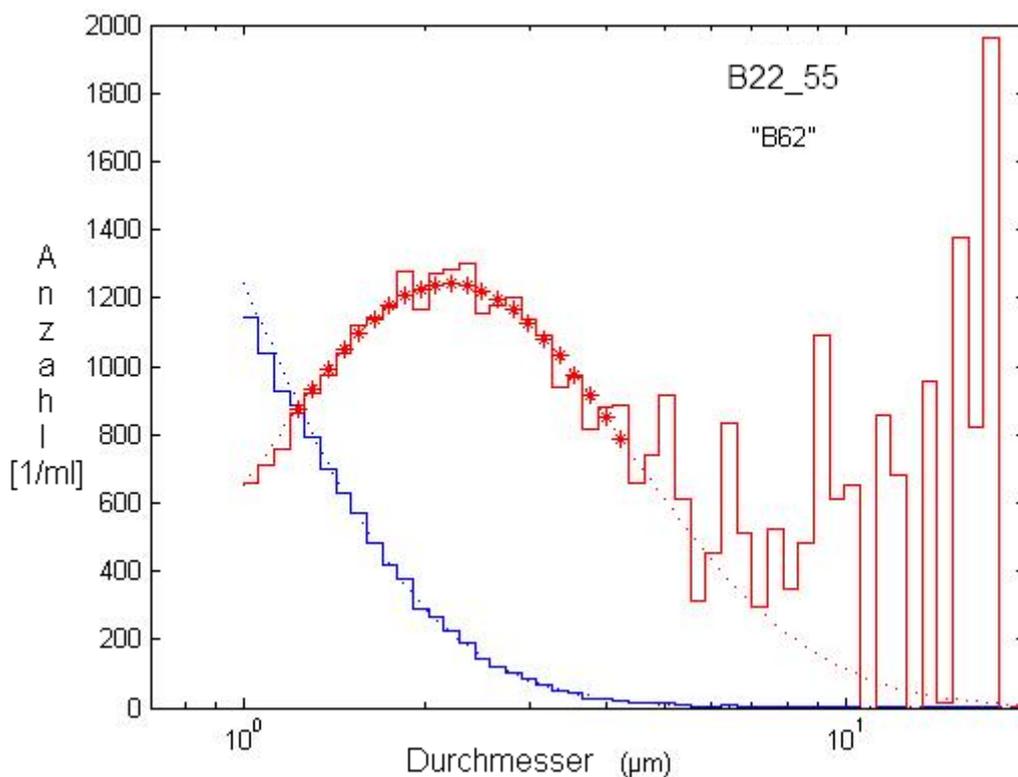


Abbildung 20 Beispiel für Funktionsanpassung zur Coulter Counter- Datenauswertung (blau: Partikelanzahl, rot: Partikelvolumen und Sternchen: Bereich, der zum Fitten verwendet wurde)

## 4.6. Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie (IC) ist eine analytische Methode der Chemie, bei der die Konzentration verschiedener Ionen in flüssiger Phase bestimmt werden kann. Die zu analysierenden Ionen werden in der Trennsäule chromatographisch aufgetrennt. Ein Ionenaustauscher dient als stationäre Phase und besitzt die Eigenschaft, bestimmte Ionen für eine gewisse Zeit zurück zu halten. Über die mobile Phase, den Eluenten, gelangen die Ionen zum Detektor. Die Detektion erfolgt über einen Leitfähigkeitssensor. Je höher der Gehalt der flüssigen Phase an Ionen, desto höher die gemessene Leitfähigkeit. Der Suppressor verringert die Leitfähigkeit des Eluenten. Es können entweder Kationen oder Anionen nachgewiesen werden.

Im AWI steht für Kationen und Anionen je ein IC-Gerät zur Verfügung.

Die IC-Analyse für den B22 Bag 55 wurde von Birthe Twarloh (AWI) durchgeführt und die Daten für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

## 4.7. Fehlerquellen

Trotz sauberen Arbeitens sind Fehlerquellen in erster Linie in der Arbeitsweise und den Arbeitsbedingungen zu suchen.

Die Dekontamination des Kernstückes erfolgte mit dem Mikrotommesser per Augenmaß. Eventuelle Verunreinigungen sind in diesem Größenbereich nicht mit dem Auge erkennbar und eventuell wurde nicht genügend Material von der Oberfläche abgenommen. Auch könnten trotz Säubern aller Arbeitsflächen und Geräte mit Isopropanol Rückstände geblieben sein, welche die Probe verunreinigen. Die Firnproben wurden zwar auf der Laminarflowbench geschnitten, doch standen zu diesem Zeitpunkt viele Styroporkisten im Reinraum, welche als Fehlerquelle betrachtet werden können.

Um Textilfasern zu vermeiden wurden Polyethylen(PE)-Handschuhe im Labor getragen. Die Handschuhe reichten bis zu den Ellenbogen hinauf. War es wegen der dicken Winterkleidung nicht möglich solche Handschuhe zu tragen, so wurden PE-Handschuhe mit einem kürzeren Schaft und ein Laborkittel übergezogen.

Ungenauigkeiten der Abmessung können entstanden sein, da die Stellschraube der Firnschiene von Hand gedreht wurde. Dies wurde allerdings weitestgehend ausgeschlossen, da nach und vor jedem Arbeitstag im Eislabor das Kernstück vermessen wurde. Hierbei bestätigte sich die Genauigkeit der Aliquotierung. Die Abweichung auf 100 zu einem Millimeter dick geschnittenen Proben beträgt weniger als einen Millimeter.

Das Eislabor des Alfred-Wegener-Institutes Bremerhaven befindet sich im Erdgeschoss. Gemessen wurden die Proben jedoch am Coulter Counter in der dritten Etage. Zwar sind die

Proben luftdicht verschweißt, doch könnte es auch durch diesen Transport zu Kontamination gekommen sein. Die verwendeten Petrischalen wurden nach jeder Messung mit MQ-Wasser gespült, getrocknet und mit Parafilm luftdicht abgeklebt und in Plastikdosen eingeschweißt, doch könnten auch hier Probenrückstände geblieben sein. Die Blankmessung von MQ-Proben aus Petrischalen ergab allerdings, dass dieser Fehler zu vernachlässigen ist und keine Kontamination der Proben hierdurch zu erwarten ist.

Eine weitere Fehlerquelle stellen die Küvetten dar. Es wurden für jede Probe neue Küvetten verwendet, doch auch diese könnten kontaminiert sein. Die PE-Handschuhe stellen auch hier im Labor wieder eine mögliche Fehlerquelle dar. Eine Blankmessung, die absichtlich durch Kontakt zum PE-Handschuh kontaminiert wurde, zeigte, dass die Verunreinigung durch die PE-Handschuhe vernachlässigbar klein ist, selbst bei unsachlicher Laborarbeit.

Durch Spülen des Coulter Counters vor und zwischen den Messungen konnten die Sauberkeit des Gerätes aufgezeigt werden. Durch diese Arbeitsweise konnte weitestgehend eine Verschleppung von Probenmaterial der vorhergehenden zur nächsten Messung vermieden werden.

Das zur Verdünnung der Proben verwendete MQ-Wasser wurde an jedem Messtag neu abgefüllt und durch Blankmessung auf Reinheit überprüft. Die Blankwerte für MQ-Wasser lagen meist unter 10 Partikeln pro 100 µl. Daher ist auch dieser Fehler vernachlässigbar klein.

Somit konnte ausgeschlossen werden, dass die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Messergebnisse aus kontaminierten Proben stammen. Eine Möglichkeit der Abschätzung des systematischen Fehlers wird im folgenden Kapitel beschrieben.

## 4.8. Fehlerrechnung

Um Angaben zur Genauigkeit der Messung zu erhalten, wurde über Fehlerfortpflanzung der Fehler für die Masse, sowie die Anzahl der mit dem Coulter Counter gemessenen Partikel berechnet. Der Fehler der Partikelanzahl ( $\Delta N$ ) ergibt sich aus der Standardabweichung ( $\sigma$ ) der Wiederholungsmessungen. So ergibt sich folgende Gleichung:

$$\overline{\Delta N_{\text{ges}}} = \sigma (N_1 + N_2 + N_3 + \dots) \quad \text{(Gleichung 3)}$$

Die Masse ( $M$ ) wird aus dem Produkt von Dichte ( $\rho$ ) und Volumen ( $V$ ) gebildet. Für die Dichte wurde ein durchschnittlicher Wert von 2,5 g/cm<sup>3</sup> angenommen. Bei der Berechnung des Volumens wird von einer Kugelform aller Partikel ausgegangen. Der Radius ( $r$ ) ergibt sich aus der jeweils gemessenen Größenklasse.

$$\overline{M}_1 = \rho * V_1 = (4/3) * \pi * r_1^3 * \overline{N}_1 \quad \text{(Gleichung 4)}$$

$$\Delta M = \pm ((dM/dN + \Delta N)^2)^{0,5} \quad \text{(Gleichung 5)}$$

$$\Delta M = \pm (\rho * (4/3) * \pi * r_1^3)^{-1} * \Delta N \quad \text{(Gleichung 6)}$$

Beachtet werden muss auch der Fehler der Verdünnung ( $\Delta Ver$ ). Dieser ergibt sich aus dem Wägefehler, welcher hier zu 0,03 g bestimmt wurde. Der Verdünnungsfehler wirkt sich auf die Einwaagegenauigkeit der Probenmasse ( $m_p$ ) sowie der mit verdünnten und mit NaCl versetzten Probenmasse ( $m_{(P+NaCl)}$ ) aus.

$$\Delta Ver = \pm ((dVer/dm_{(P+NaCl)} * \Delta m_{(P+NaCl)})^2 + ((dVer/dm_p) * \Delta m_p)^2)^{0,5} \quad \text{(Gleichung 7)}$$

$$\Delta Ver = \pm ((1/m_p * 0,03)^2 + (m_{(P+NaCl)}/m_p^2 * 0,03)^2)^{0,5} \quad \text{(Gleichung 8)}$$

Liegt der Verdünnungsfehler unter 10% des statistischen Massefehlers, so ist sein Anteil vernachlässigbar klein gegenüber dem Massefehler.

## 4.9. Unsicherheitsbereich

Die Ungenauigkeiten der Messergebnisse sind gering und die gewonnenen Daten fundiert.

Der Fehler für die Partikelanzahl lag jeweils unter 1%, der der Masse bei durchschnittlich 9%.

Die Masse ( $M$ ) der ungelösten Spurenstoffe wird aus der Anzahl der Spurenstoffpartikel berechnet. Dabei wird diese in erster Linie von der Anzahl ( $N$ ) der gemessenen Partikel bestimmt. Da die Masse und die Anzahl der Partikel diesen starken Zusammenhang zeigen ( $r = 0,949$ ), wurde im Weiteren zur Vereinfachung die Anzahl der Spurenstoffpartikel stellvertretend für beide Größen in den Abbildungen dargestellt.

Die Messgenauigkeit der IC-Messung hängt von der Nachweisgrenze des Systems, der Güte der Eichung und der Reproduzierbarkeit der Messungen ab.

Zwischen den Proben wurden Blanks und Standards gemessen, um die Güte der Messung zu prüfen.

Die durchschnittlichen Fehler der Messung für die unterschiedlichen Ionen sind in Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2 Mittlerer relativer Fehler der mittels IC bestimmten Ionenkonzentrationen

| <b>Kationen</b>                 | Natrium | Ammonium | Kalium   | Magnesium | Calcium |         |
|---------------------------------|---------|----------|----------|-----------|---------|---------|
| Fehler [ppb]                    | 0,0306  | 1,6518   | 0,5945   | 00077     | 0,3312  |         |
| Mittlerer<br>Probengehalt [ppb] | 76,2766 | 31,5580  | 6,6798   | 9,4234    | 17,0944 |         |
| relativer Fehler [%]            | 0,0401  | 5,2343   | 8,9006   | 0,0812    | 1,9377  |         |
| <b>Anionen</b>                  |         |          |          |           |         |         |
|                                 | Fluorid | MSA      | Chlorid  | Bromid    | Sulfat  | Nitrat  |
| Fehler [ppb]                    | <0,0001 | <0,0001  | 1,2513   | 0,0227    | 0,5748  | 2,3011  |
| Mittlerer<br>Probengehalt [ppb] | 0,1088  | 1,2026   | 126,1429 | 4,6237    | 47,2405 | 75,7741 |
| relativer Fehler [%]            | <0,0001 | <0,0001  | 0,9920   | 0,4910    | 1,2168  | 3,0367  |

## 5. Ergebnisse

Wie im Kapitel 4.6 beschrieben wurden die Ionenkonzentrationen des B22 Bag 55 an diskreten Proben mittels IC bestimmt. Fluorid, MSA, Chlorid, Bromid, Sulfat, Nitrat als vorkommende Anionen und Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium, Kalzium als kationische Bestandteile des Firms wurden quantitativ bestimmt. Angaben über die Partikelanzahl und Masse konnten mit Hilfe des Coulter Counters getroffen werden. Die Ionen wurden hinsichtlich ihres saisonalen Auftretens sowie deren möglicher Einfluss auf die Verdichtung betrachtet.

Die hoch aufgelösten Tiefenprofile der Porosität/Dichte sowie die Interceptlängen des Porenraums und der Eisphase wurden am gleichen Firnstück mit Hilfe der zerstörungsfreien Eiskern-CT bestimmt. Mit Hilfe von LASM wurde zudem ein Profil der Korngröße über die gleiche Tiefe ermittelt.

### 5.1. Saisonalität der Spurenstoffkonzentrationen

Wie aus Kapitel 2.2.5.2 (S. 18) hervorgeht, ist für die Spurenstoffkonzentration in Grönland ein saisonales Signal zu erwarten.

Abbildung 21 gibt einen Überblick über die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Ionen.

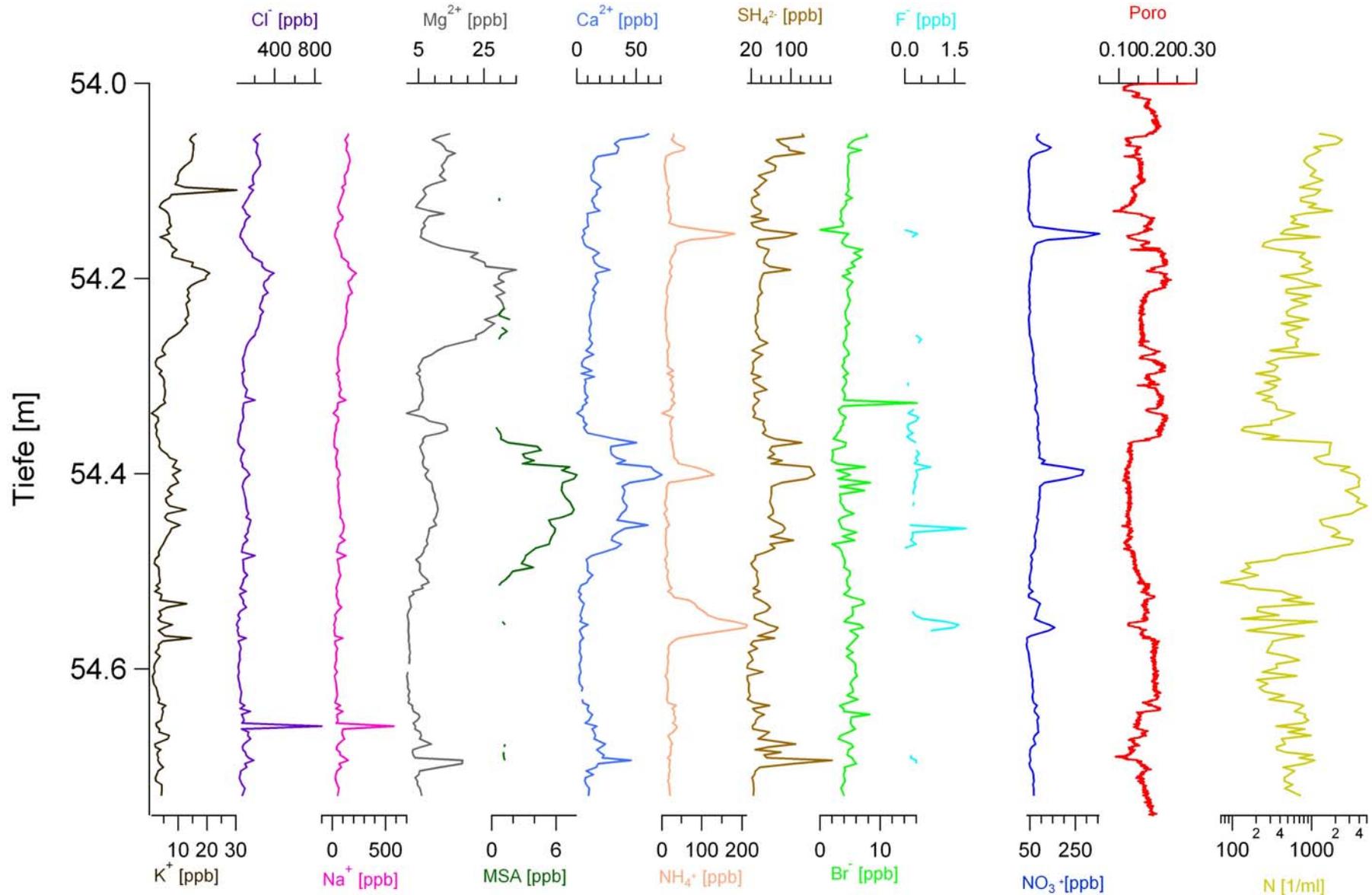


Abbildung 21 Darstellung der Konzentrationsprofile aller gemessenen Spurenstoffkonzentrationen sowie der Porosität des B22 Bag 55

Die Abbildung zeigt, dass die Verläufe der Spurenstoffkonzentrationen nicht phasengleich verlaufen und, dass sich wider Erwarten nicht in allen Komponenten ein deutliches saisonales Signal abzeichnet.

Für Grönland ist ein, wie in Kapitel 2.2.5.2 beschrieben, saisonales Signal zu erwarten. Die Abbildung 22, die von Anders Svensson (Nils-Bohr-Institut, Universität Kopenhagen) aus den Konzentrationsdaten des NGRIP-Eiskernes erstellt wurde, zeigt den typischen für Grönland zu erwartenden saisonalen Verlauf.

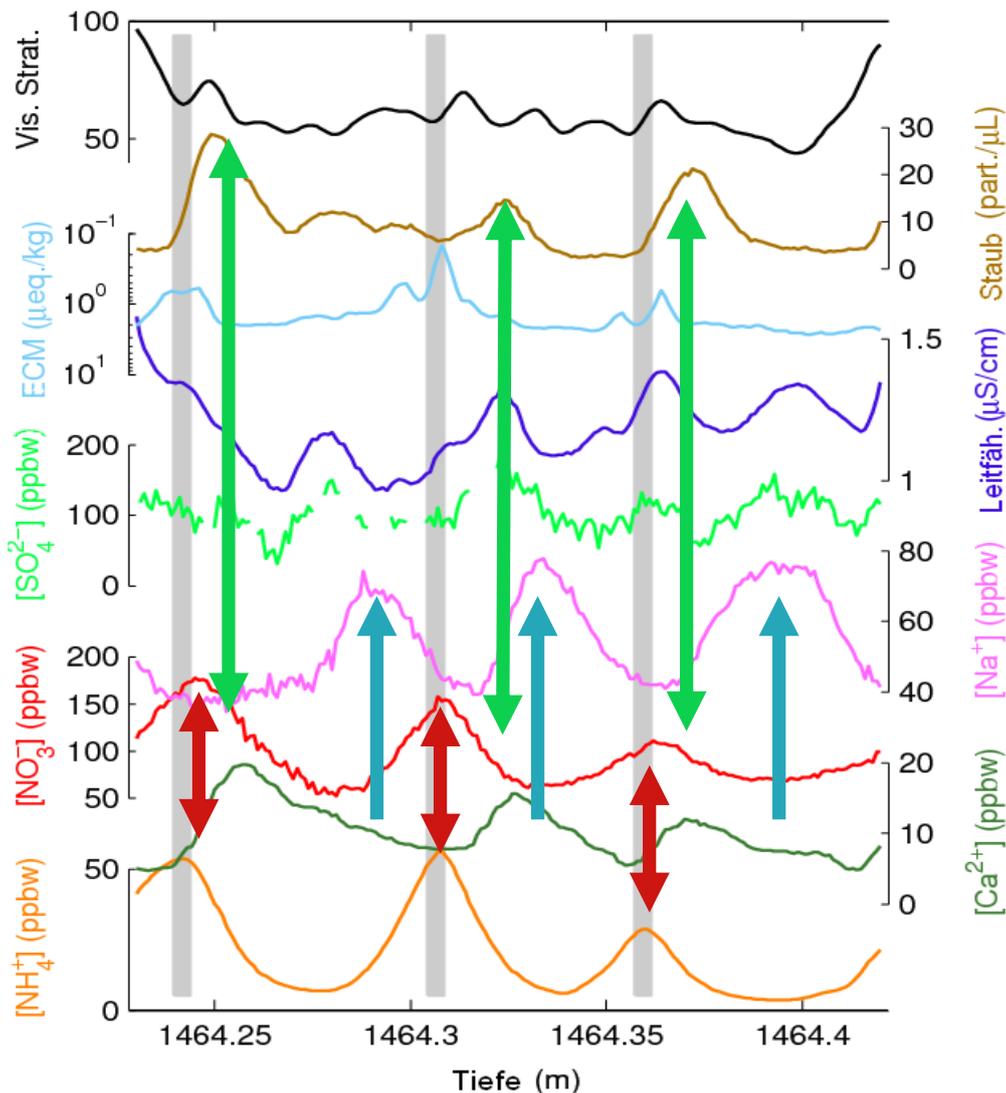


Abbildung 22 Saisonale Abfolge der Spurenstoffe in Grönland an Hand von Daten des NGRIP-Eiskerns. Die Pfeile zeigen die unterschiedlichen Jahreszeiten an. Grün: Frühling, blau: Winter, rot: Sommer (Anders Svensson, unveröffentlicht)

Die Konzentration für Natrium ist im Winter erhöht, dies ist in der Abbildung durch den blauen Pfeil angedeutet. Hingegen zeigen Kalzium, das in Grönland größten Teils kontinentalen Ursprungs ist, und die Anzahl der Staubpartikel im Frühjahr die höchsten Werte. Der Frühling wird in diesem Beispiel durch den grünen Pfeil markiert. Die höchsten Konzentrationen für Ammonium und Nitrat findet man in den Sommermonaten.

An Hand dieser saisonalen Signale ist eine Abschätzung zur Datierung möglich. Dabei ist besonders die erhöhte Partikelanzahl im Frühjahr ein verlässliches Signal. Im B22 ist dies jedoch nicht ohne Weiteres möglich. Wie schon in Abbildung 21 zu sehen ist, zeigen die Konzentrationen des B22 Bag 55 kein solch typisches saisonales Signal.

Dass dies allerdings kein Messfehler sondern ein reales Signal ist, zeigen auch die Sauerstoffisotopendaten. Die Abbildung 22 zeigt die Profile der Staubkonzentration und der Sauerstoffisotope für den B22\_55.

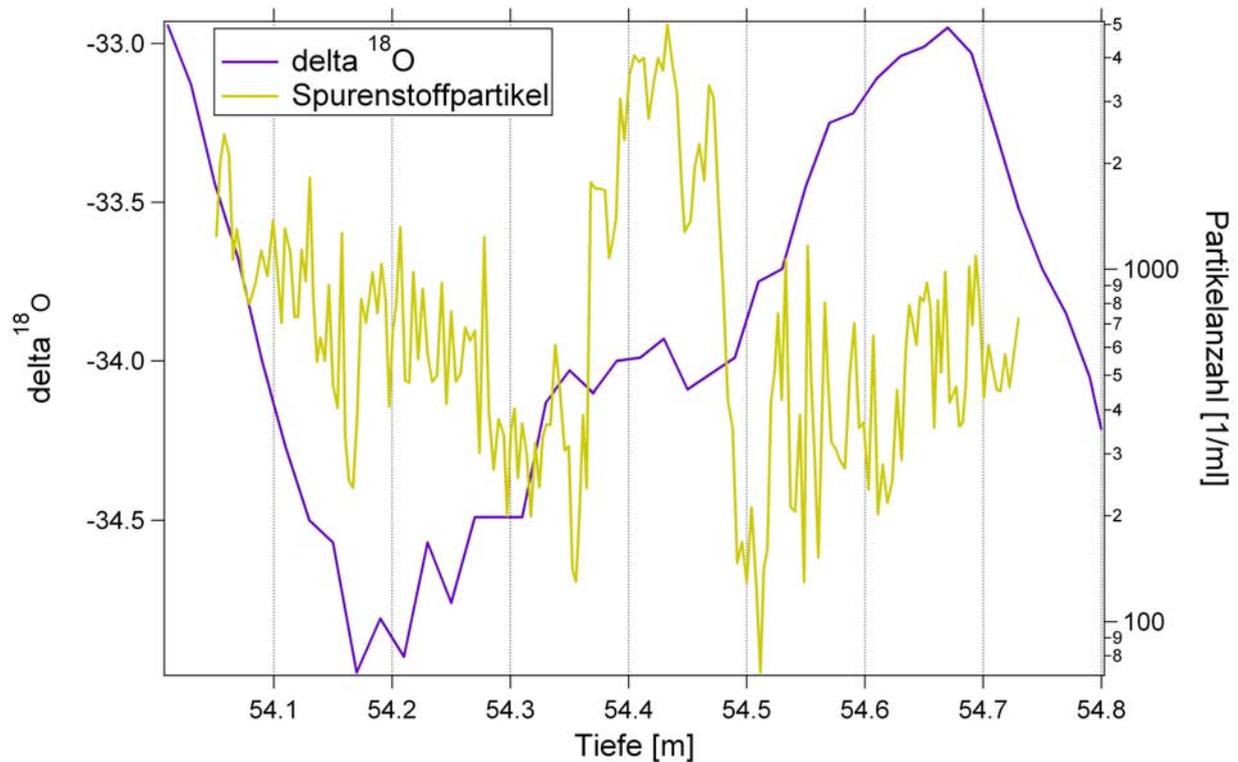


Abbildung 23 Staubkonzentrationsprofil des B22\_55 (gelb) und das Profil des Sauerstoffisotopensignals (lila)

$\delta^{18}\text{O}$  kann als Temperaturproxy verwendet werden. Besonders niedrige  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte treten im Winter auf, hingegen höhere Werte im Sommer, da die kalte Luft nicht soviel Feuchtigkeit speichern kann und das schwerere  $^{18}\text{O}$  gegenüber dem leichteren  $^{16}\text{O}$  schneller ausregnet. Es fällt auf, dass Partikelanzahl und  $\delta^{18}\text{O}$  nicht in Phase verlaufen, wie bei einem deutlich saisonalen Verhalten der Partikelanzahl zu erwarten wäre.

Vermutlich ist das saisonale Signal in diesem Tiefenabschnitt von Oberflächenprozessen wie Wind überprägt worden.

Im Profil der Partikelanzahl lässt sich kein eindeutiges Frühjahrsmaximum erkennen. Allerdings kann mit Hilfe des sonst, wegen der geringen Akkumulation in Nordgrönland, nicht deutlich saisonalen Signals der Stickstoffverbindungen am B22 auf die Saisonalität geschlossen werden (Abbildung 24).

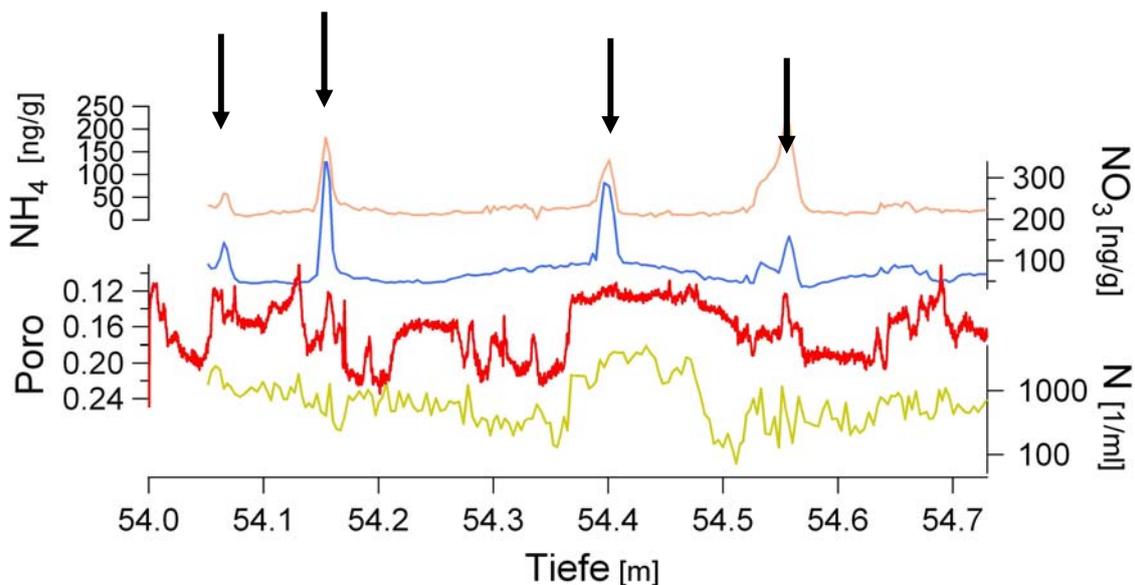


Abbildung 24 Konzentrationsprofil von Stickstoffverbindungen, Staub und Porosität des B22\_55. Die Pfeile deuten das Sommersignal an

Im Kernstück enthalten ist eine Schneeakkumulation über rund 4 Jahre (Kapitel 3). Doch es ist nur eine überdurchschnittlich hohe Partikelanzahl bei einer Tiefe von 54,37 bis 54,47 m zu erkennen. Diese 10 cm entsprechen etwa einer Akkumulation über ein halbes Jahr, daher ist auch dieses Maximum nicht typisch für das Signal des Frühlings. Eine mögliche Begründung für das Ausbleiben des Frühjahrssignals wäre, dass in diesem Zeitraum die Akkumulation sehr gering war oder aber der Schnee, welcher die Aerosolpartikel akkumuliert, an der Oberfläche verweht wurde. Für die Staubkonzentration kann allerdings ausgesagt werden, dass die Konzentrationen des B22\_55 weder unnormal gering, noch das Maximum bei ca. 54,5m über den für Frühjahr zu erwartenden Konzentrationen liegt (vgl. z. B. Abbildung 22).

Die Pfeile in der Abbildung 24 zeigen den Sommer an. Die Stickstoffverbindungen haben im Sommer die höchsten Konzentrationen und zeigen im B22 ein saisonales Signal. In den Sommerlagen treten teilweise auch hohe Staubkonzentrationen auf. Aber das Staubsignal alleine kann nicht zur Interpretation über Saisonalität oder zur Datierung genügen.

Das saisonale Signal ist auch in der Dichte zu finden. Die sommerlichen Lagen zeigen eine geringe Porosität.

Die lang andauernde, geringe Porosität bei einer Tiefe von etwa 40 bis 50 cm des B22\_55 deutet auf ein längeres Ereignis hoher Temperatur hin. Auch zeigen Sulfat und MSA in dieser Lage hohe Konzentrationen (Abbildung 29). Eine andere mögliche Erklärung wäre der Einfluss spezifischer Spurenstoffkonzentrationen auf die Dichte für diesen Abschnitt.

Auf den Einfluss der Spurenstoffkonzentration auf die Dichte des Firns wird in Kapitel 5.2.2 näher eingegangen.

## 5.2. Einfluss auf die Dichte des Firn

Ein Ziel der Masterarbeit ist es zu prüfen, welche weitere Größe, neben Temperatur und Akkumulationsrate, einen Einfluss auf die Verdichtung des Firns hat.

Hierbei wurden Parameter der Mikrostruktur sowie der chemischen Zusammensetzung betrachtet.

Aus bekannter Porosität kann die Anzahl der Blasen berechnet werden, wenn die Blasengröße bekannt ist, beziehungsweise kann man die mittlere Größe der Blasen bestimmen, wenn man die Blasenanzahl kennt.

Geht man nun davon aus, dass niedrigere Porosität mit kleinerer Porengröße einhergeht und kleinere Blasen produziert, so kann auch der Umkehrschluss gemacht werden. Hat man aus dem Eis unterhalb des Firn-Eis-Überganges die Variabilität der Blasen (Größe und Anzahl), so könnte man auf die Variabilität der Porosität zurück schließen. Wenn man zudem die Abhängigkeit der Verdichtung von der Spurenstoffkonzentration, der Temperatur und der Verdichtungsrate kennt, so ließe sich ein Modell entwickeln, mit dem man die Verdichtung für glaziale Klimabedingungen simulieren kann. Dies ist erforderlich, um eine Antwort geben zu können, was sich in der Vergangenheit zuerst verändert hat, die Temperatur oder die Treibhausgaskonzentration.

### 5.2.1. Einfluss der strukturellen Parameter

Die Mikrostruktur hat Einfluss auf das Verdichtungsverhalten des Firns. So verdichten beispielsweise große Körner schneller gegenüber kleineren (Freitag et al. 2004).

Um Aussagen über die Mikrostruktur des Firns treffen zu können, wurden hier die Korn- und Blasengröße und die Interceptlänge der Poren und des Eises betrachtet. Die Interceptgrößen wurden mit Hilfe des CT ermittelt und die Information zur Blasengröße und dem Kornradius mittels der Bildanalyse von Dünnschnittaufnahmen (LASM).

In der folgenden Abbildung (Abbildung 25) sind die durchschnittliche Größe der Blasenradien pro Messintervall und die Porosität dargestellt.

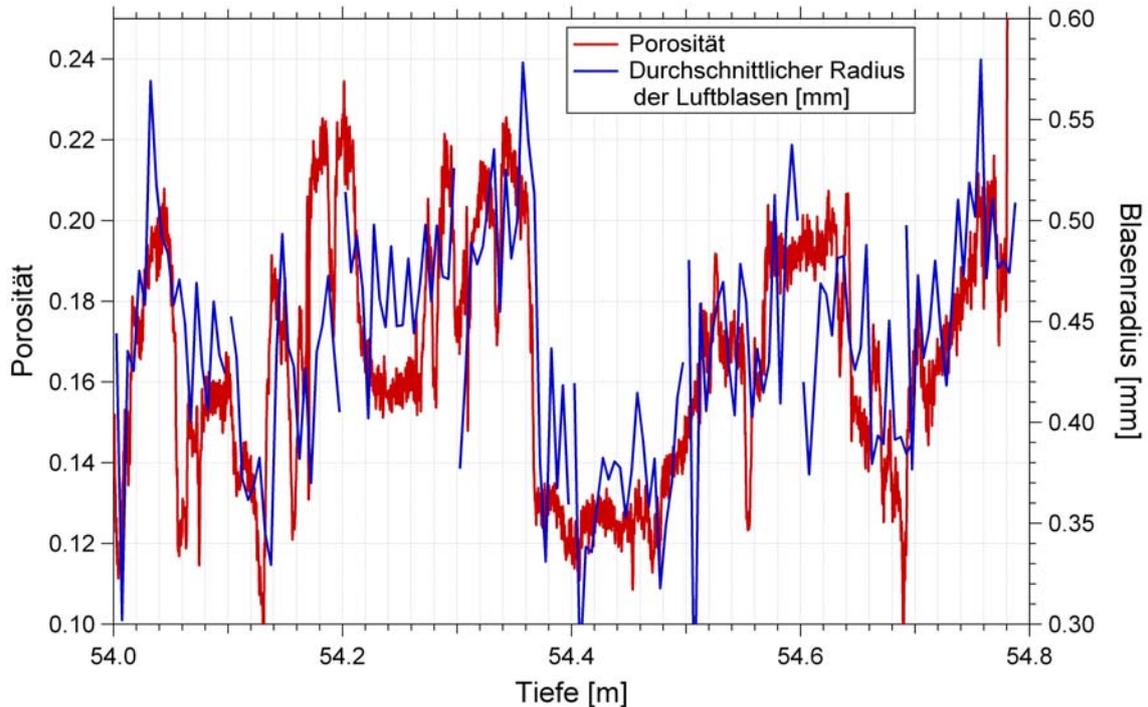


Abbildung 25 Profil der Blasenradien und der Porosität des B22\_55

Die Größe der Blasen zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf wie die Porosität. Dies deutet eine Korrelation der beiden Größen an. Größere Blasen korrelieren mit höherer Porosität und entsprechend kleinere mit niedriger Porosität. Dies ist am besten in den Bereichen schneller Übergänge von hoher zu niedriger Porosität oder umgekehrter zu erkennen.

Für die Bestimmung des Alters, der im Eis eingeschlossenen Luft, ist es wichtig zu wissen, ab wann der Austausch zur Atmosphäre unterbrochen ist. Der Firn-Eis-Übergang, an welchem dieser Abschluss des Austausches festgelegt ist, ist in seiner Tiefe variabel, und nicht auf einen Punkt bestimmter Tiefe festzulegen. Vielmehr handelt es sich hierbei um einen Prozess. Im B22\_55 sind nur wenige dünne Schichten, die gerade die nötige Dichte erreichen, um isolierte Blasen zu bilden. Auf die aber wiederum Bereiche folgen, in denen die Dichte für einen vollständigen Abschluss zur Atmosphäre noch nicht ausreicht. Doch genügt eine einzige, hinreichend dicke, abschließende Schicht aus, um den Luftaustausch zu unterbinden.

Für den hier betrachteten Firn (B22\_55), oberhalb des Firn-Eis-Übergangs, ist eine Tendenz zu erkennen, dass die Poren in Lagen geringerer Porosität kleinere Porendurchmesser aufweisen. Man kann erwarten, dass bei gleichförmiger Verdichtung ohne Kompaktion, diese kleineren Poren zuerst zu isolierten Luftblasen abgeschnürt werden.

Neben der Blasengröße lässt sich auch die Größe der Eiskörner ermitteln. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 dargestellt.

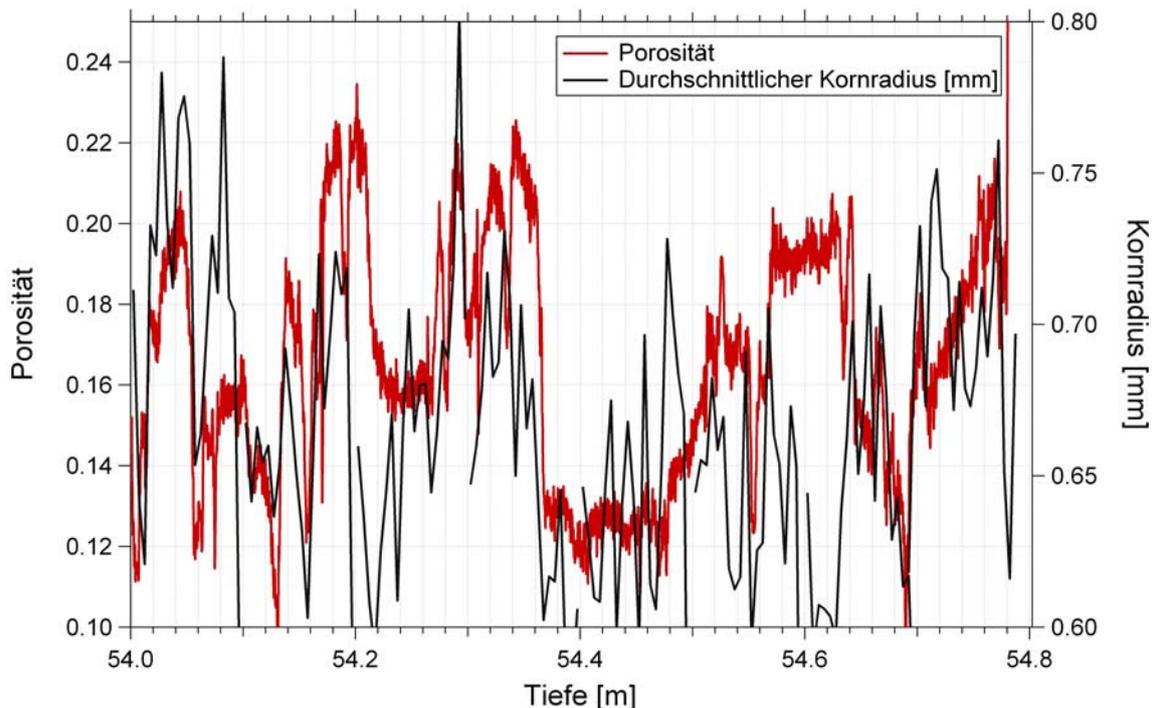


Abbildung 26 Profil der Porosität des B22\_55 und der mittels LASM ermittelte Korngrößendurchmesser

Auch zwischen der Korngröße und der Porosität ist stellenweise eine positive Korrelation gegeben. Doch scheinen Porosität und die Größe der Körner nicht im gleichen signifikanten Zusammenhang zu stehen, wie die Größe der Blasen und die Porosität.

Weil die mittlere Eiskorngröße ( $\sim 0,66$  mm) etwa 50% über der mittleren Porengröße ( $\sim 0,43$  mm) liegt, kann man schlussfolgern, dass das Mittelungsintervall für die Korngröße zu klein gewählt wurde und damit der Korngrößendatensatz deutlich schlechtere Korrelationen als der Blasendatensatz zeigt.

Große Porosität korreliert hier weniger gut mit großer Korngröße, weil große Porosität auch große Poren bedeutet und damit nach der Gow'schen Regel („eine Blase pro Korn“) auch große Körner. Das bedeutet, dass hier mit hoher Wahrscheinlichkeit die Kornstatistik nicht mehr so gut ist, wie bei kleiner Porosität mit kleineren Blasen und somit kleineren Körnern.

Um zu prüfen, ob die Korrelation zwischen Korngröße und Porosität statistisch zufällig ist, sind weitere Messungen mit breiteren Oberflächen sowie besser gewählten Intervallen notwendig.

Tiefengenaue Ergebnisse über den Anteil der Körner gegenüber dem luftgefüllten Raum, liefern die Messungen des CT.

Die Ergebnisse der CT-Aufnahme sind in Abbildung 27 gezeigt.

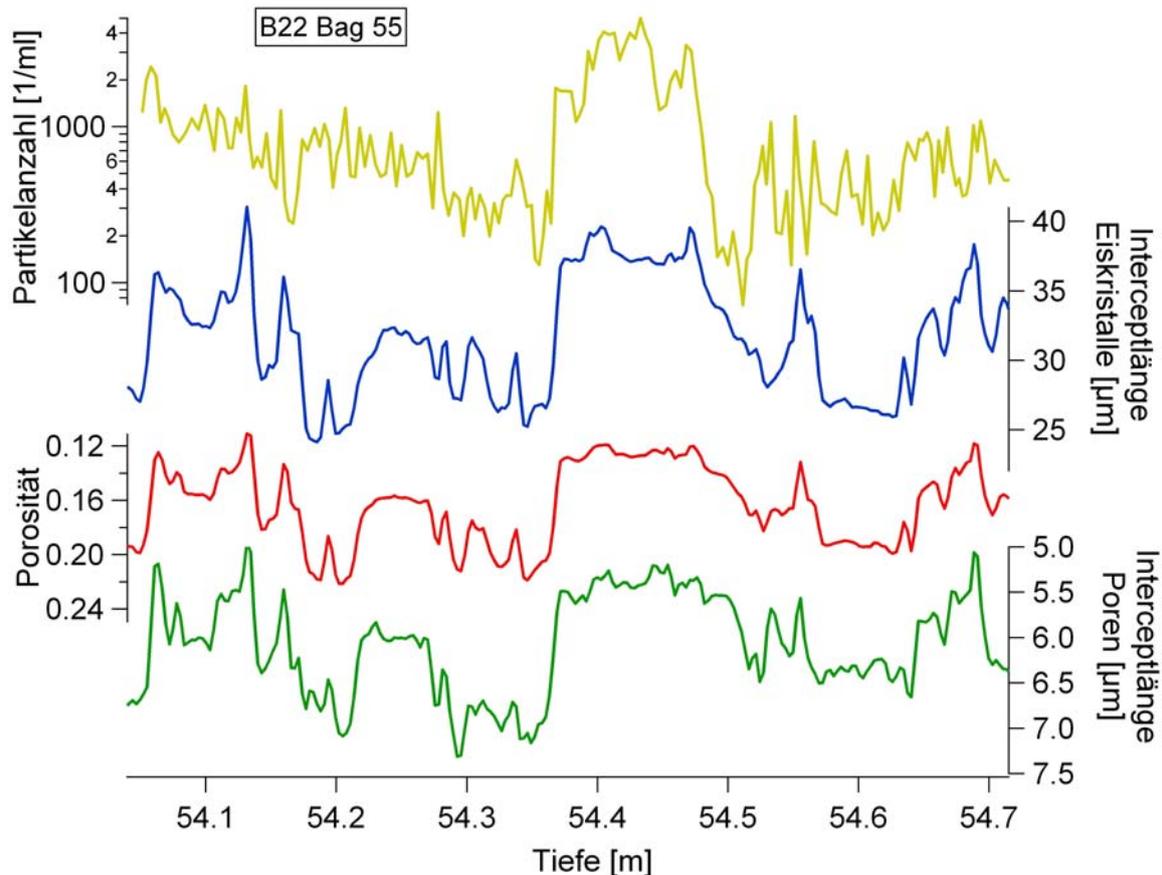


Abbildung 27 Profil der Porosität, Partikelkonzentration und Interceptlängen von Eiskristallen und Porenräumen im B22 Bag55

Die Porosität korreliert mit der Länge des Porenraumes (Inter\_p) ( $r = 0,905$ ) sowie mit der Länge der Eiskörner (Interceptlänge, Inter\_i) ( $r = -0,201$ ). Der Zusammenhang ist hier stärker gegenüber dem zur Anzahl oder Masse der Staubpartikel ( $r = -0,555$  bzw.  $r = -0,558$ ). Dies war anzunehmen, denn die Länge bzw. Größe des Porenraumes bestimmt die Porosität. Durch die Minkowski-Größen wird die Mikrostruktur des Firns vollständig beschrieben.

Alle durch die CT-Aufnahme bestimmten Minkowski-Größen (z. B. Interceptlängen) zeigen hier den gleichen Phasenverlauf und können daher auch durch eine Größe, beispielsweise die Porosität, beschrieben werden. Dass die Minkowski-Größen alle in Phase verlaufen bedeutet aber auch, dass die Mikrostruktur nicht die entscheidende Größe für den Einfluss auf die Verdichtung geben kann, da die Parameter bereits mit der Porosität verlinkt sind.

Um die in der Abbildung 27 sichtbaren Zusammenhänge zu quantifizieren, wurde der Korrelationskoeffizient ermittelt. Dazu wurde eine lineare Interpolation durchgeführt, um gleiche Tiefenintervalle in allen Kurven zu erhalten. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3. Alle dargestellten Korrelationen sind signifikant auf dem 95%-Niveau.

Der Coulter Counter kann nur Partikel größer  $1 \mu\text{m}$  erfassen. Um zu ermitteln, ob eventuell die Partikel unterhalb dieser Grenze die gesuchte Einflussgröße auf die Porosität sind, wurde die Anzahl dieser Partikel durch Extrapolation auf kleinere Größenbereiche abgeschätzt. Es

wird von einer logarithmischen Normalverteilung der Partikel ausgegangen (Abbildung 20). Ist die zugehörige Funktion bekannt, so können Partikelanzahlen unterhalb 1  $\mu\text{m}$  ( $N_{\text{nano}}$ ) abgeschätzt werden.

Hier wurde die Anzahl der Partikel innerhalb jedes Größenfensters bestimmt und diese addiert, bis zu einem minimalen Korndurchmesser von 0  $\mu\text{m}$ . Die Breite der Fenster war dabei jeweils so breit, wie die, die zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2  $\mu\text{m}$  gewählt wurde.

Tabelle 3 Korrelationskoeffizienten für lineare Korrelation zwischen den Parametern Porosität, Partikelanzahl, Masse und Interceptlänge sowie der berechneten Anzahl der Partikel im Nanometergrößenbereich

| r       | Porosität (Poro) | Anzahl Partikel (N) | Masse Partikel (M) | Länge Eiskristalle (Inter_i) | Länge Porenraum (Inter_p) | Anzahl Nanopartikel (N-nano) | Gesamtanzahl Partikel (N-ges) |
|---------|------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| Poro    |                  | -0,558              | -0,555             | -0,201                       | 0,905                     | -0,220                       | -0,441                        |
| N       | -0,558           |                     | 0,949              | 0,232                        | -0,547                    | 0,363                        | 0,750                         |
| M       | -0,555           | 0,949               |                    | 0,260                        | -0,516                    | 0,402                        | 0,751                         |
| Inter_i | -0,201           | 0,232               | 0,260              |                              | -0,211                    | -0,026                       | 0,099                         |
| Inter_p | 0,905            | -0,547              | -0,516             | -0,211                       |                           | -0,222                       | -0,425                        |
| N-nano  | -0,220           | 0,363               | 0,402              | -0,026                       | -0,222                    |                              | 0,886                         |
| N-ges   | -0,441           | 0,750               | 0,751              | 0,099                        | -0,425                    | 0,886                        |                               |

Wie zu erwarten war, ist die Korrelation zwischen der Partikelanzahl (N) und der Partikelmasse (M) am größten. Die Masse wird aus der gemessenen Anzahl berechnet. Auch zwischen der Größe der Porenräume und der Porosität ist der Zusammenhang besonders deutlich.

Gesucht wird eine Größe, die eine starke Korrelation mit der Porosität aufweist. Die Anzahl der Nanopartikel ( $N_{\text{nano}}$ ) scheint hier wenig Einfluss zu haben. Und auch die Summe der gemessenen und berechneten Partikel ( $N_{\text{ges}}$ ) hat eine leicht geringere Korrelationsstärke zur Porosität, als die der gemessenen Partikelanzahl. Ein Grund für die Verschlechterung der Korrelationsstärke durch die Einbeziehung der Nanopartikelanzahl könnte die Ungenauigkeit der Abschätzung der Anzahl dieser kleinen Partikel sein. Andererseits kann bei einem Korrelationskoeffizienten von -0,22 auch davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der Nanopartikel im Falle des B22 nicht die gesuchte Größe darstellt.

Der Zusammenhang zwischen Porosität und M beziehungsweise N ist mit  $r = -0,558$  als moderat einzustufen.

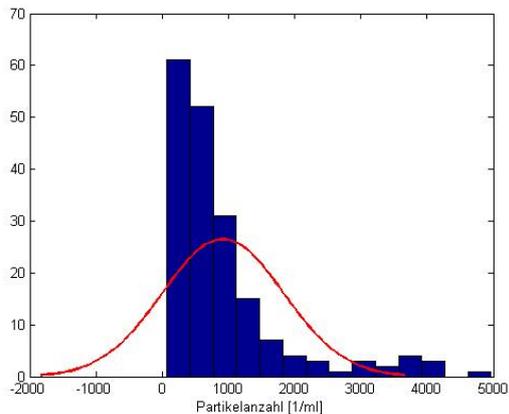
### 5.2.2. Einfluss der Spurenstoffkonzentration

Neben der Mikrostruktur hat der Vermutung nach auch die Spurenstoffkonzentration einen Einfluss auf die Dichte des Firns. Um dies zu prüfen, wurde die Korrelation zwischen den Spurenstoffkonzentrationen und der Porosität bestimmt.

Die Anzahl der Partikel ist logarithmisch normalverteilt. Dies wird auch in der Abbildung 28 deutlich.

Da bei der Berechnung des Korrelationskoeffizienten von normalverteilten Werten ausgegangen wird, wurde die Korrelation des Logarithmus der Partikelanzahl berechnet. Selbiges wurde für alle weiteren Spurenstoffkonzentrationen und die Porosität angewendet.

a)



b)

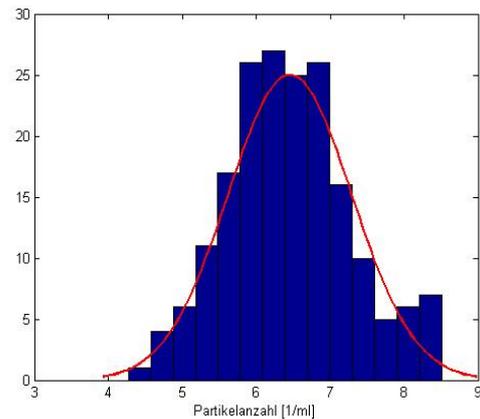


Abbildung 28 Histogramm der Partikelanzahl des B22\_55 im Vergleich zur Normalverteilung. Die Abbildung a) zeigt die einfache Partikelanzahl b) die logarithmierte Partikelanzahl

Berechnet man den Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) (siehe Tabelle 4) für die einzelnen Ionenpaarungen, so zeigt sich auch hier, dass die Ionen aus gleicher Quelle die stärksten Zusammenhänge aufweisen. Der stärkste lineare Zusammenhang besteht in diesem Beispiel zwischen Chlorid und Natrium ( $r = 0,945$ ). Diese beiden stellen auch den mengenmäßig größten Anteil der Salze im Meer dar. Dabei macht Natrium etwa 30% und Chlorid etwa 55% des Gehaltes aus.

Die Stärke der einzelnen Korrelationen ist in Tabelle 4 gezeigt. Dunklere Felder stellen höhere Korrelationen dar.

Tabelle 4 Pearson-Korrelationskoeffizienten der logarithmierten Spurenstoffkonzentrationen und der logarithmierten Partikelanzahl sowie Porosität des B22\_55

| r  | Schwefelverbindungen          |  | Stickstoffverbindungen       |                              | Meersalzionen  |                 |                 |                 |                |                  |                  | Poros  | Partikel |
|--|-------------------------------|--|------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|--------|----------|
|  | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | F <sup>-</sup> | Br <sup>-</sup> | Na <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> |        |          |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                |                               | 0,327  | 0,276                        | 0,511                        | -0,184         | -0,038          | 0,224           | 0,242           | 0,422          | 0,705            | 0,378            | -0,455 | 0,548    |
| CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0,327                         |  | -0,168                       | 0,235                        | -0,146         | -0,195          | 0,030           | 0,018           | 0,080          | 0,547            | 0,060            | -0,505 | 0,558    |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                 | 0,276                         | -0,168                                       |                              | 0,611                        | 0,035          | 0,082           | -0,267          | -0,307          | 0,070          | -0,054           | -0,276           | -0,026 | -0,102   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                 | 0,511                         | 0,235  | 0,611                        |                              | -0,243         | -0,148          | -0,289          | -0,231          | 0,015          | 0,275            | -0,112           | -0,272 | 0,281    |
| F <sup>-</sup>                               | -0,184                        | -0,146                                       | 0,035                        | -0,243                       |                | 0,203           | 0,174           | 0,136           | 0,128          | -0,116           | -0,061           | 0,040  | -0,055   |
| Br <sup>-</sup>                              | -0,038                        | -0,195                                       | 0,082                        | -0,148                       | 0,203          |                 | 0,130           | 0,073           | 0,068          | -0,126           | -0,089           | 0,129  | -0,063   |
| Na <sup>+</sup>                              | 0,224                         | 0,030  | -0,267                       | -0,289                       | 0,174          | 0,130           |                 | 0,945           | 0,665          | 0,427            | 0,666            | -0,052 | 0,243    |
| Cl <sup>-</sup>                              | 0,242                         | 0,018  | -0,307                       | -0,231                       | 0,136          | 0,073           | 0,945           |                 | 0,687          | 0,432            | 0,750            | -0,041 | 0,276    |
| K <sup>+</sup>                               | 0,422                         | 0,080  | 0,070                        | 0,015                        | 0,128          | 0,068           | 0,665           | 0,687           |                | 0,522            | 0,673            | -0,153 | 0,460    |
| Ca <sup>2+</sup>                             | 0,705                         | 0,547  | -0,054                       | 0,275                        | -0,116         | -0,126          | 0,427           | 0,432           | 0,522          |                  | 0,546            | -0,590 | 0,699    |
| Mg <sup>2+</sup>                             | 0,378                         | 0,060  | -0,276                       | -0,112                       | -0,061         | -0,089          | 0,666           | 0,750           | 0,673          | 0,546            |                  | -0,029 | 0,282    |
| Poros  | -0,455                        | -0,505                                       | -0,026                       | -0,272                       | 0,040          | 0,129           | -0,052          | -0,041          | -0,153         | -0,590           | -0,029           |        | -0,581   |
| Partikel                                     | 0,548                         | 0,558  | -0,102                       | 0,281                        | -0,055         | -0,063          | 0,243           | 0,276           | 0,460          | 0,699            | 0,282            | -0,581 |          |

Für diese Arbeit am interessantesten ist der Zusammenhang zur Porosität. Zu dieser zeigen, von den gemessenen Ionen, die Schwefelverbindungen sowie Kalzium und Partikelanzahl den stärksten Zusammenhang.

MSA zeigt einen deutlichen linearen Zusammenhang zur Porosität ( $r = -0,505$ ). Allerdings ist eine Aussage über die MSA-Korrelation spekulativ, denn nicht in allen Proben konnte MSA bestimmt werden. Der Einstichproben t-Test zeigte, dass zu 95% die Werte der Grundgesamtheit nicht ihrem Erwartungswert entsprechen, also die Korrelation von MSA nicht signifikant ist.

Auch für Sulfat, als weitere schwefelhaltige Komponente, wurde eine starke Korrelation ( $r = -0,455$ ) zur Porosität berechnet.

Sulfat tritt verstärkt in Vulkanhorizonten auf. Da sich aber in der Vergangenheit kein Zusammenhang zwischen Dichte und der Lage von Vulkanhorizonten gezeigt hat (pers. Mitteilung S. Kipfstuhl), ist ein Einfluss durch Sulfat unwahrscheinlich.

Die Abbildung 29 zeigt die Konzentrationsprofile für die beiden schwefelhaltigen Ionen, MSA und Sulfat, sowie die Porosität und die Anzahl der Staubpartikel.

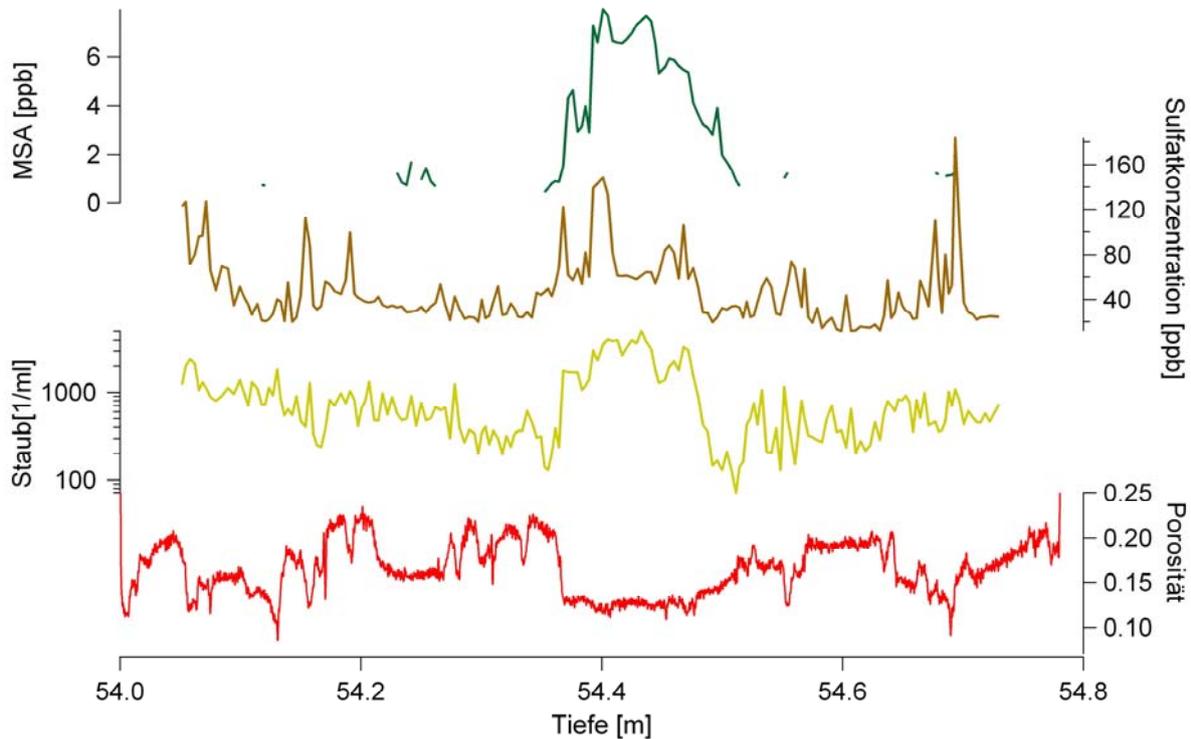


Abbildung 29 Konzentrationsprofil der schwefelhaltigen Ionen, Staubpartikelanzahl und der Porosität des B22 Bag 55

Wie im vorherigen Kapitel deutlich wurde, bleibt auch für die schwefelhaltigen Ionen das für Grönland zu erwartende saisonale Signal aus. Jedoch ist der Bereich hoher Partikelzahlen (zwischen 54,35 und 54,5 m) auch durch erhöhte MSA- und Sulfat-Konzentrationen gekennzeichnet. Dies deutet auf ein längeres, wärmeres Ereignis hin, denn die schwefelhaltigen Ionen sind Anzeiger für wärmere Temperaturen. Dies könnte auch die größere Dichte des Firns in diesem Zeitfenster bedingen. Allerdings ist in den Sauerstoffisotopenwerten in diesem Tiefenbereich kein solches Ereignis zu erkennen (Abbildung 23).

Mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r = -0,59$  hat die Kalziumkonzentration die höchste Korrelation zur Porosität. Dies war nach den Studien von Hörhold (2010) erwartet worden. Der Zusammenhang der beiden Größen wird auch aus dem Scatterplot in Abbildung 30 deutlich.

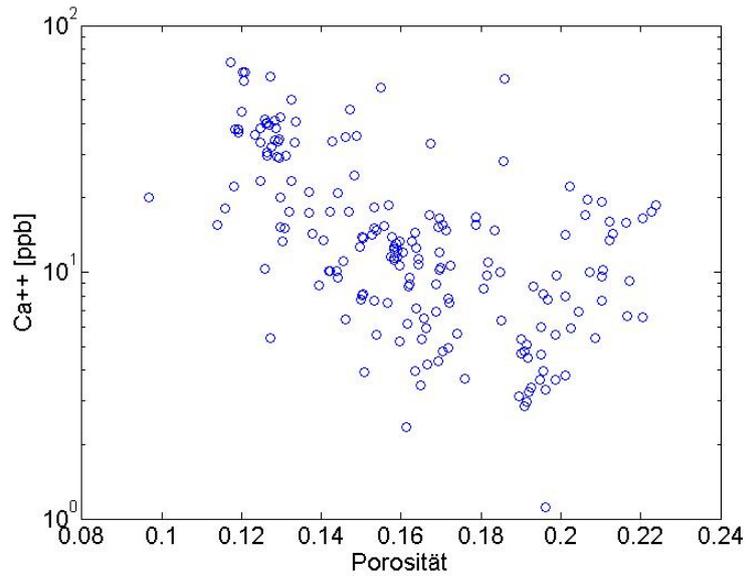


Abbildung 30 Scatterplot der Kalziumkonzentration und der Porosität

Der Scatterplot zeigt die negative Korrelation zwischen der Kalziumkonzentration und der Porosität des Firms. Niedrigere Porositäten treten durch eine erhöhte Kalziumkonzentration auf.

Die Abbildung 31 zeigt einen Ausschnitt des Profils der Kalziumkonzentration und der Porosität.

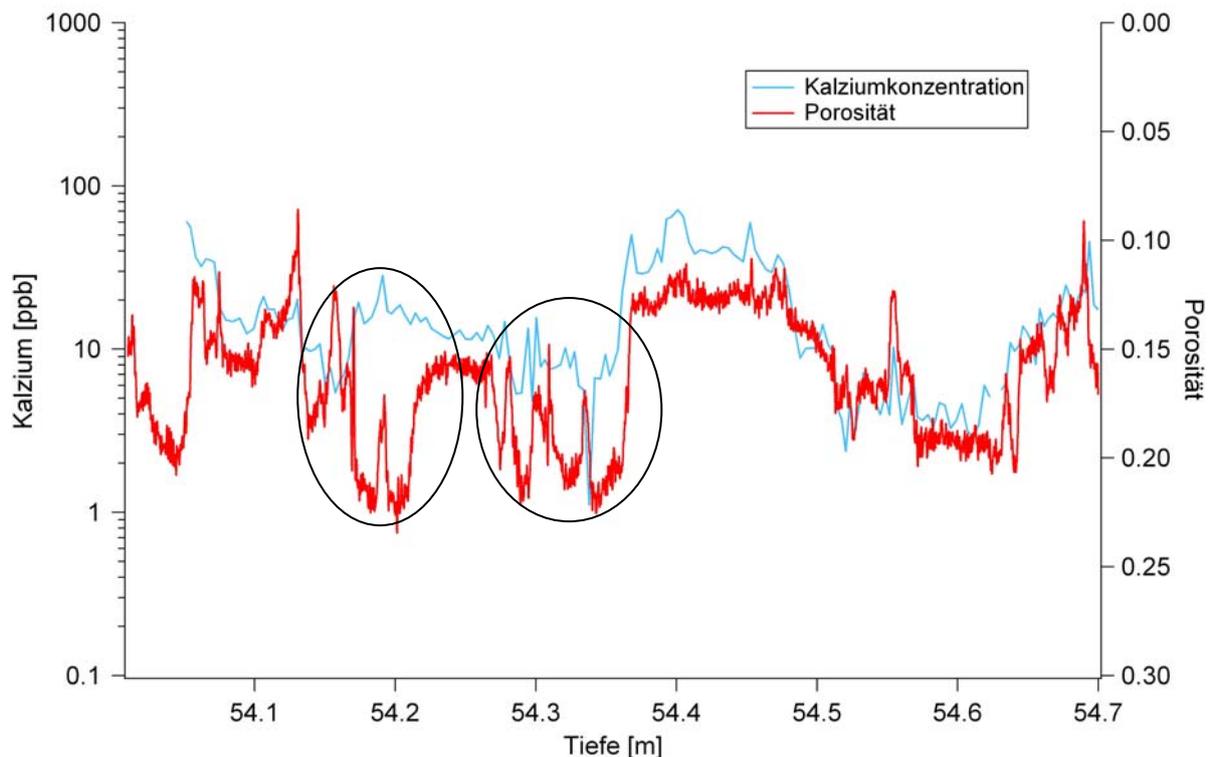


Abbildung 31 Kalziumkonzentrationsprofil und Porosität des B22\_55. Markiert sind Bereiche gegenläufiger Signale

Abbildung 31 zeigt die starke Korrelation zwischen Kalziumkonzentration und der Porosität. Bereiche mit hoher Kalziumkonzentration weisen eine hohe Dichte beziehungsweise geringe Porosität auf. Nur in wenigen Bereichen laufen Kalziumkonzentration und Porosität gegenläufig. Zwei dieser Bereiche sind in Abbildung 31 beispielhaft markiert.

Die Temperaturen in Grönland liegen, besonderes in den Sommermonaten, oft über dem Gefrierpunkt. Dies bedingt eine spurenstoffunabhängige Verdichtung. Windkrusten können ein weiterer Grund für die Verdichtung des Firns, unabhängig von Kalzium, sein. Auch ist durch die deutlich höhere Akkumulation in Grönland gegenüber der Antarktis das Alter des Kerns B22 aus der Tiefe des Firn-Eis-Überganges nicht so hoch. Je länger aber Kalzium verweilt, desto stärker ist dessen Einfluss auf die Porosität (Abbildung 35, Seite 57). Daher ist der Einfluss des Kalziums auf die Dichte des Firns in der Antarktis vermutlich höher gegenüber dem in Grönland.

In einer Tiefe von etwa 20 cm fällt ein Bereich auf, in dem Kalziumgehalt und Porosität deutlich voneinander abweichen. Hohe Porosität geht hier einher mit hohem Kalziumgehalt. Dieses untypische Verhalten lässt sich vermutlich mit dem Alter des Eises begründen. Das Eis in diesem Tiefenbereich ist keine 300 Jahre alt, weswegen die Wirkungsdauer des Kalzium-Einflusses zu gering erscheint.

Die Abbildung 32 zeigt das Tiefenprofil der Konzentration von Kalzium und Staub, als mögliche Dichte beeinflussende Größen, und die Porosität.

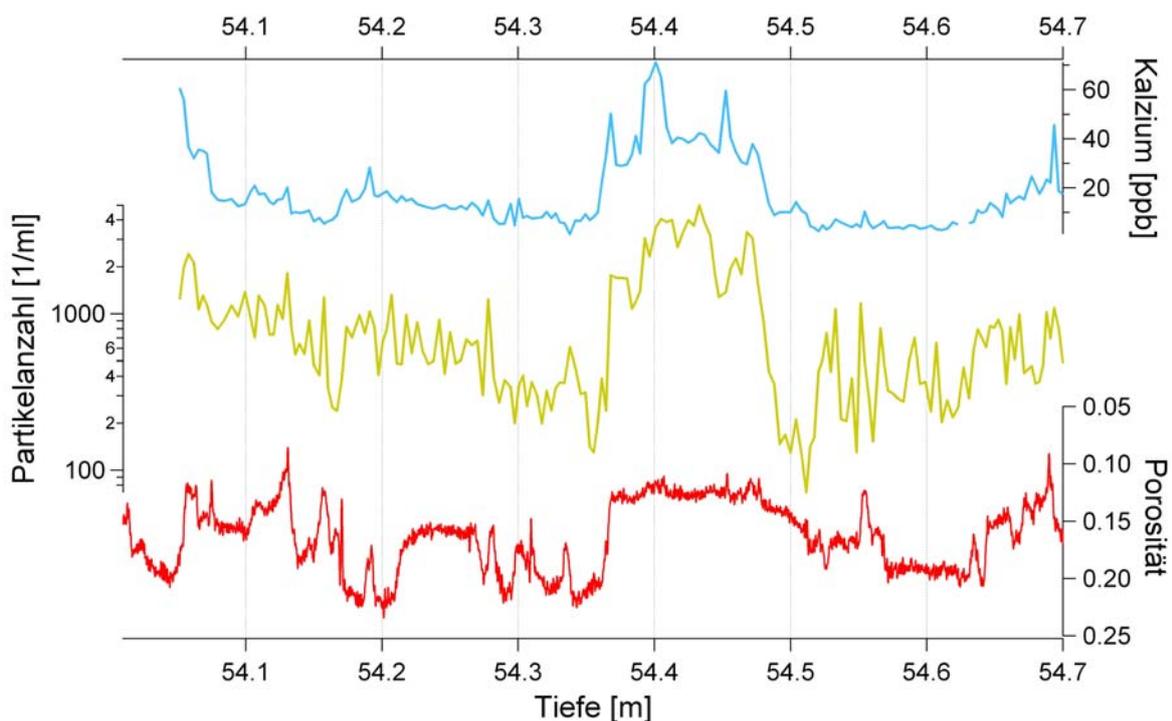


Abbildung 32 Tiefenprofil der Kalzium- und Staubkonzentration und Dichte des B22\_55

Der Zusammenhang zwischen Porosität und Kalziumkonzentration erscheint deutlich sichtbarer, als der zwischen Porosität und Staub. Vergleicht man jedoch die Korrelationskoeffizienten, so zeigt sich mit  $r = -0,58$  (Staub-Porosität) beziehungsweise  $r = -0,59$  (Kalzium-Porosität) ein ähnliches Bild. In der Kalziumkurve gibt es weniger, dafür prozentual größere (bis zu 200%), Abweichungen zur Dichte. Hieraus begründet sich der ähnliche Korrelationskoeffizient, doch der graphische Unterschied der Kurvenverläufe der Partikelkonzentration beziehungsweise Kalziumkonzentration zur Porosität.

Kalzium kann, wie bereits beschrieben, unterschiedliche Quellen haben. Statt der Gesamtkalziumkonzentration, könnte nur eine Quelle die Dichte beeinflussen. Es kann zwischen Meersalz und Nicht-Meersalzanteil im Kalzium unterschieden werden. Dafür wurde die empirische Gleichung (Gleichung 7) nach Röthlisberger et al. (2002) verwendet.

$$\text{nssCa} = \frac{R_t(\text{Ca} - R_m \cdot \text{Na})}{R_t + R_m} \quad R_t = 1,78 \quad R_m = 0,038 \quad \text{(Gleichung 9)}$$

Für den B22\_55 lässt sich ein vollständiges Profil berechnen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt.

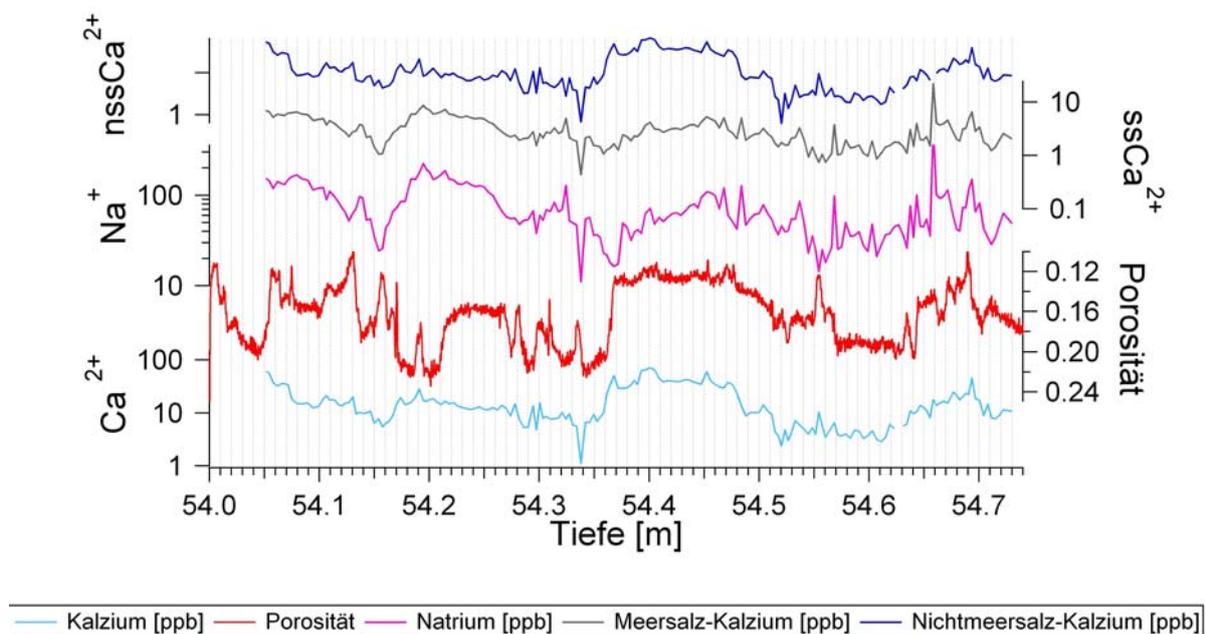


Abbildung 33 Gesamtkalziumkonzentration sowie deren Meersalz- und Nichtmeersalz-Anteil im Vergleich zur Porosität des B22

Der Anteil des Meersalz-Kalziums ist im B22 deutlich geringer (4:9) gegenüber dem Nicht-Meersalzanteil. Daher auch die hohe Ähnlichkeit des Kurvenverlaufes zwischen der Staubkonzentration und Kalziumkonzentration.

Meersalz-Kalzium hat in diesem Beispiel keine signifikante Korrelation zur Porosität des Firns ( $r = -0,073$ ). Der Meersalz-Kalziumanteil wird maßgeblich vom Natriumgehalt beeinflusst. Auch Natrium zeigt (siehe Tabelle 4) keine Korrelation zur Porosität ( $r = -0,053$ ). Allerdings erhöht sich der Zusammenhang zwischen Kalziumkonzentration und Porosität geringfügig, wenn man nur den nicht-Meersalzanteil betrachtet von  $r = -0,590$  auf  $r = -0,597$ .

Es bestätigte sich in den Messungen des B22\_55, dass Bereiche geringer Korngröße eine geringere Porosität und damit höhere Dichte aufweisen. Dies ist in Abbildung 34 gezeigt.

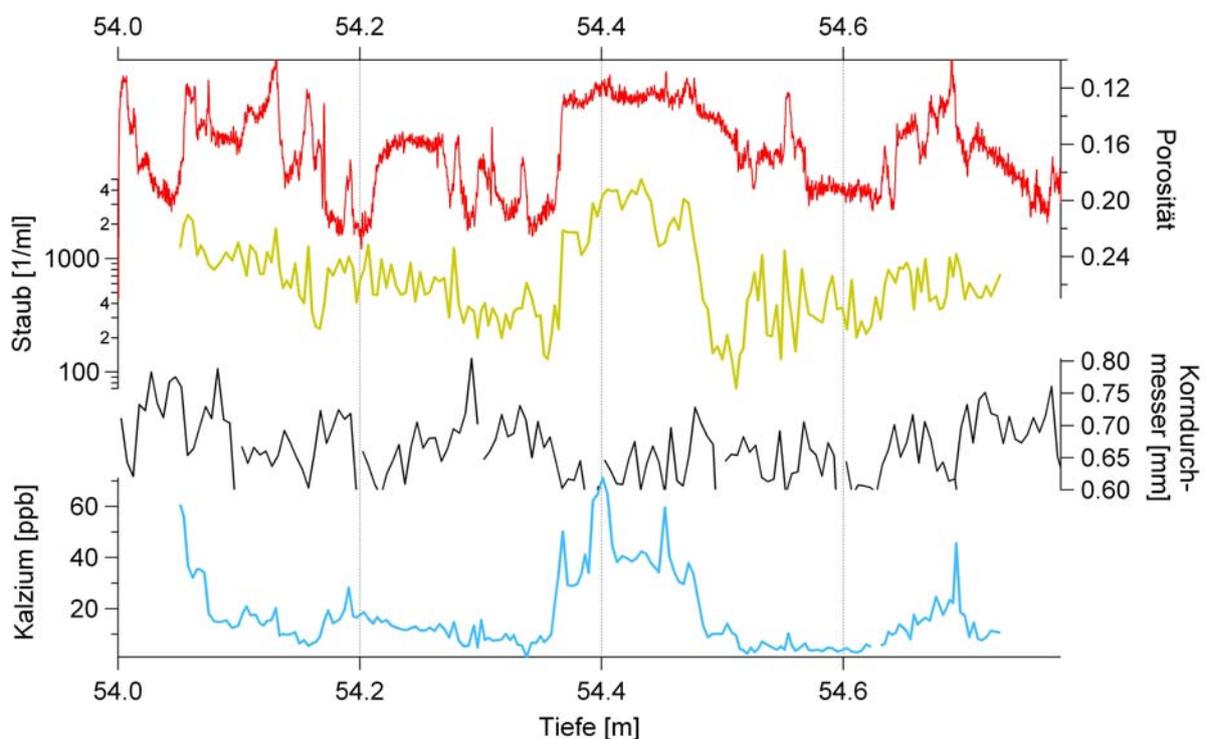


Abbildung 34 Tiefenprofil der Korngrößendurchmesser, Staub, Kalziumkonzentration und der Porosität des B22\_55

Da eine Korrelation zwischen der Spurenstoffkonzentration und der Porosität des Firns besteht, wirkt sich demnach die Konzentration der Spurenstoffe im Firn auch auf die Größe der Körner aus. Hohe Spurenstoffkonzentrationen bedingen geringere Korndurchmesser, welche ihrerseits zu geringerer Porosität des Firns führen.

Bekannt ist, dass jedoch große Eiskörner schneller verdichten als feinere. Dies spricht für den Einfluss der Spurenstoffe auf die Verdichtung.

### **5.3. Vergleiche der Ergebnisse des B22 zu B29**

Die Ergebnisse des B22 und des B29 sollten vergleichbar sein. Beide Kerne stammen aus Nordgrönland und wurden im selben Zeitraum gebohrt. Die Akkumulationsraten der beiden Kerne gleichen einander (Abbildung 9, Seite 23). Lediglich die Höhenlage unterscheidet die Kerne. Der Bohrpunkt des B22 ist in 2242 m Höhe gelegen, der des B29 auf 2874 m (Schwager 2000).

Untersuchungen entlang der rund 1000 km langen Ost-West Traverse durch Zentralgrönland, zeigten, dass die Saisonalität der Spurenstoffkonzentrationen in Grönland unabhängig von der geographischen Länge ist. Auch zwischen den Seiten östlich beziehungsweise westlich der Eisscheide zeigten sich keine signifikanten Unterschiede (Fischer und Wagenbach 1996). Diese Uniformität zeigt, dass lokale meteorologische Bedingungen nicht die Ursache des saisonalen Signals sind. Die Kerne B29 und B22 sollten demnach ein gleiches saisonales Signal für den Spurenstoffeintrag aufweisen.

Im Vorfeld dieser Arbeit konnte am B29 ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Konzentration von Kalzium und Porosität des Firns festgestellt werden (Abbildung 1, Seite 3). Für ein ähnliches Tiefenintervall wie im B22\_55 konnte am B29 ein Korrelationskoeffizient von  $r = 0,692$  zwischen der Porosität und der Kalziumkonzentration berechnet werden. Dieser deutliche Zusammenhang fand sich allerdings im benachbarten B22 im Bag 55 nicht wieder.

Die Korrelation der beiden Parameter ist auch im B22 nicht ausgeschlossen, doch die Stärke des Zusammenhangs erscheint deutlich geringer.

Die Abbildung 35 zeigt die mittleren Korrelationskoeffizienten für den Zusammenhang zwischen Kalziumkonzentration und Dichte für diskrete Tiefenintervalle.

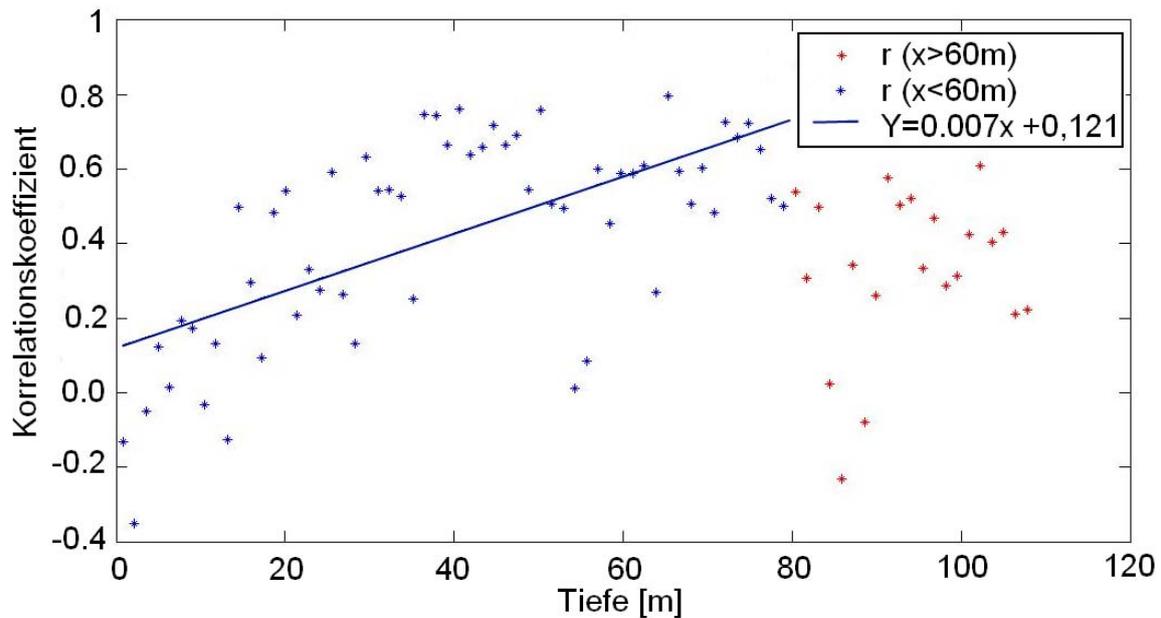


Abbildung 35 Tiefenprofil des Korrelationskoeffizienten zwischen der Dichte und der Kalziumkonzentration je für 70 cm Intervalle des B29 und deren Regressionsgerade. Blau: die für die Regressionsgerade betrachteten Werte, rot: die nicht betrachteten.

Zur Berechnung der Regressionsgerade wurden nicht alle Werte einbezogen. Die nicht betrachteten Werte sind rot in der Abbildung eingefärbt. Die hohe Variabilität der Dichte tritt nur bis zu einer gewissen Tiefe auf. Dies zeigt die Abbildung 36. Daher wurden nur Werte bis zur Tiefe von 80 cm für die Regression betrachtet.

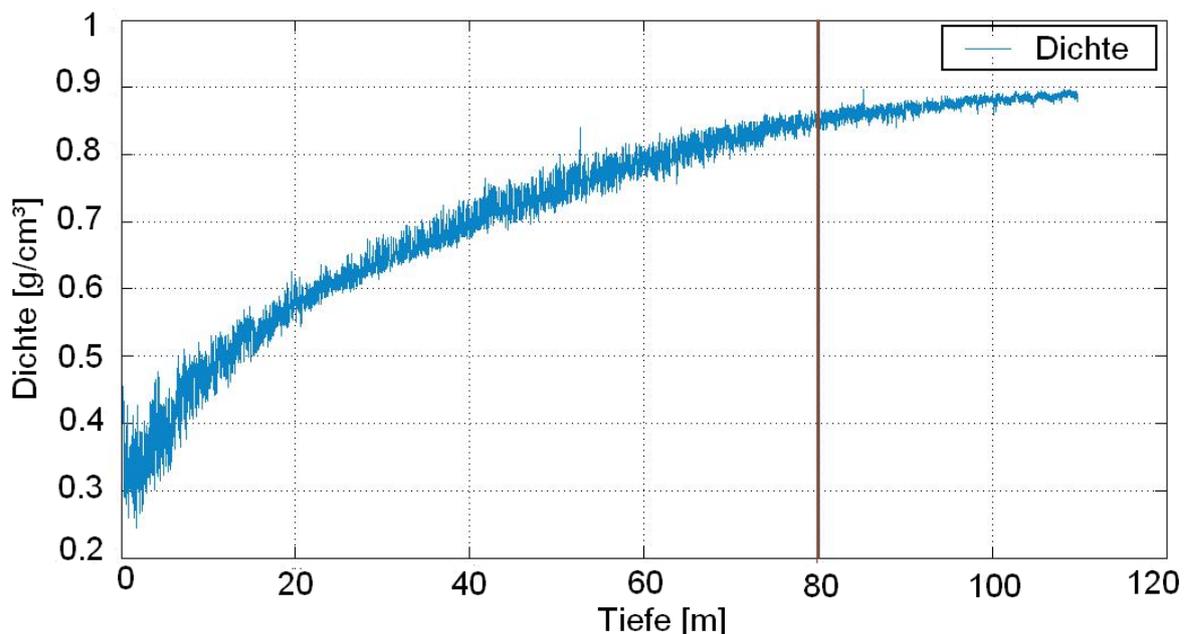


Abbildung 36 Dichtetiefenprofil des B29. Durch die vertikale braune Linie ist der Bereich abgegrenzt, an dem die Variabilität der Dichte sehr gering und auch deren Zunahme gegen Null geht.

Die errechnete Regressionsgerade ( $y = 0,007x + 0,121$ ) ist mit zunehmender Tiefe deutlich wachsend (Abbildung 35).

Mit der Tiefe, und demzufolge mit der Zeit, nimmt die Korrelation zwischen Kalzium und Dichte zu. Dies bestätigt die Annahme, dass eine gewisse Wirkungszeit von Nöten ist, bis der Einfluss der Spurenstoffe auf die Dichte des Firns wirksam wird. Demzufolge sind für antarktische Kerne höhere Korrelationen zu erwarten als für grönländische.

Als mögliche Begründung für die schwache Korrelation im B22\_55 wurde das geringe Alter des Firns angenommen. Dies kann allerdings dadurch widerlegt werden, dass der B29 in selbiger Altersstufe höhere Korrelationen zeigt. Das geringe Alter des Firns aus B22\_55 kann daher nicht die alleinige Erklärung des geringen Zusammenhangs sein.

Die Kalziumkonzentrationen sind im Mittel im B22\_55 (~70 ppb) deutlich höher, als die des B29 (~17 ppb im selbigem Tiefenintervall). Auch dies könnte ein Grund für die unterschiedliche Korrelationsstärke zwischen Kalziumkonzentration und Porosität in den beiden betrachteten Kernen sein. Nach den Untersuchungen von Fischer und Wagenbach (1996) besteht ein Zusammenhang zwischen der Akkumulationsrate und der Kalziumkonzentration im Firn. Daher sollte bei vergleichbarer Akkumulationsrate auch eine ähnliche Kalziumkonzentration vorzufinden sein. Da dies hier aber nicht der Fall ist, ist zu vermuten, dass durch kleinräumige meteorologische Prozesse, wie Wind, Umverteilung von Schnee, Sastrugbildung oder ähnlichem der Aerosoleintrag im B22\_55 beeinflusst wurde. Daher bleibt auch das zu erwartende saisonale Spurenstoffsignal für den B22\_55 aus.

## 6. Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick

Der B22\_55 zeigt kein, wie für Grönland zu erwartendes, saisonales Signal. Eine Datierung an Hand der Partikelkonzentrationen ist hier nicht möglich. Die Ursache für dieses untypische Verhalten ist bislang ungeklärt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass durch Wind der Eintrag verweht wurde. Dies würde erklären warum B29 und B22 bei gleichen Altern und vergleichbarer Akkumulationsrate unterschiedliche Konzentrationen (z.B. im Kalzium) zeigen.

Die Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen deuten ein saisonales Signal an, welches auf Grund der geringen Akkumulationsrate ( $148 \text{ m w. e. a}^{-1}$ ) nicht zu erwarten war, doch eventuell durch die diskreten Proben deutlich wurde. Die maximalen Konzentrationen werden im Sommer erreicht. Dieses saisonale Signal kann auch in der Porosität des Kerns vermutet werden. Um diese Aussage zu bekräftigen sind jedoch weitere Messungen notwendig.

Eine moderate Korrelation zwischen den Konzentrationen von Kalzium, MSA und Sulfat, sowie der Anzahl der Staubpartikel zur Porosität konnte gezeigt werden. Der Einstichproben t- Test zeigte allerdings, dass die Korrelation zwischen der Porosität und MSA auch zufällig sein könnte, da die Anzahl der Proben, in denen eine Konzentration für MSA eindeutig bestimmt werden konnte, zu gering war. Sulfat, das sehr hohe Konzentrationen für Vulkanhorizonte zeigt, wurde als verdichtungsbeeinflussende Größe ausgeschlossen. Es zeigte sich in der Vergangenheit kein Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Vulkanhorizonten und der Dichte des Kerns.

Die Kalziumkonzentration und die Anzahl der Staubpartikel bestätigten die Vermutung zur Beeinflussung der Dichte des Firms. Die Korrelation zwischen Kalzium und der Porosität erhöhte sich, betrachtet man nur den kontinental eingetragenen Teil. Dies bestätigt, dass die Konzentration der Mineralstaub-Spurenstoffe im Zusammenhang zur Dichte des Firmes steht. Hohe Konzentrationen von Spurenstoffen gehen einher mit großen Körnern, welche wiederum zu großer Porosität führen. Es bestätigte sich auch, dass große Körner in dem untersuchten Tiefenintervall bei höheren Dichten auftraten, was wiederum zeigt, dass die Spurenstoffe die Verdichtung beeinflussen.

Im B22\_55 ist die Hauptquelle für den Kalziueintrag kontinental. Dies wird auch durch die hohe Korrelation zwischen Kalziumkonzentration und Anzahl der Staubpartikel ( $r= 0.699$ ) deutlich.

Mit zunehmender Partikelanzahl und steigender Kalziumkonzentration sinkt die Porosität des Firns. Je länger dabei die Verweilzeit der Spurenstoffe ist, desto größer erscheint die Effektivität des Einflusses. Dies könnte den noch moderaten linearen Zusammenhang zur Porosität im B22\_55 begründen. Die geringe Akkumulationsrate in der Antarktis macht eine höhere Verweilzeit und damit eine höhere Wirkungsdauer möglich. Eine hoch aufgelöste Messung der Kalziumkonzentration sowie der Partikelanzahl, zur Bestätigung des Einflusses, ist daher für antarktische Kerne ratsam.

Die Porosität des B29, welcher zum Vergleich herangezogen wurde, zeigt für gleiche Alter jedoch eine höhere Korrelation, was schlussfolgern lässt, dass kleinräumige oberflächennahe Prozesse (beispielsweise Wind) den Eintrag an Aerosol des B22\_55 beeinflusst haben müssen. Es ist daher auch überlegenswert vom selben Kern einen anderen Bag zu messen, um diese Vermutung zu bestätigen.

Da der B22\_55 kein deutlich saisonales Signal in den Mineralstaubkomponenten zeigt, konnte nicht eindeutig gezeigt werden, dass dieses zyklische Signal auch in der Porosität zu finden ist.

Die Mikrostruktur zeigte nicht den erklärenden Einfluss auf die Firnverdichtung. Es bestätigte sich, dass die Minkowski-Größen in Phase verlaufen und demnach nicht unabhängig von der Porosität sind. Die Anzahl der Blasen im Eis kann jedoch ein Hinweis auf die Kalziumkonzentration geben. Die Blasenanzahl korreliert mit der Kalziumkonzentration. Daher geht eine hohe Blasenanzahl einher mit hoher Dichte des Firns.

Als Konsequenz der Untersuchungen geht hervor, dass die neuen Erkenntnisse über Einflussgrößen der Verdichtung dazu beitragen, das Modell von Herron und Langway der Art zu modifizieren, dass eine bessere Bestimmung des Altersunterschiedes zwischen Luft- und Eisalter möglich ist. Auch lässt sich nun die Diskrepanz zwischen modellierten und über Isotopenverhältnisse ermittelten Altern erklären.

Bislang wurden über die Modelle falsche Alter für die im glazialen Firn eingeschlossene Luft berechnet, da der Einfluss der Spurenstoffe nicht beachtet wurde. Somit ist auch gezeigt, dass die Informationen über die Verdichtung rezenten Firns nicht auf die des glazialen Firns ohne weiteres übertragen werden können. Durch den erhöhten Spurenstoffeintrag und geringer Akkumulation im Glazial ist hier die Porenschließungszone höher gelegen als in der heutigen Warmzeit. Dies hat zur Folge, dass die Altersskala der über Eiskerne bestimmten Treibhausgaskonzentrationen des Glazial fehlerhaft sind. Die Alter der Gase wurden bislang, ohne die Betrachtung des Spurenstoffeinflusses, unterschätzt. Die Gase sind demnach älter, als bislang angenommen.

## Anhang: Schnittplan

| Teilabschnitt 0- 0,45 cm: A |       |       |            |                | Teilabschnitt 0,45-0,8 cm: B |       |       |            |                |
|-----------------------------|-------|-------|------------|----------------|------------------------------|-------|-------|------------|----------------|
| Nr                          | von   | bis   | Probe [mm] | Besonderheiten | Nr                           | von   | bis   | Probe [mm] | Besonderheiten |
| 0                           | 0     | 0.04  | 40         | Rest -Hand     | 0                            | 0.45  | 0.451 | 1          |                |
| 113                         | 0.04  | 0.043 | 3          | Rest -Hand     | 1                            | 0.451 | 0.454 | 3          |                |
| 112                         | 0.043 | 0.047 | 4          | Rest -Hand     | 2                            | 0.454 | 0.458 | 4          |                |
| 111                         | 0.047 | 0.05  | 3          | Rest -Hand     | 3                            | 0.458 | 0.462 | 4          |                |
| 110                         | 0.05  | 0.053 | 3          |                | 4                            | 0.462 | 0.466 | 4          |                |
| 109                         | 0.053 | 0.056 | 3          |                | 5                            | 0.466 | 0.47  | 4          |                |
| 108                         | 0.056 | 0.06  | 4          |                | 6                            | 0.47  | 0.474 | 4          |                |
| 107                         | 0.06  | 0.064 | 4          |                | 7                            | 0.474 | 0.478 | 4          |                |
| 106                         | 0.064 | 0.067 | 3          |                | 8                            | 0.478 | 0.482 | 4          |                |
| 105                         | 0.067 | 0.07  | 3          |                | 9                            | 0.482 | 0.486 | 4          |                |
| 104                         | 0.07  | 0.073 | 3          |                | 10                           | 0.486 | 0.49  | 4          |                |
| 103                         | 0.073 | 0.077 | 4          |                | 11                           | 0.49  | 0.494 | 4          |                |
| 102                         | 0.077 | 0.082 | 5          |                | 12                           | 0.494 | 0.498 | 4          |                |
| 101                         | 0.082 | 0.087 | 5          |                | 13                           | 0.498 | 0.502 | 4          |                |
| 100                         | 0.087 | 0.092 | 5          |                | 14                           | 0.502 | 0.506 | 4          |                |
| 99                          | 0.092 | 0.097 | 5          |                | 15                           | 0.506 | 0.51  | 4          |                |
| 98                          | 0.097 | 0.102 | 5          |                | 16                           | 0.51  | 0.513 | 3          |                |
| 97                          | 0.102 | 0.105 | 3          |                | 17                           | 0.513 | 0.516 | 3          |                |
| 96                          | 0.105 | 0.108 | 3          |                | 18                           | 0.516 | 0.519 | 3          |                |
| 95                          | 0.108 | 0.112 | 4          |                | 19                           | 0.519 | 0.522 | 3          |                |
| 94                          | 0.112 | 0.116 | 4          |                | 20                           | 0.522 | 0.525 | 3          |                |
| 93                          | 0.116 | 0.119 | 3          |                | 21                           | 0.525 | 0.528 | 3          |                |
| 92                          | 0.119 | 0.122 | 3          |                | 22                           | 0.528 | 0.531 | 3          |                |
| 91                          | 0.122 | 0.125 | 3          |                | 23                           | 0.531 | 0.535 | 4          |                |
| 90                          | 0.125 | 0.129 | 4          |                | 24                           | 0.535 | 0.539 | 4          |                |
| 89                          | 0.129 | 0.132 | 3          |                | 25                           | 0.539 | 0.543 | 4          |                |
| 88                          | 0.132 | 0.135 | 3          |                | 26                           | 0.543 | 0.547 | 4          |                |
| 87                          | 0.135 | 0.138 | 3          |                | 27                           | 0.547 | 0.55  | 3          |                |
| 86                          | 0.138 | 0.141 | 3          |                | 28                           | 0.55  | 0.553 | 3          |                |
| 85                          | 0.141 | 0.145 | 4          |                | 29                           | 0.553 | 0.556 | 3          |                |
| 84                          | 0.145 | 0.148 | 3          |                | 30                           | 0.556 | 0.559 | 3          |                |
| 83                          | 0.148 | 0.152 | 4          |                | 31                           | 0.559 | 0.562 | 3          |                |
| 82                          | 0.152 | 0.156 | 4          |                | 32                           | 0.562 | 0.565 | 3          |                |
| 81                          | 0.156 | 0.159 | 3          |                | 33                           | 0.565 | 0.568 | 3          |                |
| 80                          | 0.159 | 0.162 | 3          |                | 34                           | 0.568 | 0.571 | 3          |                |
| 79                          | 0.162 | 0.165 | 3          |                | 35                           | 0.571 | 0.575 | 4          |                |
| 78                          | 0.165 | 0.169 | 4          |                | 36                           | 0.575 | 0.579 | 4          |                |
| 77                          | 0.169 | 0.17  | 1          |                | 37                           | 0.579 | 0.583 | 4          |                |
| 76                          | 0.17  | 0.171 | 1          |                | 38                           | 0.583 | 0.587 | 4          |                |
| 75                          | 0.171 | 0.176 | 5          |                | 39                           | 0.587 | 0.591 | 4          |                |
| 74                          | 0.176 | 0.181 | 5          |                | 40                           | 0.591 | 0.595 | 4          |                |
| 73                          | 0.181 | 0.186 | 5          |                | 41                           | 0.595 | 0.599 | 4          |                |
| 72                          | 0.186 | 0.189 | 3          |                | 42                           | 0.599 | 0.603 | 4          |                |

| Teilabschnitt 0- 0,45 cm: A |       |       |            |                | Teilabschnitt 0,45-0,8 cm: B |       |       |            |                |
|-----------------------------|-------|-------|------------|----------------|------------------------------|-------|-------|------------|----------------|
| Nr                          | von   | bis   | Probe [mm] | Besonderheiten | Nr                           | von   | bis   | Probe [mm] | Besonderheiten |
| 71                          | 0.189 | 0.193 | 4          |                | 43                           | 0.603 | 0.607 | 4          |                |
| 70                          | 0.193 | 0.196 | 3          |                | 44                           | 0.607 | 0.611 | 4          |                |
| 69                          | 0.196 | 0.199 | 3          |                | 45                           | 0.611 | 0.615 | 4          |                |
| 68                          | 0.199 | 0.202 | 3          |                | 46                           | 0.615 | 0.619 | 4          |                |
| 67                          | 0.202 | 0.205 | 3          |                | 47                           | 0.619 | 0.623 | 4          |                |
| 66                          | 0.205 | 0.209 | 4          |                | 48                           | 0.623 | 0.627 | 4          |                |
| 65                          | 0.209 | 0.213 | 4          |                | 49                           | 0.627 | 0.631 | 4          |                |
| 64                          | 0.213 | 0.216 | 3          |                | 50                           | 0.631 | 0.634 | 3          |                |
| 63                          | 0.216 | 0.22  | 4          |                | 51                           | 0.634 | 0.637 | 3          |                |
| 62                          | 0.22  | 0.224 | 4          |                | 52                           | 0.637 | 0.64  | 3          |                |
| 61                          | 0.224 | 0.228 | 4          |                | 53                           | 0.64  | 0.643 | 3          |                |
| 60                          | 0.228 | 0.232 | 4          |                | 54                           | 0.643 | 0.646 | 3          |                |
| 59                          | 0.232 | 0.236 | 4          |                | 55                           | 0.646 | 0.649 | 3          |                |
| 58                          | 0.236 | 0.24  | 4          |                | 56                           | 0.649 | 0.652 | 3          |                |
| 57                          | 0.24  | 0.244 | 4          |                | 57                           | 0.652 | 0.655 | 3          |                |
| 56                          | 0.244 | 0.248 | 4          |                | 58                           | 0.655 | 0.658 | 3          |                |
| 55                          | 0.248 | 0.252 | 4          |                | 59                           | 0.658 | 0.661 | 3          |                |
| 54                          | 0.252 | 0.256 | 4          |                | 60                           | 0.661 | 0.664 | 3          |                |
| 53                          | 0.256 | 0.26  | 4          |                | 61                           | 0.664 | 0.668 | 4          |                |
| 52                          | 0.26  | 0.264 | 4          |                | 62                           | 0.668 | 0.671 | 3          |                |
| 51                          | 0.264 | 0.268 | 4          |                | 63                           | 0.671 | 0.674 | 3          |                |
| 50                          | 0.268 | 0.272 | 4          |                | 64                           | 0.674 | 0.677 | 3          |                |
| 49                          | 0.272 | 0.276 | 4          |                | 65                           | 0.677 | 0.68  | 3          |                |
| 48                          | 0.276 | 0.28  | 4          |                | 66                           | 0.68  | 0.683 | 3          |                |
| 47                          | 0.28  | 0.284 | 4          |                | 67                           | 0.683 | 0.686 | 3          |                |
| 46                          | 0.284 | 0.288 | 4          |                | 68                           | 0.686 | 0.689 | 3          |                |
| 45                          | 0.288 | 0.293 | 5          |                | 69                           | 0.689 | 0.692 | 3          |                |
| 44                          | 0.293 | 0.296 | 3          |                | 70                           | 0.692 | 0.695 | 3          |                |
| 43                          | 0.296 | 0.299 | 3          |                | 71                           | 0.695 | 0.699 | 4          |                |
| 42                          | 0.299 | 0.302 | 3          |                | 72                           | 0.699 | 0.703 | 4          |                |
| 41                          | 0.302 | 0.305 | 3          |                | 73                           | 0.703 | 0.707 | 4          |                |
| 40                          | 0.305 | 0.308 | 3          |                | 74                           | 0.707 | 0.711 | 4          |                |
| 39                          | 0.308 | 0.312 | 4          |                | 75                           | 0.711 | 0.714 | 3          |                |
| 38                          | 0.312 | 0.316 | 4          |                | 76                           | 0.714 | 0.718 | 4          |                |
| 37                          | 0.316 | 0.319 | 3          |                | 77                           | 0.718 | 0.722 | 4          |                |
| 36                          | 0.319 | 0.323 | 4          |                | 78                           | 0.722 | 0.726 | 4          |                |
| 35                          | 0.323 | 0.326 | 3          |                | 79                           | 0.726 | 0.73  | 4          |                |
| 34                          | 0.326 | 0.329 | 3          |                | 80                           | 0.73  | 0.734 | 4          | Rest -Hand     |
| 33                          | 0.329 | 0.332 | 3          |                | 81                           | 0.734 | 0.738 | 4          | Rest -Hand     |
| 32                          | 0.332 | 0.336 | 4          |                | 82                           | 0.738 | 0.742 | 4          | Rest -Hand     |
| 31                          | 0.336 | 0.34  | 4          |                | 83                           | 0.742 | 0.746 | 4          | Rest -Hand     |
| 30                          | 0.34  | 0.344 | 4          |                | 84                           | 0.746 | 0.75  | 4          | Rest -Hand     |
| 29                          | 0.344 | 0.348 | 4          |                | 85                           | 0.75  | 0.754 | 4          | Rest -Hand     |
| 28                          | 0.348 | 0.351 | 3          |                | 86                           | 0.754 | 0.757 | 3          | Rest -Hand     |
| 27                          | 0.351 | 0.354 | 3          |                |                              |       |       |            |                |

| Teilabschnitt 0- 0,45 cm: A |       |       |            |                |
|-----------------------------|-------|-------|------------|----------------|
| Nr                          | von   | bis   | Probe [mm] | Besonderheiten |
| 26                          | 0.354 | 0.357 | 3          |                |
| 25                          | 0.357 | 0.36  | 3          |                |
| 24                          | 0.36  | 0.363 | 3          |                |
| 23                          | 0.363 | 0.366 | 3          |                |
| 22                          | 0.366 | 0.37  | 4          |                |
| 21                          | 0.37  | 0.374 | 4          |                |
| 20                          | 0.374 | 0.378 | 4          |                |
| 19                          | 0.378 | 0.382 | 4          |                |
| 18                          | 0.382 | 0.385 | 3          |                |
| 17                          | 0.385 | 0.388 | 3          |                |
| 16                          | 0.388 | 0.391 | 3          |                |
| 15                          | 0.391 | 0.395 | 4          |                |
| 14                          | 0.395 | 0.399 | 4          |                |
| 13                          | 0.399 | 0.403 | 4          |                |
| 12                          | 0.403 | 0.407 | 4          |                |
| 11                          | 0.407 | 0.411 | 4          |                |
| 10                          | 0.411 | 0.415 | 4          |                |
| 9                           | 0.415 | 0.419 | 4          |                |
| 8                           | 0.419 | 0.423 | 4          |                |
| 7                           | 0.423 | 0.427 | 4          |                |
| 6                           | 0.427 | 0.431 | 4          |                |
| 5                           | 0.431 | 0.435 | 4          |                |
| 4                           | 0.435 | 0.439 | 4          |                |
| 3                           | 0.439 | 0.443 | 4          |                |
| 2                           | 0.443 | 0.446 | 3          |                |
| 1                           | 0.446 | 0.449 | 3          |                |

## Literatur

- Anderson** D L und **Benson** C S (1963) The densification and diagenesis of snow. In Kingery W. D. ed Ice and snow properties, processes and applications. Cambridge, M. A. MIT Press, pp 391- 411
- Arnaud** L, Lipenkov V, Barnola J M, Gay M, Duval P (1998) Modelling of the densification of polar firn characterization of the snow-firn transition, *Annals of Glaciology*, 26
- Arnaud** L, Barnola J M, Duval P (2000) Physical modelling of the densification of snow / firn and ice in the upper part of polar ice sheets, In: *Physics of Ice Core Records* Hondoh T., Hokkaido university press. 285-305
- Alley** R B (1987) Firn densification by grain boundary sliding: a first model *Journal of Physics*, C1, 3, 48, 249-256
- Bagnold** R (1941) *The physics of blown sand and desert dunes*, Methuen, London
- Barnola** J-M, Pimienta P, Raynaud D, Korotkevich Y S (1991) CO<sub>2</sub>-climate relationship as a deduced from the Vostok ice core: a re-examination based on new measurements and on a re-evaluation of the air dating. *Tellus*, 43B, 83-90
- Barrie** L A (1985) Atmospheric Particles: their physical and chemical characteristic and deposition processes relevant to the chemical composition of glaciers. *Annals of Glaciology*, 7
- Birnbaum** G, Freitag J, Brauner R, König-Langlo G, Schulz E, Kipfstuhl S, Oerter H, Reijmer C H, Schlosser E, Faria S H, Ries H, Loose B, Herber A, Duda M G, Powers J G, Manning K W, van den Broeke M R (2010) Strong-wind events and their influence on the formation of snow dunes: observations from Kohonen station, Dronning Maud Land, Antarctica, *Journal of Glaciology*, 56, 199, 891-901
- Biscaye** P E, Graoussat F E, Revel M, Van der Gaast S, Zielinski G A, Vaars A, Kukla G (1997) Asian provenance of glacial dust(stage 2) in Greenland ice sheet project 2 ice core, summit Greenland, *Journal of geophysical research*, 102, C12, 26765- 26781
- Blunier** T und Schwander J (2000) Gas enclosure in ice: age difference and fractionation. *Physics of Ice Core Records*. In: *Physics of ice core records*. Hondoh T, Hokkaido university press, 307-326
- Borri** A J-M, Biscaye P E, Grousset F E (2003) Two distinct seasonal Asian source regions for mineral dust deposited in Greenland (NorthGRIP), *Geophysical research letters*, 30, 4, 1167
- Chen** Q.-S, Bromwich D H, Bai L (1997) Precipitation over Greenland Retrieved by a Dynamic Method and Its Relation to Cyclonic Activity, *Journal of Climate*, 10, 839-870
- Cuffey** K M , Clow G D (1997) Temperature, accumulation and ice elevation in central Greenland through the last decadal transition. *Journal of geophysical research*, 102, C12, 26383-26396
- Colbeck** S (1998) Sintering in a dry snow cover, *Journal of applied physics*, 84, 8
- Curran** M J A, van Ommen T, Morgan V I, Phillips K L, Palmer A S (2003) Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s, *Science*, 302, 1203-1206
- Davidson** I C, Jaffrezo J -L, Mosher B W, Dibb J E, Borys R D, Bodhaine B A, Rasmussen B A, Boutron C F, Grolach U, Cachier H, Ducret J, Colin J L, Heidam N Z, Kemp K, Hillamo R (1993) Chemical constituents in the air and snow at Dye 3- Greenland. I. Seasonal variation, *Atmospheric Environment*, 27A, 17/18, 2709 2722
- Davidson** C I, Bering M H, Kuhns H D (1996) The deposition of particles and gases to ice sheets. In : Bales R C (ed.) *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, 43, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 275-306
- De Angelis** M und Legrand M (1995) Preliminary investigation of post depositional effects on HCl, HNO<sub>3</sub> and organic acids in polar firn layers. In ice core studies of global biogeochemical cycles, (r. J. Delmas, ed.) 30 of NATO ASI 1, 361-381. Springer-Verlag, Berlin
- Feichter** J (2003) *Atmosphärenforschung. Aerosole und das Klimasystem*. *Physik unserer Zeit*, 34, 2
- Fernandoy** F, Meyer H, Oerter H, Wilhelms F, Graf W, Schwander J (2010) Temporal and spatial variation of stable-isotope ratios and accumulation rates in the hinterland of Neumayer station, East Antarctica. *Journal of Glaciology*, 56, 198
- Fischer** H und Wagenbach W (1996) Large-scale spatial trends in recent firn chemistry along an east-west transect through central Greenland, *Atmospheric environment*, 30, 19, 3227-3238
- Fischer** H (1997) *Räumliche Variabilität in Eiskernzeitreihen Nordostgrönlands- Rekonstruktion klimatischer und luftchemischer Langzeittrends seit 1500 A.D.* Dissertation, Heidelberg
- Fischer** H, Wagenbach D und Kipfstuhl J (1998) Sulfate and nitrate firn concentrations on the Greenland ice sheet, 1, Large-scale geographical deposition changes, *Journal of Geophysical research*, 103, 21927-21934
- Fischer** H (2001) Imprint of large-scale atmospheric transport patterns on sea-salt records in northern Greenland ice cores, *Journal of geophysical research*, 106, 10, 1-8

- Fischer** H, Siggaard-Andersen M-L, Ruth U, Röthlisberger R, Wolff E (2007) Glacial/Interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: sources, transport, and deposition. *Reviews of Geophysics*, 45, RG1002
- Forster** P, Ramaswamy V, Artaxo P, Bernsten T, Betts R, Fahey D W, Haywood J, Lowe D C, Myhre G (2007) Changes in the atmospheric constituents and in radiative forcing. *Climate change*, 20
- Freitag** J, Wilhelms F, Kipfstuhl S (2004) Microstructure-dependent densification of polar firn derived from X-ray microtomography, *Journal of Glaciology*, 50, 169, 243-250
- Fuhrer** K, Wolff E W, Johansen J (1999) Timescales for dust variability in the Greenland Ice Core Project (GRIP) ice core in the last 100,000 years, *Journal of Geophysical research* 104, D24, 31043- 31052
- Gillette** D A, Blifford I H J, and Fryrear D W (1974) The influence of wind velocity on the size distributions of aerosols generated by wind erosion of soils, *Journal of geophysical Research*, 79, 27, 4068-4075
- Heidam** N Z (1984) The components of the arctic aerosol. *Atmospheric Environment*, Vol. 18, No. 2, pp 329-343
- Hua** L (1999) An integrated wind erosion modelling system with emphasis on dust emission and transport, PhD thesis, University of New south Wales
- Holton** J R, Curry J A, Pyle J A (2003) *Encyclopedia of atmospheric science*. Band 2. Academic Press
- Hörhold** M W, Kipfstuhl S, Wilhelms F, Freitag J and Frenzel A (2011) The densification of layered polar firn. *Journal of Geophysical Research*, 116, FO1 001
- Hörhold** M W (2010) The layering of polar firn. Investigations of the climatic impact on polar firn structure using high resolution density measurements and 3D-X-ray-microfocus-computer-tomography. Dissertation, Bremen
- Herron** M M, Langway C C (1980), Firn densification- an empirical model. *Journal of glaciology*, 25, 93, 373-385
- Jaffrezo** J-L, Legrand M, Dibb J E (1994) Sulfate and MSA in the air and snow on the Greenland ice sheet, *Journal of Geophysical Research*, 99, 1241-1253
- Junge** C E (1963) Air chemistry and radioactivity. In: *International Geophysics Series 4* ,
- Landais** A, Barnola J M, Kuwamura K, Caillon N, Delmotte M, Van Ommen T, Dreyfus G, Jouzel J, Masson-Delmotte V, Minster B, Freitag J, Leuenberger M, Schwander J, Huber C, Etheridge D, Morgan V (2006) Firn-air  $\delta^{15}\text{N}$  in modern polar sites and glacial-interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica? *Quaternary Science Review*, 49-62
- Legrand** M, Leopold A und Domine F (1996) Acidic gases (HCl, HF,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$  and  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ): A review of ice core data and some preliminary discussions on their air-snow relationship. In: *chemical Exchange between the Atmosphere and Polar Snow*, edited by Wolff E W and Bales R C, 19-43, Springer Verlag, New York
- Lüthi** D, Le Floch M, Breiter B, Blunier T, Barnola J-M, Siegenthaler U, Raynaud D, Jouzel J, Fischer H, Kawamura K, Stocker T F (2008) High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000- 800,00 years before present. *Nature letters*, 453, 379-382
- Maneo** N und Ebinuma T (1983) Pressure Sintering of Ice and Its Implication to the Densification of Snow at Polar Glaciers and Ice Sheets. *Journal of physical Chemistry*, 87, 21, 4103-4110
- Messon-Delmotte** V, Jouzel J, Landais A, Stievenard M, Johansen S J, White J W C, Werner M, Sveinbjornsdottir A, Fuhrer K (2005) GRIP deuterium excess reveals rapid and orbital-scale changes in Greenland moisture origin, *science*, 309, 118-121
- Mieding** B (2005) Rekonstruktion tausendjähriger aerosolchemischer Eiskernzeitreihen aus Nordostgrönland: Quantifizierung zeitlicher Veränderungen in Atmosphärenzirkulation, Emission und Deposition. *Bericht Polarforsch. Meeresforschung*, 513
- Minikin** A, Wagenbach D, Graf W und Kipfstuhl J (1994) Spatial and seasonal variations of snow chemistry at the central Filchner-Ronne Ice Shelf, Antarctica, *Annals of Glaciology*, 20, 283-290
- Monahan** E C, Spiel D E und Davidson K L (1986) A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption. In: *Oceanic whitecaps and their role in air-sea exchange process*, (E. C. Monahan G. Mac Niocaill, ed.), 167-174. D Reidel Publishing Company
- Mosher** B W, Winkler P, Jafrezo J-L (1993) Seasonal aerosol chemistry at dye3, Greenland. *Atmospheric Environment*, 27A, 17/18, 2761-2772
- Roedel** W (1994) *Physik unserer Umwelt. Die Atmosphäre*. Springer Verlag, Heidelberg
- Röthlisberger** R, Mulvaney R, Wolff E, Hutterli M A, Bigler M, Sommer S und Jouzel J (2002) Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyr and its implications for southern high-latitude climate. *Geophysical research letters*, 29, 20
- Ruth** U (2002) Concentration and size distribution of microparticles in the NGRIP ice core (Central Greenland) during the last glacial period, *Bericht Polarforschung*, 428

- Ruth** U, Wagenbach D, Steffensen J P, Bigler M (2003) Continuous record of microparticle concentration and size distribution in the central Greenland NGRIP ice core during the last glacial period. *Journal of geophysical research*, 108, D3,1-11
- Schwager** M (2000) Ice core analysis on the spatial and temporal variability of temperature and precipitation during the Late Holocene in North Greenland, *Bericht Polarforschung*, 362
- Schwander** J, Sowers T, Bernola J-M, Blunier T, Fuchs A und Malaizé B (1997) Age scale of the air in the summit ice: Implication for glacial-interglacial temperature change, *Journal of geophysical research*, 102, D16, 19483-19493
- Severinghaus** J P, Albert M R, Couville Z R, Fahnestock M A, Kuwamura K, Montzka A A, Mühle J, Scambos T A, Shieds E, Shuman C A, Suwa M, Tans P, Weiss R F (2010) Deep air convection in the firn at a zero-accumulation site, central Antarctica, *Earth and Planetary science letters*, 293, 359-367
- Steffensen** J P, Clausen H B und J M Christiansen (1996) On the spatial variability of impurity content and stable isotopic composition in recent Summit snow, In: *Chemical Exchange between the atmosphere and polar snow*, edit by Wolff E W und Bales R C, 607-615, Springer-Verlag, New York
- Steffensen** J P (1997) The size distribution of microparticles from selected segments of the Greenland Ice Core Project ice core representing different climatic periods. *Journal of geophysical research*, 102, C12, 26,755-26,763
- Torquato** S, Stillinger F H (2010) Jammed Hard-Particle – Packings: From Kpler to Bernnal and Beyond, *Review of modern physics*, 82, 2633-2672
- Wilhelms** F (1996) Measuring the conductivity and density of ice cores, *Bericht Polarforschung*, 191
- Wilhelms** F (2000) Measuring the dielectric properties of ice cores, *Bericht Polarforschung*, 367
- Zwally** J H und Jun L (2002) Seasonal and interannual variations of firn densification and ice-sheet surface elevation at Greenland-summit. *Journal of glaciology*, 48, 161

## Danke

Für soviel Unterstützung, wie ich sie erfahren habe, muss man einfach danke sagen.

In allererster Linie möchte ich Anna Wegner danken. Als Chefin, Mensch und Nachbarin einfach wunderbar. Anna, ohne dich wäre diese Arbeit nie das geworden, was sie nun ist. Danke für deine Unterstützung, deine Zeit und dein Vertrauen.

Zu danken habe ich auch Johannes Freitag für die Messungen und Erklärungen rund um das CT sowie sein Ideenreichtum und seine unglaublich ansteckende Begeisterung für Wissenschaft.

Mein Dank richtet sich auch an die TU Bergakademie und Herrn Professor Jörg Matschullat, der die Betreuung dieser, thematisch doch eher ungewöhnlichen, Arbeit übernommen hat. Auch möchte ich Ihnen Danken, weil sie mich ermutigt haben, den Schritt von der Geologie in Richtung Klimawissenschaften zu gehen. Mir wurde, als erste und einzige Masterstudentin dieser Fachrichtung an der Bergakademie, ein einzigartiges Studium geboten.

Meiner Zimmerkollegin und Freundin Kerstin Schmidt danke ich für jeden fröhlichen Ohrwurm, jeden leckeren Keks und alle alltäglichen Tipps und Tricks aus dem Leben als Glaziologe am AWI.

Auch Stephanie Reihartz, Katharina Klein und Janine Hasselbring möchte ich nicht vergessen zu danken, denn sie haben Woche für Woche im Eislabor gemeinsam mit mir gefroren.

Danke an Fernando Valero. Die gemeinsame Arbeit im Fischereihafen hat mit jede Woche Spaß gemacht und war mir nicht nur finanziell, sondern auch seelisch und moralisch eine Hilfe.

Danke an Sepp Kipfstuhl für die Gespräche, die mir die Welt der Blasen und Eiskörner näher brachten und für die LASM Aufnahmen. Danke an Birthe Twarloh für die Messung der Ionenchromatographie sowie auch an alle anderen Glazis am AWI für die gute Gemeinschaft.

Ein dickes Dankeschön an meine Schwester Bine und meine Mama, die Zeit meines Studiums stets darum bemüht waren meine Arbeiten Korrektur zu lesen, um meine mehr oder minder großen Schwierigkeiten mit der Rechtschreibung auszubügeln. Und auch meinen Freundinnen Irka Schüller und Constanze Richter, die immer für mich da waren, wenn ich sie einmal besonders brauchte, ein ganz besonders dickes Dankeschön!

Und zu guter letzt ein Dankeschön an meinen Ehemann Christoph, der in zu vielen Stunden geduldig auf seine Frau wartete, wenn diese mal wieder im Zuge der Wissenschaften an entfernten Orten oder nur zulange im Büro unterwegs war. Danke für dein Verständnis und dass du mich so magst so wie ich bin.