



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

Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften Institut für Hydrologie und Meteorologie Professur für Hydrologie

# Diplomarbeit

## Thema: Der Einfluss von Spurenstoffen auf die Verdichtung von grönländischem Firn

| Vorgelegt von: | Katja Instenberg                  |
|----------------|-----------------------------------|
| Geboren am:    | 29. September 1988 in Wolmirstedt |
| Studiengang:   | Hydrologie                        |
| Matrikel-Nr.:  | 3382051                           |

| Betreuer: | Dr. Franz Lennartz   | Technische Universität Dresden      |  |
|-----------|----------------------|-------------------------------------|--|
|           | Dr. Johannes Freitag | Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven |  |
|           | Dr. Anna Wegner      | Alfred-Wegener-Institut Bremerhaven |  |

Eingereicht am: 28. März 2013

### TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

**Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften** Fachrichtung Hydrowissenschaften Institut für Hydrologie und Meteorologie, Lehrstuhl für Hydrologie

### Aufgabenstellung für die Diplomarbeit

Name: Katja Instenberg geb.: 29.09.1988

Thema: Der Einfluss von Spurenstoffen auf die Verdichtung von grönländischem Firn

#### Aufgaben- und Zielstellung:

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss von Spurenstoffen auf die Verdichtung von polarem Firn zu untersuchen. Das Verständnis von Firnprozessen ist eine wichtige Grundlage für die Interpretation von Klimazeitreihen aus polaren Eiskernen. Erste Studien von Hörhold et al. 2011 haben ergeben, dass die Kalziumkonzentration im Firn einen Zusammenhang mit dessen Dichte zeigt. In weiteren Fallstudien konnte dieser Zusammenhang an einzelnen Firnkernstücken bestätigt werden. Allerdings sind zentrale Fragen nach dem Mechanismus des Spurenstoffeinflusses weiterhin ungeklärt. Auch ist ungeklärt, ob der Zusammenhang zwischen Kalziumkonzentration und Verdichtungsrate ortsabhängig ist und somit innerhalb des Grönländischen Eisschildes variiert.

In dieser Arbeit sollen an 3 grönländischen Firnkernen aus unterschiedlichen Regionen die Dichteprofile bestimmt werden. Die Dichte wird in dieser Arbeit erstmals mit Hilfe eines hochauflösenden Röntgenstrahlabsorptionsverfahrens (RAV) gemessen. Im Anschluss sollen die Ergebnisse mit Kalzium- und Partikelkonzentrationsprofilen (CFA) in Zusammenhang gebracht werden und existierende Modelle zur Firnverdichtung in Hinblick auf die Spurenstoffparametrisierung optimiert werden.

**Betreuer:** 

Dr. Johannes Freitag, Dr. Anna Wegner

Dr. sc. Franz Lennartz

**Beginn:** 

Bearbeitungsdauer: 5 Monate Alfred Wegener Institut Bremerhaven (AWI)

TU Dresden, Institut für Hydrologie und Meteorologie

Dr. sc. F. Lennartz Verantwortlicher Hochschullehrer

#### Anlage zur Aufgabenstellung der Diplomarbeit von Frau Katja Instenberg

Arbeitsschritte:

- 1. Literaturrecherche (national und international) zu den Aufgabenbereichen (Bibliothek und Online-Recherche in Literaturdatenbanken)
- 2. Messung und Auswertung der Firn-/Eiskernstücke mit dem RAV
- Mitarbeit bei der Vorbereitung der Kerne zur CFA-Messung im Prozessing in Bremerhaven und Bern
- 4. Mitarbeit bei der Messung der Spurenstoffe mit Hilfe der CFA
- 5. Mitarbeit bei der Auswertung der CFA-Messungen
- 6. Vergleich der CFA und RAV-Daten unter Anwendung statistischer Methoden
- 7. Simulationen zur Optimierung der Spurenstoffparametrisierung in Firnverdichtungsmodellen
- 8. Verfassung der Diplomarbeit

J. Jemot

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und alle Hilfsmittel und Quellen angegeben habe.

Die Diplomarbeit wurde keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, 28. März 2013

## Kurzfassung

An regional unterschiedlich gelegenen Firnkernen in Nordgrönland wird der Einfluss der Akkumulationsrate und der Spurenstoffe auf die Firnverdichtung untersucht. Die Bohrungsregionen weisen ähnliche Jahresmitteltemperaturen auf, aber deutlich unterschiedliche Akkumulationsraten. Zur Untersuchung der Verdichtung werden die Dichteprofile von drei Firnkernen mit der neuen etablierten Methode der Röntgenradioskopie gemessen und sechs weitere Dichteprofile aus vorherigen Arbeiten herangezogen. Für die Betrachtung des Einflusses der Spurenstoffe auf die Verdichtung werden für einen Firnkern die Kalzium- und Staubkonzentrationen (im Rahmen einer laufenden Promotion) und zusätzlich für drei Firnkerne abschnittsweise die Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration mit der kontinuierlichen Fließanalyse (engl.: Continuous Flow Analysis) bestimmt. Die Simulation der Dichte und der Dichtevariabilität erfolgt mit dem klassischen Modell nach Herron und Langway [1980] und mit dem neuen, um den Spurenstoffeffekt erweiterten Modell nach Freitag et al. [2013].

Aus dieser Arbeit geht hervor, dass sich die Verdichtung des nordgrönländischen Firns für hohe und niedrige Akkumulationsraten unterscheidet. Dabei beeinflusst die Akkumulationsrate den Tiefenverlauf der Dichtevariabilität, indem sich ein Minimum und ein zweites sekundäres Maximum bei hohen sowie ein Plateau bei niedrigen Akkumulationsraten ausbilden. Dies impliziert, dass in niederschlagsreichen Regionen eine feste Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration an der Schneeoberfläche besteht, welche antikorreliert ist. Infolgedessen besitzt die Dichte bereits an der Schneeoberfläche ein saisonales Verhalten. Für niederschlagsärmere Regionen gibt es keine feste Phasenbeziehung, wodurch die Dichte an der Schneeoberfläche kein saisonales Verhalten aufweist. Die Dichte nimmt diese aber durch den Spurenstoffeffekt mit zunehmender Tiefe an. Sowohl mit dem Modell nach Herron und Langway [1980] als auch mit dem Modell nach Freitag et al. [2013] konnte der Dichteverlauf simuliert werden, wohingegen die Dichtevariabilität nur vom erweiterten Modell nachgebildet wurde.

### Abstract

Firn cores from different locations in North Greenland are investigated to analyse the influence of the accumulation rate and the impurities on the densification. The drilling regions have similar mean annual temperatures, but significantly different rates of accumulation. In this study the density profiles of three firn cores are measured with the new established method of X-ray radioscopy. These and six other density profiles from previous studies are used to find some general pattern of densification in North Greenland. The influence of impurities on densification are analysed by considering the calcium and dust concentrations for one firn core measured in the framework of an ongoing PhD-work and by measuring also the sodium, nitrate and ammonium concentrations for particular sections of the three firn cores with the means of continuous flow analysis. The classic densification model by Herron and Langway [1980] and the model by Freitag et al [2013], which is extended with the effect of impurities, are used to simulate the density and the density variability.

It is shown that in North Greenland the densification of firn is different for high and low accumulation rates. The accumulation rate affects the depth profile of the density variability leading to profiles with a minimum and a second maximum at high and to uniform plateau-like profiles at low accumulation rates. This implies that for regions with high accumulation rate a strong phase relationship between the density and the dust concentration at the snow surface exists, which is inversed. Consequently, the density at the snow surface has a seasonal signal. In contrast, regions with lower accumulation rate have no strong phase relationship, so that the density of the snow surface has no seasonal behavior. With increasing depth the density follows the seasonal depth profile of the impurities. Both, the model by Herron and Langway [1980] and the model by Freitag et al. [2013] simulate the mean density profile, whereas the density variability was only reproduced by the extended model of Freitag et al. [2013].

## Inhaltsverzeichnis

| Kur | zfass         | ung                               |  | i   |
|-----|---------------|-----------------------------------|--|-----|
| Abs | tract.        |                                   |  | ii  |
| 1   | Einle         | eitung                            |  | 3   |
| 2   | Grun          | ıdlagen                           |  | 6   |
|     | 2.1           | Untersu                           | ichungsgebiet Grönland   | 6   |
|     | 2.2           | Fintrag von Aerosolen in Grönland |  |     |
|     | 2.2           |                                   |  |     |
|     | 2.3           |                                   |  |     |
|     |               | 2.3.1                             | verdichtungsstadien und die dominanten verdichtungsprozesse      | 1 2 |
|     |               | 2.3.2                             | Schichtung und Dichtevariabilität                                | 14  |
|     |               | 2.3.3                             | Firnverdichtungsmodelle  | 17  |
| 3   | Prob          | enmater                           | ial  | 20  |
| 4   | Messmethoden2 |                                   |  | 23  |
|     | 4.1           | Gravim                            | etrische Dichtebestimmung  | 23  |
|     | 4.2           | Radiosk                           | copische Dichtebestimmung  | 25  |
|     |               | 4.2.1                             | Messaufbau   | 25  |
|     |               | 4.2.2                             | Messmethode  | 26  |
|     |               | 4.2.3                             | Dichtebestimmung   | 27  |
|     |               | 4.2.4                             | Datenauswertung  | 30  |
|     |               | 4.2.5                             | Messfehler   | 31  |
|     | 4.3           | Kontinu                           | ierliche Fließanalyse zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentratio | n33 |
|     |               | 4.3.1                             | Messaufbau   | 33  |
|     |               | 4.3.2                             | Messprinzip  | 35  |
|     |               | 4.3.3                             | Messvorbereitung und Messung                                     | 37  |
|     |               | 4.3.4                             | Messproblematik  | 41  |
|     |               | 4.3.5                             | -<br>Datenauswertung   | 41  |
|     |               | 4.3.6                             | Messfehler   | 43  |
| 5   | Erge          | bnisse                            |  | 44  |

|     | 5.1    | Dichte    |  |      |
|-----|--------|-----------|--|------|
|     |        | 5.1.1     | Radioskopische Dichte                                    |      |
|     |        | 5.1.2     | Dichtevariabilität                                       |      |
|     |        | 5.1.3     | Dichteschwankungen im Dezimeter- bis Meterbereich        | 51   |
|     | 5.2    | Einfluss  | s von Spurenstoffen auf die Verdichtung                  | 53   |
|     |        | 5.2.1     | Kalzium und Staub  |      |
|     |        | 5.2.2     | Natrium, Nitrat und Ammonium                             |      |
|     | 5.3    | Firnver   | dichtungsmodelle   | 60   |
| 6   | Disk   | ussion    |  | 63   |
|     | 6.1    | Radiosk   | copische Dichte  | 63   |
|     | 6.2    | Firnver   | dichtung in Nordgrönland                                 |      |
|     | 6.3    | Einfluss  | s der Akkumulationsrate auf die Spurenstoffkonzentration | 71   |
|     | 6.4    | Effekt d  | urch andere Spurenstoffe                                 | 72   |
|     | 6.5    | Firnver   | dichtungsmodelle   | 73   |
| 7   | Schlı  | ıssfolger | ung  |      |
| 8   | Ausb   | lick      |  | 77   |
| Dar | nksagi | ung       |  | 79   |
| Ver | zeich  | nisse     |  | I    |
|     | Abbi   | ldungsve  | erzeichnis   | I    |
|     | Tabe   | llenverz  | eichnis  | VIII |
|     | Syml   | ool- und  | Abkürzungsverzeichnis                                    | IX   |
|     | Liter  | aturverz  | zeichnis   | XI   |
| A   | Anha   | ing       |  | A    |
|     | A.1    | Grauwe    | ertbilder und radioskopische Dichte                      | A    |
|     | A.2    | Dichte ι  | und Spurenstoffe   | D    |
|     |        | A.2.1     | B19  | D    |
|     |        | A.2.2     | B22  | G    |
|     |        | A.2.3     | B30  | J    |
|     |        |           |  |      |

## 1 Einleitung

Um das zukünftige Klima prognostizieren zu können, muss das Klima der Vergangenheit so genau wie möglich verstanden werden. Ein wichtiges Klimaarchiv ist das Eis der Polargebiete, da dieses durch die eingeschlossenen Luftblasen Rückschlüsse auf die Luftzusammensetzung (z.B. N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>) der Vergangenheit gibt. Zusätzlich werden im polaren Eis Informationen über die Temperatur, den Niederschlag und über Atmosphärenzirkulationen gespeichert. Dafür werden die stabilen Isotope des Wassers sowie auch im Schnee deponierte atmosphärische Aerosole (sogenannte Spurenstoffe) untersucht.

Ein zentrales Problem bei der Interpretation der Klimazeitreihen ist die genaue Datierung von Lufteinschlüssen. Die eingeschlossenen Luftblasen und die umgebende Eismatrix haben dabei nicht dasselbe Alter. Die Luft, welche sich in der porösen Deckschicht der Eisschilde befindet (im späteren als Firn bezeichnet), ist mit der Atmosphäre über Porenkanäle verbunden, wodurch diese stets durchmischt und ausgetauscht wird [Landais et al., 2006]. Erst am Übergang von Firn zu Eis in einer Tiefe von 50 m bis 100 m wird die Luft in Poren isoliert. Die Luftkomposition der eingeschlossenen Luftblasen entspricht der der Atmosphäre. Die resultierende Altersdifferenz zwischen der Luft und dem umgebenden Eis ergibt sich aus dem Alter des Eises am Firn-Eis-Übergang [Schwander et al., 1988].

Für die Datierung von Luft in polaren Eis werden Modelle verwendet, welche die Verdichtung des Firns bis zum Luftblasenabschluss unter unterschiedlichen klimatischen Bedingungen simulieren. Klassische Verdichtungsmodelle bestimmen die Verdichtung in Abhängigkeit des Schneezutrags pro Jahr (Akkumulationsrate) und der lokalen Temperatur. Neuere Studien von Hörhold et al. [2012] ergaben, dass die Verdichtung des Firns von Spurenstoffen beeinflusst wird. Dabei wurde festgestellt, dass speziell die Konzentration an Kalziumionen im tiefen Firn mit der Dichte korreliert. In Oberflächennähe besteht zunächst keine Korrelation, diese nimmt aber kontinuierlich mit der Tiefe zu. Dies führt zu dem Schluss, dass Eisschichten mit höherer Spurenstoffkonzentration schneller verdichten als jene mit einer geringeren Konzentration.

Der sogenannte "Spurenstoffeffekt" wurde von Freitag et al. [2013] erstmals in eine neue Klasse von Verdichtungsmodellen integriert. Jedoch ist die Datenbasis bislang auf wenige Firnkernmessungen beschränkt und wesentliche Prozesse ungeklärt. In Freitag et al. [2013]wird auf das Problem der limitierten Datenbasis für die Parametrisierung des Spurenstoffeffektes im Modell hingewiesen. Weiterhin existieren keine Studien zur regionalen Ausprägung des Spurenstoffeffekts, die möglicherweise einen Zusammenhang mit den beiden anderen relevanten Parametern der Verdichtung (Akkumulationsrate und Temperatur) herstellen. Auch wurden kaum andere Spurenstoffspezies in Betracht gezogen, welche einen Einfluss auf die Verdichtung haben können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, an drei regional unterschiedlich gelegenen Eiskernen aus Grönland den Einfluss von Spurenstoffen auf die Verdichtung zu untersuchen. Dabei werden neben der Kalziumkonzentration auch die Spurenstoffkonzentrationen von Staub, Natrium, Nitrat und Ammonium bestimmt und mit dem Dichteprofil verglichen. Die Eiskernlokationen sind so gewählt, dass diese ähnliche Jahresmitteltemperaturen aufweisen, sich jedoch merklich in der Akkumulationsrate unterscheiden. An Hand dieser Kerne soll untersucht werden, welchen Einfluss die unterschiedlichen Akkumulationsraten auf den Spurenstoffeffekt haben und wie sich die gemessenen Dichteprofile mit den klassischen und den um den Spurenstoffeffekt erweiterten Verdichtungsmodellen simulieren lassen.

Um dies realisieren zu können, wird die Dichte erstmals mit der hochauflösenden Methode der Röntgenradioskopie bestimmt, indem die Eiskerne mittels Röntgenstrahlen gescannt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsfähigkeit von Eis und Luft entsteht ein Grauwertbild, welches in die Dichte umgerechnet wird. In diesem Zusammenhang wird die berechnete Dichte für die drei Eiskerne untereinander, aber auch mit Dichtedaten von bereits untersuchten Eiskernen, verglichen. Zusätzlich wird die Dichtevariabilität in Abhängigkeit der Tiefe für jeden Eiskern bestimmt und mit dem in der Literatur beschriebenen Tiefenverlauf [Hörhold et al., 2012; Freitag et al., 2004] verglichen. An einem der drei Eiskerne wurden die Spurenstoffkonzentrationen im Rahmen einer laufenden Promotion mittels der etablierten Methode der kontinuierlichen Fließanalyse (Continuous Flow Analysis – CFA) gemessen. In dieser Arbeit wird der Spurenstoffdatensatz noch erweitert, in dem an ausgewählten Tiefenhorizonten aller drei Eiskerne neben den Kalzium- und Staubkonzentrationen noch Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen ebenfalls mittels CFA bestimmt werden. Die Simulationen der Dichteprofile werden mit dem klassischen Modell von Herron und Langway [1980] unter Vorgabe der Temperatur und der Akkumulationsrate des jeweiligen Bohrungsortes und mit dem um den Spurenstoffeffekt erweiterten Modellansatz von Freitag et al. [2013] durchgeführt. Für die Simulationen mit dem erweiterten Modell gehen die gemessenen Kalziumkonzentrationen als Randbedingung ein. Alle modellierten Dichtedaten werden mit den gemessenen Dichtedaten verglichen und die Eignung der Modelle diskutiert.

## 2 Grundlagen

#### 2.1 Untersuchungsgebiet Grönland

Grönland befindet sich auf der Nordhalbkugel und ist mit einer Fläche von 2,1 Mio. km<sup>2</sup> die größte Insel der Erde. Von dieser Fläche sind 80 % mit Eis bedeckt. Der grönländische Eisschild kann eine maximale Höhe von etwa 3780 m erreichen, wobei die durchschnittliche Eisdicke ca. 1680 m beträgt [Oerter, 2009]. Der Eisschild wird in das Ablationsgebiet und das Akkumulationsgebiet unterteilt, welche durch die Gleichgewichtslinie getrennt werden (Abbildung 2.1). Das Ablationsgebiet reicht bis zu Eisdicken von 1500 m und ist dadurch charakterisiert, dass im Jahresmittel der jährliche Schnee und älteres Eis geschmolzen und abflusswirksam werden. Ab ca. 1500 m wird vom Akkumulationsgebiet gesprochen, da der Niederschlag kaum bis gar nicht abflusswirksam wird, wodurch die Schneemenge erhalten bleibt. In Eisdicken zwischen 1500 m und 2000 m kann der Niederschlag schmelzen, versickert dann jedoch in tiefere Schichten. Ab 2000 m findet nur noch sehr selten Schmelzen statt. Diese Zone wird dann als Trockenschneezone bezeichnet. In dieser befinden sich die zu untersuchenden Eiskerne B19, B22 und B30.



Abbildung 2.1: Aufbau des grönländischen Eisschildes [nach Oerter,2009]

Da Grönland sich im Bereich der polaren Gebiete befindet, wird dieses durch die Verschiebung der Polarfront beeinflusst. An der Polarfront entstehen durch labile Wellen Zyklone. Nach Chen et al. [1997] sind die Polarfrontzyklone das Hauptwettersystem, welches den Niederschlag und damit auch die Schneeakkumulation in Grönland beeinflussen.

Isländische Zyklone entstehen durch großräumige Druckunterschiede zwischen dem Islandtief und dem Azorenhoch. Durch die Druckdifferenz wird die Nordatlantische Oszillation verursacht, welche in zwei Phasen unterteilt wird. In der positiven Phase entsteht ein kaltes und trockenes Klima in Grönland, wohingegen in der negativen Phase mildere Wintertemperaturen auftreten [Mieding, 2005].

Neben den isländischen Zyklonen haben noch weitere Zyklone einen Einfluss auf das Klima in Grönland. Chen et al. [1997] haben für Grönland die Zugbahnen der Zyklone (Abbildung 2.2) untersucht und diese in drei primäre (A, B, C) und zwei sekundäre (D, E) Zugbahnen unterteilt. Durch die im Süden Grönlands vorbei ziehenden Zyklone, welche entlang der primären Zugbahnen strömen, entstehen starke Niederschläge. Zyklone, welche über die Zugbahn D vom Westen kommen, verursachen nördlich der Firnscheide hohe Niederschläge und in Zentralgrönland niedrige [Schwager, 2000]. Die entlang der Zugbahn E strömenden Zyklone, treten eher selten auf, wodurch die Nordküste Grönlands sehr niederschlagsarm ist. Weitere Luftmassen kommen aus dem zentralen arktischen Bereich und enthalten aufgrund des zum überwiegend ganzjährigen mit Meereis bedeckten Arktischen Ozeans nur sehr wenig Wasserdampf, wodurch die Akkumulationsraten sehr gering sind [Schwager, 2000].



Abbildung 2.2: Zugbahnen der Zyklone um Grönland [Chen et al., 1997]

Aufgrund der Zugbahnen der Zyklone mit überwiegend westlicher und südlicher Zuströmung und der Orographie Grönlands, ist eine Niederschlags- und damit auch Akkumulationsverteilung für Grönland gegeben (Abbildung 2.3).



Abbildung 2.3: Isopleten der Akkumulationsrate über Grönland aus mittleren Raten der Kerne B16 bis B30 der Jahre 1992 bis 1993 in mm w.e./a (Wasseräquivalent/Jahr) [Schwager,2000]

#### 2.2 Eintrag von Aerosolen in Grönland

Bei der Bildung des Eisschildes werden im polaren Schnee Aerosole eingeschlossen, welche als Spurenstoffe bezeichnet werden. Die Aerosole stammen meist aus weit entfernten Regionen und werden durch die atmosphärische Zirkulation weiträumig transportiert, bis diese sich in der Atmosphäre oberhalb des Eisschildes befinden und über nasse und/oder trockene Deposition eingetragen werden. Die Nassdeposition der Aerosole findet in Abhängigkeit von Niederschlagsereignissen statt [Ruth, 2002]. Die Aerosole dienen bei der Niederschlagsbildung als Eiskeime. Dabei binden sich Wassertropfen, welche in den Wolken enthaltenden sind, an die Aerosole und gefrieren, wobei Eiskristalle entstehen. Diese wachsen in Mischwolken, aufgrund von Wasserdampfübersättigung, auf Kosten von Wassertropfen weiter an und bilden Schneeflocken [Fischer, 1997].

Im Vergleich dazu findet die Trockendeposition unabhängig von Niederschlagsereignissen statt. Aerosole, welche größer als 5 µm sind, sedimentieren vorwiegend infolge der Gravitation aus der Luft. Dahingegen haften kleinere Partikel sich eher an der Schneeoberfläche an. Diese können auch durch diffusiven oder turbulenten Transport durch die Oberflächengrenzschicht bzw. durch Impaktion von Aerosolen im Schnee deponiert werden [Barrie, 1985] (Abbildung 2.4).



Abbildung 2.4: Trockendeposition [Ruth, 2002]

Über die Spurenstoffe lassen sich Rückschlüsse auf das Quellgebiet und die atmosphärische Zirkulation ziehen. Saisonale Variationen sowohl im Transportpfad als auch im Quellgebiet führen zu saisonalen Schwankungen in den Konzentrationen der Spurenstoffe im polaren Firn. Neben diesen saisonalen Schwankungen führen auch Einzelereignisse (z. B. Vulkanausbrüche und Waldbrände) sowie anthropogene Einflüsse (z. B. Abgase) zu Änderungen der Spurenstoffkonzentration.

Im Folgenden werden die Spurenstoffe, welche für diese Arbeit relevant sind, näher beschrieben.

#### Kalzium und Staub

Das Kalzium in Grönland ist Hauptbestandteil der gelösten Fraktion des mineralischen Staubes [Ruth et al., 2002]. Dieser wird in Nordost- und Zentralgrönland vorwiegend aus Asien eingetragen, wobei die Quellen dort saisonal variieren [Hutterli et al., 2006; Bory et al., 2003, Svensson et al., 2000]. Im Frühling stammt der mineralische Staub vorwiegend aus der westchinesischen Takla Makan Wüste, wohingegen von Sommer bis Winter dieser aus den mongolischen Wüsten Tengger und Mu Us eingetragen wird [Bory et al., 2003]. Die Staub- und damit auch die Kalziumkonzentrationen schwanken aufgrund des saisonalen Eintrages innerhalb des Jahres, wobei ein Maximum im Frühling verzeichnet wird [Bory et al., 2003; Svensson et al., 2000] (Abbildung 2.5).

#### Natrium

Das Natrium ist Bestandteil des Meersalzes und ist demzufolge hauptsächlich marinen Ursprungs [Hutterli et al., 2006]. Ebenso wie das Kalzium unterliegt auch das Natrium einem saisonalen Konzentrationsverlauf. Ein Maximum der Natriumkonzentration liegt im Winter vor [Fischer, 2001, Mosher et al., 1993] (Abbildung 2.5).

#### Nitrat

Das Nitrat ist die dominante Stickstoffverbindung im polaren Eis in Grönland [Fischer, 1997]. Die Hauptquelle für das rezente Nitrat ist anthropogenen Ursprungs und resultiert aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Ein saisonaler Verlauf der Nitratkonzentration ist für den Eiskern Dye 3 im Süden Grönlands [Davidson et al, 1989] und an 17 Firnkernen in Zentralgrönland untersucht worden [Fischer und Wagenbach, 1996]. Ein Maximum der Nitratkonzentration lag jeweils im Sommer vor. Dies jedoch wurde nach Mieding [2005] für den B20 in Nordgrönland nicht bestätigt (Abbildung 2.5).

#### Ammonium

Das Ammonium ist ein biogener Stickstoff und neben dem Nitrat eine wichtige Stickstoffverbindung in Grönland [Fischer, 1997]. Quellen für das Ammonium können beispielsweise Waldbrände [Legrand et al., 1992], Tierexkremente oder auch Emissionen durch bakteriellen Abbau von Biomasse sein. Die beiden Letzten werden nach Untersuchungen des Summits in Zentralgrönland von Legrand et al. [1992] jedoch ausgeschlossen, da die Intensitäten zu gering sind. Ein Maximum der Konzentration des Ammoniums ist im Sommer zu finden [Legrand et al., 1992].

In der Abbildung 2.5 ist ein Tiefenprofil und ein Jahresverlauf von den Nitrat-, Natriumund Kalziumkonzentrationen dargestellt.



Abbildung 2.5: Vertikales Profil der Konzentrationen: Nitrat, Natrium und Kalzium für den Kern NEEM aus Nordgrönland. Schwarze Kurve steht für die gesamte Konzentration und die rote Kurve für die Nicht-See-Salz-Fraktion [Kuramoto et al.,2011].

#### 2.3 Firnverdichtung

In der Glaziologie wird der Begriff Firn für Schnee verwendet, wenn dieser einen Sommer überstanden hat, ohne dabei zu Eis transformiert zu werden. Der Schnee ist dabei der feste, gefallene Niederschlag, welcher keinem Transformationsprozess unterliegt. Firn entsteht in der Zwischenphase der Transformation von Schnee zu Eis und ist charakterisiert durch die enthaltenen Luftkanäle, welche mit der Atmosphäre in Verbindung stehen und einen steten Gastransport gewährleisten. Erst am Übergang des Firns zu Eis werden die Luftkanäle abgeschlossen, wodurch Luftblasen entstehen [Paterson, 1980].

#### 2.3.1 Verdichtungsstadien und die dominanten Verdichtungsprozesse

Bei der Transformation des Schnees zu Firn und anschließend zu Eis verdichtet sich das Material stetig. Die Verdichtung des Firns wird dabei in drei Stadien unterteilt, welche durch kritische Dichten abgegrenzt werden (Abbildung 2.6). Diese charakterisieren die signifikante Abnahme der Verdichtungsrate aufgrund der Veränderung der dominanten Verdichtungsprozesse [Herron und Langway, 1980].

Im *ersten Stadium* ist die Setzung von Eiskristallen der dominante Verdichtungsprozess. Dabei kommt es zur relativen Verschiebung der einzelnen Teilchen zu deren Nachbarn [Paterson, 1981]. Weitere Prozesse sind der mechanische Abtrag und die Umlagerung der Kristalle durch Korngrenzenverschiebung [Alley, 1987a]. Bei Packungsexperimenten mit ungleich großen Kugeln [Paterson, 1981] wurde festgestellt, dass die Porosität nicht kleiner als 40 % werden kann. Bei einer Porosität von 40 % und einer Dichte reinen Eises von 0,91 g/cm<sup>3</sup> entspricht die maximale und damit kritische Dichte, welche durch Packung erreicht werden kann, 0,55 g/cm<sup>3</sup> [Anderson und Benson, 1963; Paterson, 1981]. Weiterhin kann es durch Transportmechanismen (z. B. Evaporation und Oberflächendiffusion) zur Abrundung der Kristalle kommen [Arnaud et al., 2000], welche sich aufgrund des Temperaturgradienten und der Oberflächenspannung [Paterson, 1981] verbinden.

Die Luft in den Eiszwischenräumen steht in den obersten Zentimetern des Firn mit der darüber liegenden Atmosphäre in Verbindung, wodurch ein ständiger Austausch stattfindet [Sowers et al, 1992; Colbeck, 1989]. Die Ausdehnung dieser sogenannten konvektiven Zone ist abhängig von den Oberflächenturbulenzen (z. B. Wind oder atmosphärische Druckfluktuationen) [Sowers et al, 1992; Colbeck, 1989; Blunier und Schwander, 2000]. Wird der Firn durch diese nicht mehr beeinflusst, befindet sich die Luft in einem diffusen Gleichgewicht [Sowers et al., 1992]. Der Gasaustausch findet dann durch molekulare Diffusion statt, welche durch Konzentrations-, oder Temperaturgradienten bzw. durch die Gravitation angetrieben wird [Blunier und Schwander, 2000]. Diese diffuse Zone dehnt sich bis zum Firn-Eis-Übergang aus.

Im *zweiten Stadium* erfolgt die Verdichtung isothermal [Arnaud et al., 2000]. Die dominanten Verdichtungsprozesse sind die Rekristallisation und die plastische Deformation [Wilhelms, 1996; Arnaud et al., 2000]. Bei der Rekristallisation nimmt die Anzahl und die Größe der Kristallverbindungen aufgrund des erhöhten Druckes, welcher durch die Auflast des Eises bedingt ist, zu. Dadurch wird die Größe und die Form der Kristalle verändert [Alley et al., 1982]. Ab einer Dichte von 0,73 g/cm<sup>3</sup> nimmt die Verdichtungsrate weiter ab, da die maximale Kontaktfläche zwischen den Kristallen erreicht ist [Wilhelms, 1996]. Der Porenraum wird minimiert, sodass zwischen den Kristallverbindungen Porenkanäle entstehen. Eine weitere Verdichtung ist nur durch Deformation des Eises, welches als Kriechen bezeichnet wird, möglich [Wilhelms, 1996].

Die Grenze zwischen dem zweiten und dem *dritten Stadium* liegt bei einer kritischen Dichte von ca. 0,83 g/cm<sup>3</sup>. Bei dieser Dichte findet der Übergang von Firn zu Eis statt, welcher je nach Klimabedingungen (Temperatur, Akkumulationsrate und Spurenstoffkonzentration) in den Polargebieten zwischen 50 m und 100 m auftritt [Landais et al., 2006]. Bis zu dieser Tiefe steht die Luft in den Porenkanälen mit der Atmosphäre in Verbindung, sodass die Luftzusammensetzung in den Porenkanälen der der Atmosphäre entspricht. Am Firn-Eis-Übergang werden aufgrund weiterer Verdichtung die Luftkanäle zu einzelnen Luftblasen abgeschnitten, sodass die Luft eingeschlossen wird. Demzufolge entspricht die Luftzusammensetzung in den Luftblasen der Komposition in der Atmosphäre zum Zeitpunkt des Einschlusses. Eine weitere Verdichtung erfolgt durch Kompression der Luftblasen [Wilhelms, 1996] bis die maximale Dichte reinen Eises von 0,91 g/cm<sup>3</sup> (bei -25 °C) erreicht wird.



Abbildung 2.6: Grafische Darstellung des Firns. Eingeteilt in die drei Verdichtungsstadien mit den entsprechenden dominanten Verdichtungsprozessen und den kritischen Dichten, sowie der zonalen Einteilung in Abhängigkeit des Gastransportes im Firn [Weißbach, 2012].

#### 2.3.2 Schichtung und Dichtevariabilität

Die polaren Schnee- und Firndecken haben überwiegend einen horizontal geschichteten Aufbau. Die Schichtung besteht dabei aus einer Abfolge von Schichten unterschiedlicher Dichte, welche aus Körnern mit unterschiedlicher Größenverteilung und Form bestehen. Die Dicke einzelner Schichten variiert auf der Zentimeterskala, wobei häufig auch millimeterdünne Krusten auftreten. Die Schichtung wird nach Shimizu [1964] durch die jahreszeitlich ändernden klimatischen Bedingungen verursacht. Dieser hat dazu ein idealisiertes Schneedeckenmodell erstellt (Abbildung 2.7).

Im Winter des ersten Jahres ist der gefallene Schnee sehr feinkörnig. Da im Winter sehr niedrige Temperaturen sowohl an der Oberfläche als auch im Firn sind, ist ein Temperaturgradient kaum ausgebildet, wodurch keine Kondensation stattfindet und die feinkörnigen Schneepartikel nicht anwachsen können. Durch hohe Windgeschwindigkeiten wird der Schnee an der Oberfläche stark verpackt und verdichtet sich damit. Zum Frühling hin wärmt sich die Oberfläche auf, wodurch ein Temperaturgradient entsteht, welcher jedoch nur gering ausgeprägt ist. Der Schnee, welcher im Sommer des ersten Jahres fällt, ist feinkörnig und nur wenig verpackt (geringe Dichte). Da ein Temperaturgradient nur kurzzeitig vorliegt, können die Kristalle nicht signifikant wachsen (Stufe A und B). Diese Körner werden aber zum Herbst hin aufgrund des höheren Temperaturgradienten, welcher durch die schnellere Abkühlung der Oberfläche gegenüber dem Firn, entsteht, größer. Dadurch wird eine höhere Kondensation im Firn erzeugt, welche dazu führt, dass die feinkörnigen Schneepartikel zu grobkörnigen anwachsen. Dieser grobkörnige und weniger verdichtete Schnee wird vom Winterschnee überlagert. Im zweiten, dritten und vierten Jahr kommt es zu einem rapiden Anstieg im Winter und einem kontinuierlichen Sinken der Dichte bis zum Herbst, wo es anschließend wieder abrupt ansteigt. Über mehrere Jahre betrachtet, ergibt sich ein sägezahnähnlicher Verlauf der Dichte. Nach Shimizu [1964] besitzt die Dichte damit ein saisonales Verhalten mit einer hohen Dichte und feinkörnigen Schneepartikel im Winter sowie einer niedrigen Dichte mit groben Körnern im Sommer.



Abbildung 2.7. Schneedeckenmodell nach Shimizu [1964]. Oben: Schneedichte und unten: Korngröße.

Damit wird deutlich, dass die Schichtung des Firns vor allem durch tägliche und jahreszeitliche Änderungen klimatischer Bedingungen beispielsweise Akkumulationsrate, Wind, Temperatur beeinflusst wird. Die Schichtung, welche sich an der Oberfläche ausgebildet hat, führt zu einer Variabilität in der Oberflächendichte. Diese Variabilität verändert sich mit zunehmender Tiefe. Neue Studien zeigten [Gerland, et al., 1999, Freitag et al., 2004, Hörhold et al., 2010], dass die Dichtevariabilität nicht nur kontinuierlich bis zum Erreichen der Dichte von reinem Eis (bei einer Dichte von 0,918 g/cm<sup>3</sup>) sinkt, sondern, dass diese zunächst sinkt und ein Minimum bei 11 m w.e. erlangt, aber dann wieder ansteigt. Bei einer Tiefe von 30 m w.e. erreicht die Variabilität ein zweites sekundäres Maximum, gefolgt von einem erneuten Absinken (Abbildung 2.8, schwarze Kurve).



Abbildung 2.8: Dichtevariabilität (schwarze Kurve) und Korrelation zwischen Dichte und Kalziumkonzentration (rote Kurve) für den grönländischen Firnkern B29 [Hörhold et al., 2012].

Die Evolution der saisonalen Schichtung und der kleinskaligen Dichtevariationen wird nach Alley et al. [1982] und Freitag et al. [2004] durch die unterschiedlichen Verdichtungsraten des fein- und grobkörnigen Firns verursacht. An der Oberfläche ist der feinkörnige Firn aufgrund der kleineren und engeren Verbindungen der Kristalle gegenüber dem grobkörnigen Firn stärker verdichtet [Alley et al., 1982]. Mit Zunahme der Tiefe verdichtet jedoch der grobkörnige Firn schneller, wodurch es in einer Tiefe von 11 m w.e. zu einer Überkreuzung der Dichteverläufe kommt, wodurch ein Minimum in der Dichtevariabilität entsteht [Freitag et al., 2004]. Mit weiterer Tiefenzunahme ist der grobkörnige Firn dann stärker verdichtet als der feinkörnige Firn. Folglich kommt es wieder zum Anstieg der Dichtevariabilität [Freitag et al., 2004]. Neue Studien nach Hörhold et al. [2012] ergaben, dass die Verdichtung von Spurenstoffen beeinflusst wird. Dazu wurde die Dichte mit der Kalziumkonzentration korreliert (Abbildung 2.8, rote Kurve). Zunächst wurde an der Schneeoberfläche und bis zu einer Tiefe von 11 m w.e. keine Korrelation zwischen der Dichte und der Kalziumkonzentration festgestellt, wodurch die Dichte kein saisonales Verhalten in diesen Tiefen aufweist. Ab einer Tiefe von 11 m w.e., welche mit dem Minimum in der Dichtevariabilität zusammenfällt, steigt die Korrelation an, wodurch die Dichte das saisonale Verhalten des Kalziums annimmt. Die Dichtevariabilität steigt am Minimum wieder an, da Schichten mit höherer Kalziumkonzentration schneller verdichten als jene mit einer geringeren.

#### 2.3.3 Firnverdichtungsmodelle

Firnverdichtungsmodelle dienen dazu, die Verdichtung von Schnee über Firn zu Eis zu simulieren.

Das klassische Verdichtungsmodell nach Herron und Langway [1980] bestimmt die Verdichtung in Abhängigkeit der Akkumulationsrate und der lokalen Temperatur. Dieses ist ein stationäres Modell unter der Annahme einer konstanten Temperatur *T* und konstanter Akkumulationsrate *A*. Die Oberflächendichte wird zusätzlich vorgegeben. Die Dichtevariabilität kann in das Modell über variierende Oberflächendichten eingeführt werden.

Die Verdichtungsrate  $d\rho/dt$  ergibt sich

- für  $\rho < 0.55 \text{ g/cm}^3$ 

$$\frac{d\rho}{dt} = k_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} A(\rho_{ice} - \rho)$$
(2.1)

- für 0,55 g/cm<sup>3</sup> <  $\rho$  < 0,8 g/cm<sup>3</sup>

$$\frac{d\rho}{dt} = k_2 \ e^{-\frac{E_2}{RT}} A^{0.5}(\rho_{ice} - \rho)$$
(2.2)

Dabei sind  $k_1 = 11 m^2/kg$  und  $k_2 = 575 m/(kg^{1,5}a^{0,5})$  die Ratefaktoren, R = 8,314 J/(Kmol) die Gaskonstante,  $E_1 = 10160 J/mol$  und  $E_2 = 21400 J/mol$  die Aktivierungsenergie,  $\rho_{ice}$  die Dichte von reinem Eis sowie  $\rho$  die Schneedichte. Infolge der Studie nach Hörhold et al. [2012], welche ergab, dass die Verdichtung des Firns von Spurenstoffen beeinflusst wird, wurde das klassische Verdichtungsmodell von Herron und Langway [1980], um den Spurenstoffeffekt von Freitag et al. [2013] erweitert.

Im Modell nach Herron und Langway [1980] wurde die Aktivierungsenergie *E* für die Deformation des Schnees konstant gesetzt. Nach dem Modell von Freitag et al. [2013] wird diese durch Spurenstoffe beeinflusst. Die Spurenstoffe führen dabei zur Abnahme der Aktivierungsenergie  $E([Ca^{2+}])$ . Als Spurenstoff wird in das Modell die Kalziumkonzentration über die gesamte Tiefe eingegeben. Damit ergibt sich die Aktivierungsenergie aus dem Produkt der Faktoren  $f_1$  und  $f_2$ , wobei  $f_2$  vom Faktor  $b_1$  und  $b_0$  beeinflusst wird (Formel(2.3)).

$$E([Ca^{2+}]) = f_1 f_2([Ca^{2+}]) E_{klassisch} = f_1(1 - b_1(\ln([Ca^{2+}]) - \ln(b_0)) E_{klassisch}$$
(2.3)

Dabei sind  $f_1 = 1,025$ ,  $b_1 = 0,01$  und  $b_0 = 0,5 ng/g$  (als Messungenauigkeit für das CFA-Messgerät) die bestmöglichen Parametrierungen [Freitag et al., 2013].

Die verwendeten Differenzialgleichungen für das erweiterte Modell sind

- für 
$$\rho \le 0.55$$
 g/cm<sup>3</sup>

$$d\rho = k_1 \, e^{-\frac{E([Ca^{2+}])}{RT}} (\rho_{ice} - \rho) \, \rho \, dh$$
(2.4)

- für 0,55 g/cm<sup>3</sup> <  $\rho$  < 0,85 g/cm<sup>3</sup>

$$d\rho = k_2 \, e^{-\frac{E([Ca^{2+}])}{RT}} A^{0.5}(\rho_{ice} - \rho) \, \rho \, dh \tag{2.5}$$

Die Konstanten  $k_1, k_2, R, T, A, \rho_{ice}, \rho$  und  $E_{klassisch}$  als Aktivierungsenergie für  $E_1$  und  $E_2$  werden aus dem Herron und Langway Modell [1980] übernommen, *dh* ist das vertikale Tiefenintervall.

Ins Modell nach Freitag et al. [2013] wird die Dichtevariabilität, wie auch für das Herron-Langway Modell, vorgegeben, indem die Oberflächendichte  $\rho(z = 0, t)$  sich aus der mittleren Dichte an der Oberfläche  $\bar{\rho}_{Oberfläche}$  und deren Fehler  $\sigma \rho_{Oberfläche}(t)$  zusammensetzt (Formel(2.6)).

$$\rho(z=0,t) = \bar{\rho}_{Oberfläche} + \sigma \rho_{Oberfläche}(t)$$
(2.6)

## 3 Probenmaterial

Vom Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven wurde in Kooperation mit dem Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg und dem Physikalischen Institut der Universität Bern in den Sommern 1993 bis 1995 eine Nordgrönlandtraverse (NGT) durchgeführt. Das Ziel dieser Traverse war es, Eiskerne im nördlichen Bereich Grönlands zu bohren, um die Akkumulationsraten, die Isotopengehalte und die Spurenstoffkonzentrationen zu bestimmen [Wilhelms, 1996].

Die Bohrungen der NGT-Kerne fanden im Anschluss zur Tiefenkernbohrung GRIP ("Greenland Ice Sheet Project") auf Summit (höchster Punkt eines Eisschildes) statt, durch die bereits hochaufgelöste Klimazeitreihen bis zum letzten glazialen Zyklus vorliegen. Während der Nordgrönlandtraverse wurden 13 tiefere Firnkerne mit einem Abstand von jeweils 150 km gebohrt. Diese haben eine Länge von 100 m bis 175 m und entsprechen einem Alter von rund 1000 Jahren [Fischer, 1997]. Zusätzlich wurden aller 50 km Flachbohrungen mit einer Länge von 10 m bis 15 m gebohrt, welche ein Alter von 50 Jahren repräsentieren (Abbildung 3.1) [Fischer, 1997].





Direkt nach der Bohrung werden die Kernsegmente protokolliert. Dabei wird der Kern in einen Kerntrog gepackt, wo dieser gemessen und gewogen wird. Der Durchmesser des Eiskerns beträgt ca. 9,8 cm, wodurch das Volumen des zylindrischen Kerns bestimmt werden kann. Über das Verhältnis aus Masse zu Volumen kann vor Ort bereits die mittlere Dichte (gravimetrische Felddichte) bestimmt werden.

Anschließend wird eine Tiefenzuordnung durchgeführt, indem die Kerne aneinandergereiht und mit einem Zollstock abgemessen werden. Dabei kann eine Abweichung der Tiefenzuordnung um wenige Zentimeter entstehen [Wilhelms, 1996].

Nach der Tiefenzuordnung findet eine zeitliche Datierung anhand von Vulkanschichten statt. Diese werden mittels DEP-Messungen ("Dielectric Profiling") und Leitfähigkeitsmessungen durch kratzende Elektroden bestimmt [Wilhelms, 1996]. Liegen datierte Vulkanausbrüche vor, können den Vulkanhorizonten Zeitmarken zu geordnet werden (Tabelle 3.1). Die Zeitzuordnung der dazwischen liegenden Schichten wird entweder interpoliert oder kann aufgrund von Abzählung saisonal schwankender Komponenten erfolgen.

| Name           | Datum [n. Chr.] | B19 [m] | B22 [m] | B30 [m] |
|----------------|-----------------|---------|---------|---------|
| Katmai         | 1912            | 17,50   | 24,10   | 26,50   |
| Tambora        | 1816            | 32,70   | 45,55   | 50,60   |
| Laki           | 1783            | 37,30   | 52,10   | 58,50   |
| Hekla          | 1694            | 49,00   | 68,00   | -       |
| Huaynaputina   | 1601            | -       | -       | 94,50   |
| ?              | 1514            | 71,10   | -       | 111,50  |
| Mt. St. Helens | 1479            | 75,50   | 108,55  | 118,50  |
| ?              | 1259            | 96,00   | -       | 158,00  |
| Katla          | 1179            | 104,20  | -       | -       |
| Hekla 1        | 1104            | 111,90  | -       | -       |
| Eldja          | 934             | 134,70  | -       | -       |

Tabelle 3.1: Angabe über Vulkanausbrüche: Name, Datum und Tiefenzuordnung für die Eiskerne B19, B22, B30 [Wilhelms, 1996]

Nachdem die ersten Untersuchungen durchgeführt wurden, wurden die Kernstücke jeweils in einer Tüte luftdicht verpackt. Anschließend bekommt diese eine sogenannte Bagnummerierung (Tütennummer). Die Eiskerne wurden mit dem Buchstaben B und fortlaufender Nummerierung bezeichnet (B16 bis B30). Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Eiskerne sind B19, B22 und B30 (Tabelle 3.2). Für den B19 wurden Firnstücke erst ab 10 m Tiefe gefunden. Der B22 beginnt ab 0,24 m und der B30 ab 0,26 m.

Tabelle 3.2: Koordinaten, Höhe, Länge und Alter der Bohrkerne B19, B22, B30 [Wilhelms,1996 und Schwager, 2000]

| Bohrkern | Geogr.<br>Breite [°N] | Geogr.<br>Länge [°W] | Höhenlage<br>[m] | Kernlänge<br>[m] | Zeit<br>[n. Chr.] |
|----------|-----------------------|----------------------|------------------|------------------|-------------------|
| B19      | 78,001                | 36,398               | 2234             | 150,4            | 934               |
| B22      | 79,341                | 45.912               | 2242             | 120,6            | 1479              |
| B30      | 75,000                | 42,000               | 2947             | 160,8            | 1259              |

Wilhelms [1996] hat aus den Daten, welche bei der Kernbeschreibung bestimmt wurden, die mittlere Akkumulationsrate berechnet (Tabelle 3.3). Der betrachtete Zeitraum liegt zwischen dem Lakagigarausbruch 1783 n. Chr. und dem Zeitpunkt der Bohrung. Zur Abschätzung der Temperatur wurde die Firntemperatur in 15 m Tiefe herangezogen, da diese in etwa der mittleren Jahrestemperatur entspricht [Paterson, 1994].

Tabelle 3.3: Akkumulationsrate mit Fehler für die Eiskerne B19, B22, B30 [Wilhelms, 1996] und Firntemperatur mit Fehler von ±0,5°C bei 15 m Tiefe, für B22 wurde keine Angabe gefunden, daher wurde eine Annahme getroffen [Schwager, 2000]

| Eisbohrkern | Akkumulationsrate<br>[mm w.e./a] | Firntemperatur<br>[°C] |
|-------------|----------------------------------|------------------------|
| B19         | 97,18 ± 1,64                     | -30,9                  |
| B22         | 148,70 ± 1,82                    | -30,0                  |
| B30         | 171,28 ± 1,87                    | -31,8                  |

### 4 Messmethoden

In diesem Abschnitt werden die Messmethoden zur Bestimmung der Dichte und der Spurenstoffkonzentration beschrieben. Die Dichte wird anhand der gravimetrischen und der radioskopischen Methode ermittelt, die Spurenstoffkonzentrationen hingegen mittels der kontinuierlichen Fließanalyse.

#### 4.1 Gravimetrische Dichtebestimmung

Bei der gravimetrischen Methode wird die mittlere Dichte für jeden Bag (Firnsegment aus einer Tüte) aus dem Verhältnis von Masse zu Volumen berechnet. Zum Erhalt der Masse wird jeder Eiskern gewogen. Die Bestimmung des Volumens hingegen ist schwieriger, da bereits für die Isotopenmessungen ein Teil des Firnkernes abgesägt wurde (Abbildung 4.1). Für die Berechnung der gravimetrischen Labordichte wurde die Formel (4.1) aufgestellt, dabei entspricht *m* der Masse, *r* dem Radius (4,95 cm) und *l* der Länge des Firnkerns. Die Größe  $\alpha$  ist der halbe Mittelpunktwinkel (Formel(4.2)), *b* die halbe Kreissehne (Formel(4.3)) und *c* der Kreisbogen (Formel(4.4)),

$$\rho = \frac{m}{V_{Zylinder} - V_{Isotop}} = \frac{m}{2\pi \, r^2 \, l - 0.5 \, (c \, r - 2 \, \alpha \, b) \, l} \tag{4.1}$$

$$\alpha = \arccos \frac{d-r}{r} \tag{4.2}$$

$$b = r \sin \alpha \tag{4.3}$$

$$c = \frac{2\pi r \,\alpha}{180^{\circ}} \tag{4.4}$$



Abbildung 4.1: Schnittansicht Firnkern

Die Bestimmung der Dichte basiert auf einer einfachen und zeitsparenden Messmethode. Der Nachteil dabei ist, dass nur eine grobe, räumliche Auflösung der Dichte möglich ist. Demzufolge werden die einzelnen unterschiedlich verdichteten Schichten nicht berücksichtigt.

#### Messfehler

Bereits bei der Kernbeschreibung kann es zu Messungenauigkeiten in Hinblick auf die Tiefenzuordnung und dem Durchmesser der Kerne kommen.

Die Tiefenzuordnung der Kerne findet bei der Kernbeschreibung direkt nach dem Bohren statt. Dazu werden die gebohrten Kernsegmente aneinandergereiht. Bei diesem Verfahren kann es zu geringen Abweichungen im Millimeterbereich kommen, da die Länge mittels eines Zollstocks gemessen wird. Des Weiteren können an den Anfangs- und Endkanten der Kerne Absplitterungen sein, welche das exakte Aneinanderreihen erschweren. Ein möglicher Fehler kann nur abgeschätzt werden. Wird jedoch pro 1 m Kern auf 1 cm ungenau gemessen, ergibt dies einen Fehler von 1 %.

Ebenfalls kann bei der Angabe des Durchmessers ein Fehler entstehen. Der Durchmesser wird während der Kernbeschreibung nicht für jedes Firnsegment extra gemessen. Da der Bohrer stets mit einem Bohrrohr von 10 cm arbeitet, ergibt sich für den Eiskern ein Durchmesser von 9,8 cm, welche nur stichprobenartig gemessen werden. Zwischen den Stichproben wird der Durchmesser interpoliert oder konstant auf 9,8 cm gesetzt. Abweichungen im Durchmesser können dennoch entstehen. Vor allem in den oberen 10 m, wo der Firn sehr empfindlich ist, wird mechanisch mehr vom Kern abgetragen als in tieferen Metern. Die Abweichungen für den Durchmesser werden in den oberen Metern mit 0,3 cm und in den unteren Metern mit 0,1 cm geschätzt. Wird damit angenommen, dass der Radius von 4,95 cm im oberen Firn um 1,5 cm schwankt, ergibt sich bei einer Masse von 3000 g und einer Länge von 1 m nach der Formel 7 eine Dichte von  $\rho_1 = 0,442 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_2 = 0,471 \text{ g/cm}^3$  und im unteren Firn bei einer Schwankung des Radius um 0,5 cm, einer Masse von 5000 g und einer Länge von 1 m eine Dichte von  $\rho_1 = 0,752 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho_2 = 0,768 \text{ g/cm}^3$ . Damit zeigt sich, dass im oberen Firn ein Fehler in der absoluten Dichte in einer Größenordnung von etwa  $0,03 \text{ g/cm}^3$  und im unteren Firn von  $0,02 \text{ g/cm}^3$  liegt.

An einzelnen Stücken kann der Fehler jedoch größer sein, da der Radius als konstant angenommen wird, aber beispielsweise Absplitterungen am Firn zu einem niedrigeren Radius führen. Da der Radius dann größer angenommen wird, aber die Masse geringer ist, wird die Dichte unterschätzt.

#### 4.2 Radioskopische Dichtebestimmung

Bei der Verwendung der radioskopischen Methode zur Bestimmung der Dichte wird ein Röntgen-Computertomograph verwendet, welcher in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut (EZRT) entwickelt wurde. Dieser ist weltweit einzigartig in der Größe und der Ausführung.

#### 4.2.1 Messaufbau

Der Computertomograph befindet sich in einem auf -14 °C gekühlten Raum, wodurch das Messen von Firn- und Eiskernen gewährleistet wird. Der Firnkern wird in ein Karbonfaserrohr gestellt. Das Rohr wurde für Firnkerne mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 1 m angepasst. Für die Messung wird das Rohr mit dem darin enthaltenen Firnkern auf eine Drehscheibe zwischen Röntgenquelle und Detektor gestellt (Abbildung 4.2).

Bei der Messung arbeitet die Röntgenquelle mit einer Beschleunigungsspannung von 140 kV und einer Stromstärke von 300  $\mu$ A [Freitag et al., 2013]. Als Detektor wird eine Flächenkamera mit einer Sensorgröße von 200 mm x 400 mm und einer Pixelauflösung von 4000 x 8000 Pixeln verwendet. Die Pixel haben jeweils eine Größe von 50  $\mu$ m [Freitag et al., 2013]. Um eine größere Sensitivität des Detektors zu erhalten, werden die Signale benachbarter Pixel zu einem integrativen Signal kombiniert [Freitag et al., 2013].



Abbildung 4.2: Messapparatur des Röntgen-Computertomographen

#### 4.2.2 Messmethode

Bei der Bestimmung der Dichte wird ein radioskopisches Bild durch scannen des Firnkernes erhalten. Eine Röntgenquelle emittiert dabei Bremsstrahlen [Freitag et al., 2013], welche auf den Firnkern treffen und dort absorbiert, gestreut und transmittiert werden. Die transmittierte Strahlung wird von einem Detektor wahrgenommen, welcher ein grauwertcodiertes Intensitätsbild (radioskopisches Bild) ausgibt [Freitag et al., 2013].

Die Röntgenquelle und der Detektor bewegen sich bei der Messung parallel entlang des Firnkernes, wobei der Kern mit einer räumlichen Auflösung von 0,12 mm gescannt wird [Freitag et al., 2013]. Bei der Messung wird eine Folge von Grauwertbildern erhalten, welche zu einem Gesamtgrauwertbild zusammengefügt werden, indem von jedem einzelnen Bild nur der Zentralstrahlbereich verwendet wird (Abbildung 4.3).



Abbildung 4.3: Radioskopisches Bild vom B22 Bag12 aus der Tiefe von 11 m (links) bis 12 m (rechts)

#### 4.2.3 Dichtebestimmung

Die Röntgenquelle emittiert Bremsstrahlung mit einer entsprechenden Strahlungsintensität [Freitag et al., 2013].

Die transmittierte Strahlungsintensität, welche vom Detektor wahrgenommen und als Grauwertbild ausgegeben wird, ist abhängig von der Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlen und der Schichtdicke des Firnkerns [Freitag et al., 2013].

Um die transmittierte Strahlungsintensität  $I_1$  zu bestimmen, wird das Lambert-Beersche Gesetz verwendet [Freitag et al., 2013]. Mit diesem Gesetz wird die Abschwächung der Intensität der einfallenden Strahlen  $I_0$  beschrieben, wenn diese ein Medium durchströmen [Liljequist und Cehak, 1979]. Die Abschwächung ist abhängig vom Absorptionskoeffizient k und der Schichtdicke  $\tau$  und wird über eine exponentielle Funktion beschrieben (Formel(4.5)) [Liljequist und Cehak, 1979]. Der Absorptionskoeffizient ist wiederum abhängig von der absorbierenden Substanz. Dieser nimmt mit größer werdender absorbierender Substanz einen höheren Wert an, da diese mehr Strahlen absorbieren kann. Dies führt zu einer Abnahme der transmittierten Strahlung [Liljequist und Cehak, 1979].

$$I_1 = I_0 e^{-k\tau_{Eis}} \tag{4.5}$$

Die Absorption von Strahlen und damit auch der Absorptionskoeffizient sind wellenlängenabhängig. Die weichen Röntgenstrahlen werden im Vergleich zu den harten Röntgenstrahlen stärker absorbiert. Aus diesem Grund wird die transmittierte Strahlungsintensität aus der Summe zweier exponentieller Funktionen bestimmt, welche einmal den Absorptionskoeffizienten für die weiche und einmal für die harte Strahlung berücksichtigen [Freitag et al., 2013](Formel(4.6)).

$$I(\tau_{Eis}) \approx I_{0,weich} e^{-k_{weich}\tau_{Eis}} + I_{0,hart} e^{-k_{hart}\tau_{Eis}}$$
(4.6)

Um die transmittierte Strahlungsintensität in Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten und der Schichtdicke zu bestimmen, wird eine Kalibrierung durchgeführt. Dabei wird ein porenfreier Eiskeil mit einer Länge und Breite von jeweils 8,5 cm und einer Höhe von 5 cm gescannt. Aufgrund der Geometrie des Eiskeils ist es möglich, die transmittierte Strahlungsintensität für ein porenfreies Eis in Abhängigkeit von unterschiedlichen Schichtdicken zu bestimmen. Die experimentell bestimmte Schichtdicke und die daraus resultierende transmittierte Strahlungsintensität werden in einem Diagramm abgebildet. Unter Vorgabe der Formel (4.6) und der Absorptionskoeffizienten ( $k_{weich} = 0,005$  und  $k_{hart} = 0,023$ ) wird der exponentielle Fit berechnet, welcher als Kalibrierungskurve dient (Abbildung 4.4).



Abbildung 4.4: Kalibrierungskurve [Freitag et al., 2013].

Für jeden am Detektor empfangenen Strahl kann aus der transmittieren Strahlungsintensität mithilfe der Kalibrierungskurve die Schichtdicke für jeden Punkt entlang der Firnkernbreite bestimmt werden (Abbildung 4.5).

Da angenommen wird, dass der Eiskern eine zylindrische Form hat und die horizontalen Schichten homogen sind, wird die Formel (4.7) aufgestellt [Freitag et al., 2013]. Diese ist abhängig von der relativen Dichte  $n_{Eis}$ , dem Radius r und der Mittelpunktkoordinate a des zylindrischen Firnkerns in x-Richtung. Die Variable x stellt die Position innerhalb der horizontalen Schicht z dar. Für die Bestimmung von  $n_{Eis}$ , r und a wird ein laufender Mittelwert über neun horizontale Schichten bestimmt [Freitag et al., 2013]. Dies entspricht einer räumlichen Auflösung von 1 mm.

Für jede dieser berechneten mittleren horizontalen Schicht wird unter Vorgabe der Formel (4.7) an den gemessenen Schichtdicken ein Fit angepasst, wodurch  $n_{Eis}$ , r und abestimmt werden [Freitag et al., 2013]. Der Radius kann vor der Messung als Konstante festgelegt werden. Da bei der gravimetrischen Methode ein Radius von 4,95 cm verwendet wurde, wird dieser Wert herangezogen, wodurch ein Vergleich der Ergebnisse ermöglicht wird.

$$\tau_{Eis}(x, z = const) = 2n_{Eis}\sqrt{r^2 - (x - a)^2}$$
(4.7)

Abbildung 4.5: Schichtdicke in Abhängigkeit der Breite des Firnkernes für einen zentralen Strahl [Freitag et al., 2013].

Bei der Multiplikation der relativen Dichte  $n_{Eis}$  mit der Dichte von reinem Eis  $\rho_{Eis}$  bei einer Temperatur von -14 °C (Temperatur des Kaltraums) wird für jede mittlere horizontale Schicht die Dichte erhalten (Formel (4.8)) [Freitag et al., 2013].

$$\rho(z) = n_{Eis} * \rho_{Eis} \tag{4.8}$$

Obwohl eine Mittelung von neun horizontalen Schichten durchgeführt wurde, ist mit 1 mm immer noch eine sehr hohe räumliche Auflösung gegeben. Die Vorbereitung und die Messung eines 1 m langen Kerns sind mit ca. 15 Minuten wenig zeitintensiv. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese Messmethode ein bildgebenes Verfahren ist. Die gemessenen Dichtedaten können daher direkt mit dem Grauwertbild verglichen werden. So können Ausreißer in den Dichtedaten beispielsweise als Eisschicht im Bild wahrgenommen werden.

#### 4.2.4 Datenauswertung

Da vom Röntgen-Computertomograph lediglich die Grauwerte ausgegeben werden, wurde von Freitag et al. [2013] ein R-Skript zur Bestimmung der Dichte geschrieben. Dieses wurde entsprechend für die in dieser Arbeit verwendeten Daten angepasst.

Nachdem die Dichte erhalten wurde, wurden um Bruchstellen und an den Anfangs- und Endpunkten jeweils 60 Datenpunkte entfernt, da dort fehlerhafte Werte bei der Messung entstehen. Auch an Stellen mit starken Absplitterungen am Firnkern können Messfehler auftreten, welche ebenfalls eliminiert wurden.

Anschließend wurde eine Tiefenzuordnung der Dichtedaten einerseits gegenüber der Tiefe in Meter (Schneetiefe) und andererseits in Meter Wasseräquivalent (Wassertiefe) durchgeführt. Die Darstellung der Dichte gegenüber der Wassertiefe ermöglicht es, Dichtedaten von Kernen aus Regionen mit unterschiedlichem klimatischem Einfluss (z.B. Variation der Akkumulationsrate) zu vergleichen.

Um das Wasseräquivalent  $z_{m w.e.}$  berechnen zu können (Formel (4.10)), wurden zunächst die Dichtedaten  $\rho$  mit der entsprechenden Tiefenangabe in Metern  $z_m$  für jeden Firnsegment aneinander gereiht. Wichtig bei der Berechnung ist ein lückenfreier Datensatz der Dichte. Dies ist aufgrund von Brüchen und am Übergang zweier Firnsegmente nicht der Fall. Daher wurde die hochaufgelöste Dichte gegenüber der Tiefe in Metern dargestellt und ein exponentieller Fit angelegt. Mit Hilfe dieses Fits (Formel (4.11) bis (4.13)) wurden die Lücken in den Dichtedaten zur Berechnung des Wasseräquivalentes ersetzt.

$$z_{m \, w.e.,1} = z_{m,1} \rho_1 \tag{4.9}$$

$$z_{m w.e.,i} = z_{m w.e.,i-1} + (z_{m,i} - z_{m,i-1})\rho_i$$
(4.10)

Exponentieller Fit B19:

$$\rho_{Kalibriert,i} = 0,96861 - 0,61480 \, e^{-0,023911z_{m,i}} \tag{4.11}$$
Exponentieller Fit B22:

$$\rho_{Kalibriert,i} = 0.95261 - 0.60148 \, e^{-0.022214 z_{m,i}} \tag{4.12}$$

Exponentieller Fit B30:

$$\rho_{Kalibriert,i} = 0.94802 - 0.57827 \, e^{-0.022048z_{m,i}} \tag{4.13}$$

Um einen Vergleich mit der gravimetrischen Labordichte und der gravimetrischen Felddichte durchführen zu können, musste die hochaufgelöste radioskopische Dichte auf eine Bag gemittelt werden. Dazu wurde für jeden Bag das arithmetische Mittel der Dichte  $\overline{\rho}$  gebildet.

$$\overline{\rho} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \rho_i}{n} \tag{4.14}$$

Die Bestimmung der Dichtevariabilität erfolgte mittels der Standardabweichung, da die Streuung der Dichte mit der Tiefe betrachtet werden soll. Aus den Dichtedaten werden Eisschichten eliminiert, da diese den Wert der Standardabweichung verfälschen würden.

Um die Variabilität zwischen den Kernen B19, B22 und B30, sowie mit Daten aus der Literatur vergleichen zu können, wurde die Standardabweichung  $\sigma$  über 1 m w.e. berechnet.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\rho_i - \bar{\rho})^2}{n}}$$
(4.15)

#### 4.2.5 Messfehler

Bei der radioskopischen Dichte können Messungenauigkeiten bereits bei der Kalibrierung entstehen. Dafür wurden Kalibrierungsmessungen mit unterschiedlich angenommener Eiskeilbreite (84 mm, 85 mm und 86 mm) durchgeführt (Abbildung 4.6). Zu erkennen ist, dass die Abweichungen mit der Tiefe zunehmen und am Firn-Eis-Übergang zu einem Unterschied pro 1 mm von 0,01 g/cm<sup>3</sup> führen. Dabei ändert sich der absolute Fehler, wohingegen die Variabilitäten gleich bleiben.



Abbildung 4.6: Dichte des B30 berechnet mit der Kalibrierungsgerade für einen Kalibrierungskeil von 86 mm (schwarze Kurve), 85 mm (dunkelgraue Kurve) und 84 mm (hellgraue Kurve) mit einem Radius von 49,5 mm.

Auch eine Änderung des angenommenen Kernradius (49,0 mm und 49,5 mm) führt zu einer Abweichung der mittleren Dichte (Abbildung 4.7). Diese liegt am Firn-Eis-Übergang bei 0,005 g/cm<sup>3</sup>.



Abbildung 4.7: Dichte des B30 berechnet mit der Kalibrierungsgerade für einen Kalibrierungskeil von 86 mm und einem Radius von 49,0 mm (schwarze Kurve) und 49,5 mm (graue Kurve).

# 4.3 Kontinuierliche Fließanalyse zur Bestimmung der Spurenstoffkonzentration

Mit der Methode der kontinuierlichen Fließanalyse (engl.: Continuous Flow Analyses – CFA) werden die Kerne bei kontinuierlichem Schmelzen auf verschiedenen Größen untersucht.

Am Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven werden die Kalzium- und Staubkonzentration, die Partikelgröße und die elektrolytische Leitfähigkeit der Kerne gemessen. An der Universität in Bern können zusätzlich noch die Konzentrationen von Natrium (Na<sup>+</sup>), Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) bestimmt werden.

Sowohl in Bremerhaven als auch in Bern werden mit einem sogenannten Autosampler Probenmaterial in Akküvetten abgefüllt, um weitere Konzentrationen an Kat- und Anionen (z.B. Sulfat und Magnesium) mittels eines Ionenchromatographen zu messen.

## 4.3.1 Messaufbau

Die Messapparatur kann räumlich in zwei Systeme unterteilt werden. In einem Kaltraum, welcher auf -15 °C gekühlt wird, befindet sich das Schmelzsystem und in einem mit Raumtemperatur das Pump- und Messsystem, sowie ein Computer zur Datenerfassung.

Das Schmelzsystem besteht aus einer Halterung mit verstellbarer Führungsschiene und einem Gewicht, einem Schmelzkopf, einer Heizung sowie einem Temperaturfühler (Abbildung 4.8).

Das zu untersuchende Firnsegment wird in die Schiene gebettet und mit der Halterung befestigt. Auf dem Firnsegment befindet sich ein Gewicht, welches beim Schmelzen auf den Schmelzkopf gedrückt wird. Mittels einer Heizung wird der Schmelzkopf erwärmt, wodurch der Firn geschmolzen wird. Ein Temperaturfühler dient zur Kontrolle und Regelung der Schmelztemperatur.

Der Schmelzkopf besitzt eine runde Schmelzfläche mit einem inneren und einem äußeren Part. Der Durchmesser für den inneren Part beträgt 2,5 cm und für den äußeren Part 6,0 cm. Damit ist die Größe der zu schmelzenden Kerne vorgeschrieben. Da die gebohrten Kerne mit einem Durchmesser von 10 cm wesentlich größer sind, müssen diese zuerst gesägt werden (siehe 4.3.3 Messvorbereitung und Messung).

Der Schmelzkopf ist mit Kapillaren versetzt. Die Kapillaren sind so konstruiert, dass diese eine höhere Kapillarkraft besitzen als der Firn. Dadurch wird verhindert, dass das geschmolzene Wasser in den Firn gezogen wird.

Mittels einer Pumpe wird das Schmelzwasser durch die Kapillaren gesaugt. Lediglich das Schmelzwasser aus dem inneren Ring gelangt ins Messsystem. Dadurch wird gewährleistet, dass das Schmelzwasser nicht von außen durch Umgebungsluft kontaminiert wird. Eine Kontamination würde das Messergebnis beeinflussen. Das Schmelzwasser aus dem äußeren Ring wird nicht weiter verwendet.



Abbildung 4.8: Schmelzsystem der CFA-Anlage

Als Pumpsystem dient eine Schlauchquetschpumpe, welche das Schmelzwasser aus dem inneren Part über rollende Walzen ansaugt. Anschließend strömt das Schmelzwasser zu einem Entgaser, welcher die Luftblasen vom Wasser trennt. Die Luftblasen würden zu Messfehlern im Messsystem führen. Um zwischen zwei Messungen keine Luft im System zu erhalten, wird Milli-Q Wasser durch dieses gepumpt. Ein Masterventil schaltet von Milli-Q Wasser auf Probenmaterial um, sobald die Messung startet.

Im Messsystem wird das Schmelzwasser durch ein Schlauchsystem aufgeteilt, wodurch jede Komponente separat entsprechend der Messprinzipien analysiert wird. Die Ergebnisse werden als Spannungssignale an den Computer gesendet, wo diese mit einer Kalibrierungskurve in Konzentrationen umgerechnet werden. Der Staubanteil und die Leitfähigkeit werden direkt gemessen, wodurch keine Umrechnung erfolgt.

### 4.3.2 Messprinzip

Eine Übersicht zu den Messprinzipien der zu untersuchenden Spurenstoffe ist in der Tabelle 4.1 gegeben.

| Spurenstoff   | Messmethode      |  |
|---------------|------------------|--|
| Kalzium       | Fluoreszenz      |  |
| Ammonium      | Fluoreszenz      |  |
| Natrium       | Absorption       |  |
| Nitrat        | Absorption       |  |
| Staub         | Absolute Messung |  |
| Leitfähigkeit | Absolute Messung |  |

Tabelle 4.1: Übersicht zu den Messmethoden der einzelnen Spurenstoffe, des Staubanteils und der Leitfähigkeit

Die Messung der Leitfähigkeit, die Anzahl der Partikel und deren Korngrößenverteilung sind eine absolute Messung. Dies bedeutet, dass die Werte direkt ausgegeben werden und keine Umrechnung mittels einer Kalibrierungskurve notwendig ist. Bei dieser Messung werden im Vergleich zur Fluoreszenz- und Absorptionsmessung keine Chemikalien verwendet.

Die elektrolytische Leitfähigkeit wird mit einer Durchflussmesszelle bestimmt. Dabei wird eine Wechselspannung an ein Elektrodenpaar angelegt, welche im Kontakt mit dem Schmelzwasser steht. Der Widerstand kann über die Spannung und den Strom bestimmt werden. Über die Zellkonstante, welche ein Geometriefaktor ist, wird anschließend die elektrolytische Leitfähigkeit bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung ist in der Dissertation von Ruth [2002] zu finden.

Die Anzahl der unlöslichen Partikel und deren Korngrößenverteilung werden mit einem Partikeldetektor ermittelt. Das Schmelzwasser wird durch eine Detektorzelle gepumpt und anschließend mit einem Laser bestrahlt. Die emittierte Strahlung besitzt eine Wellenlänge von 670 nm. Der Detektor misst die Abschwächung der transmittierten Strahlung für jedes Partikel, wodurch die Partikelgröße bestimmt werden kann [Ruth et al., 2008]. Der Messbereich liegt zwischen einem Partikeldurchmesser von 1 µm bis 15 µm [Kaufmann et al, 2008]. Ein Partikelsensor misst die Anzahl der Partikel, welche pro Sekunde die Zelle durchströmen. Da die Fließrate bekannt ist, kann die Anzahl der Partikel pro ml berechnet werden [Kaufmann et al, 2008].

Bei der Bestimmung der Spurenstoffkonzentrationen unter Verwendung von Reagenzien werden entweder die Messmethode der Fluoreszenz oder die der Absorption angewendet.

Bei der Messung mittels Fluoreszenz wird das Schmelzwasser mit einem Reagenz innerhalb eines lichtdichten Schlauches vermischt. Die Konzentration dieses Gemisches wird mit Hilfe eines Durchflussfluoreszenzphotometers, welches eine Cadmiumlampe enthält, gemessen. Durch die Lampe werden die Ionen aus ihrem Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand überführt. Beim Übergang in den Ausgangszustand emittieren diese polychromatisches Licht. Ein Monochromator filtert das Licht für eine bestimmte Wellenlänge, welche anschließend durch einen Photomultiplier gemessen wird. Dieser leitet als Ausgangssignal eine Spannung an den Computer weiter. Die Spannung wird anschließend anhand einer Kalibrierungskurve in die Spurenstoffkonzentration umgerechnet.

Bei der Messung von Nitrat und Natrium wird die Absorptionsmethode angewendet. Bei der Messung des Nitras wird ein Absorptionsspektrometer mit einer intergierten Cadmiumlampe und beim Natrium eine mit phosphorbeschichtet Quecksilberlampe verwendet [Röthlisberger et al., 2000].

Aufgrund des kontinuierlichen Messens kann eine hohe räumliche Auflösung erreicht werden. Diese variiert je nach Spurenstoff zwischen 1 cm bis 5 cm. Da die Spurenstoffe meist saisonal eingetragen werden, ist es möglich, jahreszeitliche Schwankungen zu erkennen. Dies ist vor allem bei der Datierung von Eiskernen sehr wichtig. Um eine vergleichbare Auflösung mit diskreten Messverfahren (z. B. Ionenchromatografie) zu erreichen, muss ein hoher und zeitintensiver Aufwand betrieben werden.

Bei der kontinuierlichen Messung werden die Spurenstoffkonzentrationen zeitgleich bestimmt, sodass ein zeitnahes Auswerten der Daten möglich ist.

Dadurch, dass bei der kontinuierlichen Messung nur der innere Part des Firnkernes als Probenmaterial verwendet wird und dieser nicht in Kontakt mit der Luft oder anderen Behältern kommt, ist eine hohe Dekontamination gewährleistet. Bei diskreten Verfahren wird das Probenmaterial abgefüllt, wodurch es von außen verunreinigt werden kann. Zudem kann es zu einer Kontamination durch den Probenbehälter kommen.

Ein großer Nachteil dieses Messverfahrens ist, dass der Firnkern zerstört und geschmolzen wird. Aufgrund dessen muss stets ein fehlerfreies und funktionsfähiges System gegeben sein, da ansonsten Probenmaterial verloren geht.

### 4.3.3 Messvorbereitung und Messung

Bevor die Kerne gemessen werden können, müssen diese auf die entsprechende Größe gesägt werden. Für die Messung ist eine Kernfläche von 3,5 cm x 3,5 cm ausreichend. Die Kernfläche sollte nicht größer geschnitten werden, da ansonsten zu viel Schmelzwasser entsteht, welches über den äußeren Rand des Schmelzkopfes fließen könnte. Eine kleinere Kernfläche würde dafür sorgen, dass nicht genügend Rand vom Eiskern, welcher ebenfalls kontaminiert sein kann, eliminiert wird.

Für alle drei Eiskerne B19, B22 und B30 wurde der gleiche Schnittplan aufgestellt (Abbildung 4.9). Da bereits das Isotopenstück fehlt, wurde zu nächst ein paralleler Schnitt durchgeführt. Dieses abgesägt Stück wird ins Archiv überführt und kann für spätere Messungen verwendet werden. Anschließend wird die linke Seite abgesägt und für neue Isotopenmessungen verwendet. Als nächstes werden das erste und anschließend das zweite CFA-Stück gesägt. Lediglich das erste CFA-Stück wird für diese Arbeit verwendet. Das zweite CFA-Stück ging ebenfalls ins Archiv und das nach dem Sägen der jeweiligen Kerne verbleibende rechte Stück wird für Standardmessungen gesammelt.

Anschließend wird Milli-Q Wasser gefroren und in 3,5 cm x 3,5 cm x 5 cm große Stücken gesägt, welche vor jedem zu untersuchenden Firnsegment gepackt werden.

Nachdem das Probenmaterial und das Milli-Q Wasser gesägt wurden, kann das Messsystem vorbereitet werden. Dazu müssen die Offsets der Schläuche für jeden Spurenstoff bestimmt werden, damit bei der Messauswertung eine exakte Tiefenzuordnung besteht.



Abbildung 4.9: Schnittplan für das Sägen der CFA-Stücke der Kerne B19, B22 und B30

Um die Messungen durchführen zu können, müssen zunächst die Reagenzien angemischt werden, welche mehrere Tage bis Wochen haltbar sind.

Anschließend werden die Kalibrierungskurven zur Umrechnung der Spannungssignale in Konzentrationen bestimmt. Dies wird zu Beginn jedes Messtages und nach jedem vierten Messdurchlauf mittels unterschiedlich konzentrierter Standards durchgeführt.

Das Ziel dieser Standardmessung ist die Bestimmung der Kalibrierungskurve für jeden Spurenstoff unter den aktuellen Messbedingungen. Diese können sich ändern, wenn Änderungen im System entstehen beispielsweise wenn Schläuche gewechselt oder das Reagenz erneuert werden.

Bei der Standardmessung werden für jeden Spurenstoff verschiedene Anzahlen an Standards verwendet (Tabelle 4.2). Eine Kalibrierungsgerade wird für die stabilen Spurenstoffe verwendet. Das Natrium hingegen ist relativ instabil, wodurch eine exponentielle Kurve verwendet wird. Für die Leitfähigkeit und den Staub muss keine Kalibrierungskurve bestimmt werden, da der Wert direkt ausgegeben wird.

| Spurenstoff   | Anzahl der Standards | Kalibrierungskurve |
|---------------|----------------------|--------------------|
| Kalzium       | 3                    | Linear             |
| Ammonium      | 1                    | Linear             |
| Natrium       | 3                    | Exponentiell       |
| Nitrat        | 2                    | Linear             |
| Staub         | 0                    | -                  |
| Leitfähigkeit | 0                    | -                  |

Tabelle 4.2: Übersicht über die Spurenstoffe und die Anzahl der Standrads, welche für die Bestimmung der Kalibrierungskurve verwendet werden.

Für die Bestimmung der Kalibrierungskurven werden unterschiedlich konzentrierte Standards angemischt. Während der Standardmessung schaltet das Masterventil von Probenmaterial auf Standard um. Die Standards strömen nacheinander jeweils 3 Minuten durch das Messsystem, indem diese zunächst mit dem Reagenz vermischt und entsprechend der Messmethode gemessen werden. Als Ergebnis werden die Spannungen ausgegeben. Die bekannten Konzentrationen werden gegenüber den resultierenden Spannungssignalen dargestellt, wodurch anschließend die Kalibrierungsgerade bestimmt wird (Abbildung 4.10).



Abbildung 4.10: Kalibrierungsgerade für die Kalziumkonzentration

Nachdem alle Vorbereitungen abgeschlossen sind, kann die Messung beginnen. Dazu wird das zu untersuchende Firnsegment aus der Schlauchfolie genommen und vom restlichen Sägemehl gesäubert. Anschließend wird die Länge gemessen, die Lage der Bruchstellen gekennzeichnet und Marker auf die Kerne gezeichnet. Die Lage der Marker wird ebenfalls notiert.

Um auch die Kerne am oberen und unteren Ende zu dekontaminieren, werden jeweils 5 mm abgehobelt. Dies wird auch an Bruchstellen wiederholt. Schiefe Bruchstellen werden bis diese eben sind abgehobelt. Dadurch wird gewährleistet, dass das Firnsegment an allen Ecken gleichmäßig schmilzt.

Anschließend werden die Segmente wieder aneinander gelegt und die neue Länge gemessen. Die Marker werden wieder an ihre Ausgangsposition verschoben. Aufgrund des Abhobelns sind Lücken zwischen den Segmenten entstanden. Die Länge dieser Lücken wird notiert. Dies dient bei der Auswertung zur exakten Tiefenzuordnung.

Das gefrorene Milli-Q Wasser wird dekontaminiert, indem ebenfalls 5 mm an der Oberund Unterkante abgehobelt werden. Die Länge des Stückes wird notiert. Das Milli-Q Wasser und die Firnsegmente werden in die Schiene gelegt, welche daraufhin an der Halterung befestigt wird.

Die dokumentierten Daten wie die Länge des Kerns vor dem Hobeln, die Länge des Kerns nach dem Hobeln, die Position und die Länge der Bruchstücke und die Anfangstiefe werden in das Programm eingegeben, welches die Spannungssignale während der Messung zeitgleich darstellt und speichert.

Anschließend wird die Schmelztemperatur eingestellt, welche die Schmelzgeschwindigkeit regelt. Versucht wurde eine konstante Schmelzgeschwindigkeit von 3,6 cm/min zu erhalten, woraufhin die Schmelztemperatur angepasst werden musste. Diese ändert sich in Abhängigkeit der Tiefe und der Dichte des Firns. Mit zunehmender Tiefe und damit auch der Dichte muss die Schmelztemperatur hochgeregelt werden. Der Grund dafür ist, dass mit der Tiefe der Luftanteil abnimmt. Demzufolge ist auf der gleichen Fläche in den tieferen Metern ein höherer Eisanteil. In den ersten Metern wurde eine Schmelztemperatur von 26 °C angelegt. In einer Tiefe von 70 m betrug diese 34 °C.

In Abhängigkeit der Dichte beträgt die Schmelz- und Messzeit insgesamt 20 Minuten bis 45 Minuten. Dabei gilt, dass der Firn bei niedriger Dichte schneller schmilzt als bei hoher Dichte. Die räumliche Auflösung der Kalziumkonzentration beträgt 5 cm und die der Staubpartikel 1 cm.

## 4.3.4 Messproblematik

Während der gesamten Messzeit sind immer wieder Probleme aufgetreten, welche zu starken Zeitverzögerungen der Messungen führten und schließlich dafür sorgten, dass lediglich einer der drei Firnkerne (B30) gemessen werden konnte. Aus diesem Grund wurde an der Universität in Bern für jeden Kern jeweils 10 m gemessen.

Probleme:

- Masterventil defekt
- Entgaser lief trotz richtiger Einstellung der Schmelztemperatur und Schmelzgeschwindigkeit leer, wodurch Luft ins Messsystem gelangte
- Teilweise hohe Spurenstoffkonzentration im Firn→Schläuche verstopften an schwer sichtbaren Stellen→ Schmelzkopf verstopfte (Reinigung nur mit großem Aufwand und speziellen Geräten möglich)

## 4.3.5 Datenauswertung

Die Kalibrierung der Daten wird mit der sogenannten "Calibration and Analysis Software" durchgeführt. Dazu werden zunächst die gemessenen Daten der Standardmessung ins Programm eingelesen (Abbildung 4.11). Anschließend werden die Blanks gesetzt, wodurch die Basislinie festgelegt wird. Als Blank wurde Milli-Q Wasser verwendet. Danach werden die Cursor für die drei Standards gesetzt. Mit Vorgabe der angelegten Standardkonzentrationen und den gemessenen Spannungssignalen berechnet das Programm die Kalibrierungskurve, welche bereits auf die Basislinie geeicht ist.



Abbildung 4.11: Bestimmung der Kalibrierungskurve für das Kalzium mit der Software "Calibration and Analysis". Die blauen Cursors stellen die Blanks dar, welche zur Festlegung der Basislinie dienen. Die roten Cursors geben das Plateau des jeweiligen Standards an.

Bei der Datenauswertung werden die Kurven der gemessenen Firnkerne, sowie die entsprechende Kalibrierungskurve eingelesen (Abbildung 4.12). Das Programm setzt bereits die Anfangs- und Endpositionen sowie die Bruchstellen. Des Weiteren berücksichtigt dieses die Offsets der Schläuche und des gefrorenen Milli-Q Wassers, welches bei der Messung vor dem Firnsegment gelegt wurde.

Zunächst werden erneut die Blanks gesetzt, um die Basislinie festzulegen. Danach werden die Anfangs- und die Endposition, sowie die Bruchstellen betrachtet. Liegen noch Kontaminationen vor, welche durch unrealistische Peaks an den Stellen zu erkennen sind, werden diese eliminiert. Weitere Messfehler (z.B. durch eine Luftblase im System) werden durch den NaN Cursor entfernt.

Bereits während dessen wird unterhalb der Grafik eine zweite Grafik dargestellt. Dort wird die Kurve angezeigt, wie diese unter den entsprechenden Cursoreinstellungen aussieht. Zudem wird die Kurve bereits gegen die Tiefe in Metern dargestellt. Die Daten der jeweiligen Firnsegmente werden anschließend gespeichert und über den Befehl "Merge" aneinander gereiht.



Abbildung 4.12: Datenauswertung des Kalziums für den B30 Bag50. Die blauen Linien stellen die Blanks dar, welche die Basislinie festlegen. Die orangenen Linien stehen für die Anfangs- und Endposition sowie für Bruchstellen.

## 4.3.6 Messfehler

Messungenauigkeiten können durch Dispersion auftreten. Die Dispersion kann einerseits durch das parabolische Fließen des Schmelzwassers in den Schläuchen bedingt werden. Anderseits entsteht diese bei der Vermischung des Schmelzwassers mit dem Reagenz. Je länger dabei der Schlauch ist, desto länger ist die Vermischung und desto ausgeprägter ist die Dispersion. Die Konzentration des Spurenstoffes bleibt dabei erhalten. Lediglich die Maximalkonzentration der einzelnen Peaks wird nicht erreicht. Eine ausführliche Beschreibung des Dispersionseffekts ist in der Veröffentlichung von Sigg et al. [1994] zu finden.

Ein weiterer Fehler könnte beim Anmischen der Standardlösungen entstehen. Diese wird nicht direkt angemischt, sondern über einen Zwischenstandard. Dadurch kann es zu Konzentrationsverlusten kommen.

Zur Festlegung der Basislinie wird Milli-Q Wasser verwendet. Das Milli-Q Wasser muss dazu frei von Spurenstoffen sein, da diese sonst zu Messungenauigkeiten führen können.

# 5 Ergebnisse

# 5.1 Dichte

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Dichte, welche mittels der radioskopischen Methode gemessen wurden, dargestellt. Dazu wird zunächst die radioskopische Dichte im Tiefenverlauf betrachtet. Exemplarisch wird für einen Meter des B22 die radioskopische Dichte zusammen mit dem Grauwertbild dargestellt. Anschließend findet ein Vergleich der radioskopischen, der gravimetrischen Labor- und Felddichte statt. Die mittlere radioskopische Dichte der Kerne B19, B22 und B30 werden ebenfalls verglichen. Zuletzt werden Schwankungen und Variabilitäten im Dichteverlauf betrachtet.

## 5.1.1 Radioskopische Dichte

Bei der Messung der radioskopischen Dichte wurde der B19 bis zu einer Tiefe von 67,7 m untersucht. Die Firnkerne für die Tiefen bis 10 m und zwischen 39 m und 45 m wurden nicht gefunden. Dies begründet die Lücken in der Abbildung 5.1. Sowohl der B22 als auch der B30 wurden bis 71 m gemessen.

Die radioskopische Dichte der Kerne B19, B22 und B30 wurde in Abhängigkeit der Tiefe dargestellt (Abbildung 5.1). Deutlich zu erkennen ist, dass die Dichte in einem 0,1 g/cm<sup>3</sup> breiten Band mit der Tiefe kontinuierlich zunimmt. In der komprimierten Darstellung der gesamten Messdaten über die kompletten Firnbereich sind die Tiefen der kritischen Dichten, welche die Verdichtung in Stadien mit verschiedenen dominanten Verdichtungsprozessen unterteilen (0,55 g/cm<sup>3</sup>, 0,73 g/cm<sup>3</sup> und 0,83 g/cm<sup>3</sup>), nicht deutlich von der Schichtungsvariabilität unterscheidbar. Einzig für B30 und nur für die kritische Dichte von 0,55 g/cm<sup>3</sup> ist ein leichter Knick im Dichteprofil zu erkennen.

Charakteristisch für die hochaufgelösten Dichteprofile sind unregelmäßig auftretende schmale Dichtepeaks, die aus dem Variabilitätsbands der Dichte herausstechen. Diese sind assoziiert mit Eislinsen, d.h. mit Schichten in denen Schmelzwasser gefror. Dabei ist auffällig, dass der B30 weniger Eisschichten als der B19 und der B22 besitzt. Dies wurde ebenfalls bei der Betrachtung der Kerne während der Messung protokolliert. Peaks mit



Dichten unterhalb des Variabilitätsbandes treten nicht auf. Die mittlere Oberflächendichte beträgt für den B22 0,35 g/cm<sup>3</sup> und für den B30 0,37 g/cm<sup>3</sup> (Abbildung 5.1).

Abbildung 5.1: Tiefenverlauf der radioskopischen Dichte für den Kern B19, B22 und B30

Für eine detaillierte Darstellung der hochaufgelösten Dichte, wird jeweils ein Meter betrachtet (siehe Anhang A.1). Exemplarisch wird für den B22 das Grauwertbild und die entsprechende Dichte für die Tiefen 11 m bis 12 m gezeigt (Abbildung 5.2). Bei einer Tiefe von 11,26 m befindet sich ein Bruch im Firnkern, welcher im Grauwertbild weiß dargestellt ist. Die Dichtewerte wurden ± 1 cm zur Bruchstelle entfernt.

Im Grauwertbild ist deutlich die Schichtung des Firns zu erkennen. Die dunklen Schichten sind gegenüber den hellen Schichten stärker verdichtet. Dies wird durch die Betrachtung der Dichte bestätigt. Bei dem direkten Vergleich der Dichte mit dem Grauwertbild ist zu sehen, dass bei Auftreten einer dunklen Schicht die Dichte ohne Verzögerung ansteigt und bei einer hellen Schicht absinkt. Selbst sehr dünne Schichten wie zum Beispiel bei 11,59 m sind in der Dichte projiziert.



Abbildung 5.2: Grauwertbild und entsprechende radioskopische Dichte (rote Linie) für den B22 aus den Tiefen 11 m bis 12 m.

Um einschätzen zu können, inwiefern die gemessene radioskopische Dichte mit der gravimetrischen Labor- und Felddichte übereinstimmt, werden diese vergleichend für den B22 dargestellt (Abbildung 5.3). Die Felddichte wurde pro gebohrtes Kernsegment berechnet, wohingegen die Labordichte für einen Meter bestimmt wurde. Für den Vergleich wurde die radioskopische Dichte über einen Meter gemittelt.

Die Kurven der mittleren radioskopischen Dichte und der gravimetrischen Labordichte weichen nur gering voneinander ab. Die gravimetrische Felddichte hingegen schwankt teilweise deutlich um die beiden Kurven. Starke Abweichungen sind vor allem bis 25 m und ab 50 m zu erkennen. Ursachen dafür können Absplitterungen am Kern sein, welche zu einem Masseverlust führen. Andernfalls können auch schräge Bruchstellen dazu führen, dass die Länge nicht genau bestimmt werden kann. Sowohl Masseverlust als auch eine ungenaue Länge führen zu einer ungenauen Dichte.



Abbildung 5.3: Mittlere radioskopische Dichte (schwarze Linie), gravimetrische Labordichte (grüne Linie) und gravimetrische Felddichte (rote Linie) für den B22

Die mittleren radioskopischen Dichten für den B19, B22 und B30 werden ebenfalls verglichen. Dazu wurde jeweils die radioskopische Dichte über 1 m gemittelt (Abbildung 5.4). Die kritischen Dichten wurden als horizontale Linien eingetragen.

Bei der Betrachtung der Dichteverläufe ist zu erkennen, dass der B22 und der B30 trotz unterschiedlicher Akkumulationsrate von 13 mm w.e./a fast den gleichen Verlauf haben. Der B19 mit der geringsten Akkumulationsrate besitzt bei gleicher Tiefe eine höhere Dichte.

Bis zur ersten kritischen Dichte von 0,55 g/cm<sup>3</sup> weist der B30 mit der höchsten Akkumulationsrate bei gleicher Tiefe zum B19 und B22 eine höhere Dichte auf. Das Erreichen der ersten kritischen Dichte erfolgt bei allen drei Kernen in einer Tiefe zwischen 15 m und 17 m. Ab dieser ist der Dichteverlauf des B19 steiler als der des B22 und des B30. Die zweite kritische Dichte von 0,73 g/cm<sup>3</sup> wird beim B19 bereits bei einer Tiefe von etwa 40 m erreicht (Wert geschätzt, da dort Datenlücke vorliegt), wohingegen sowohl der B22 als auch der B30 erst in einer Tiefe von etwa 47 m diesen Wert erlangen. Dies trifft auch auf die dritte kritische Dichte von 0,83 g/cm<sup>3</sup> zu, welche vom B19 in einer Tiefe von 63 m und vom B22 und B30 erst ab einer Tiefe von 71 m erreicht wird.



Abbildung 5.4: Vergleich B19 (grüne Linie), B22 (schwarze Linie), B30 (rote Linie) hinsichtlich des laufenden Mittelwertes über 3000 Datenpunkte der radioskopischen Dichte

## 5.1.2 Dichtevariabilität

Durch den Wechsel von niedriger und stärker verdichteten, benachbarten Schichten im Firn streut die Dichte. Ein grafischer Vergleich der hochaufgelösten radioskopischen Dichte mit der über 1 m w.e. gemittelten radioskopischen Dichte, in Abbildung 5.5 exemplarisch für B22 dargestellt, verdeutlicht dies.

Diese Dichtevariabilität, berechnet als Standardabweichung über 1 m w.e., ist im Tiefenverlauf unterschiedlich stark ausgeprägt.

In den obersten Metern des Firns schwankt die Dichte stark mit einer Variabilität für den B22 von 33x10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup>. Mit Zunahme der Tiefe sinkt diese und erreicht mit einem Wert von 13,6x10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup> bei einer Tiefe von 11 m w.e. ein Minimum. Die Variabilität steigt mit zunehmender Tiefe wieder an und erreicht bei 28 m w.e. mit 22,5x10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup> ein zweites sekundäres Maximum. Anschließend sinkt die Variabilität wieder ab.



Abbildung 5.5: Hochaufgelöste radioskopische Dichte (schwarze Linie), mittlere radioskopische Dichte (grüne Linie) und Dichtevariabilität (rote Linie) für den B22.

Dieser Verlauf der Dichtevariabilität ist ebenfalls bei dem B30 aufgetreten (Abbildung 5.6). Der B19 hingegen weicht von diesem Verlauf ab. In einer Tiefe von 13 m w.e. ist anstelle eines Minimums ein Maximum ausgeprägt.

Wird die Dichtevariabilität in Abhängigkeit der Dichte betrachtet, ist zu erkennen, dass das Minimum bei einer Dichte von 0,6 g/cm<sup>3</sup> und das zweite sekundäre Maximum bei einer Dichte von 0,75 g/cm<sup>3</sup> auftreten.



Abbildung 5.6: Vergleich der Dichtevariabilität für B19 (grüne Linie), B22 (rote Linie) und B30 (schwarze Linie) in Abhängigkeit der Tiefe (links) und der Dichte (rechts)

Um im Detail die Dichteschwankungen auf der Zentimeterskala und deren Veränderung mit der Tiefe zu betrachten, wurden die Dichte und das entsprechende Grauwertbild aus drei Tiefen verglichen (Abbildung 5.7, Tiefenzuordnung in Meter).

Das erste Grauwertbild ist aus der Tiefe 4 m bis 5 m. Zu erkennen sind deutliche Schwankungen in der Dichte, welche von 0,35 g/cm<sup>3</sup> bis 0,55 g/cm<sup>3</sup> reichen. Die typischen Dichtezyklen haben die Form einer Sägezahnkurve. Diese beginnen mit einem rapiden Anstieg der Dichte, gefolgt von einem kontinuierlichen Abfall über mehrere Zentimeter (beachte: die Zeitachse verläuft von der Tiefe beginnend (alt) in Richtung Oberfläche (jung)). Darüber hinaus sind einzelne, dichte Krusten zu erkennen, die Schichtgrenzen markieren. Die berechnete Dichtevariabilität dazu beträgt 27x10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup>. Das zweite Grauwertbild stammt aus der Tiefe 20 m bis 21 m, wo sich das Minimum in der Dichtevariabilität befindet. Die Dichte variiert zwischen 0,52 g/cm<sup>3</sup> und 0,6 g/cm<sup>3</sup> und ergibt eine Variabilität von 13x10<sup>-3</sup> g/cm<sup>3</sup>. Das dritte Grauwertbild zeigt den Dichteverlauf für die Tiefe 53 m bis 54 m. In dieser Tiefe befindet sich das zweite sekundäre Maximum. Die typische Form der Dichtezyklen hat sich im Vergleich zum oberen Firn verändert. Sie ist nicht mehr sägezahnförmig sondern bildet eher eine Rechteckkurve mit steilen Anstiegs- und Abfallflanken zwischen einzelnen Dichteplateaus. Die Dichte schwankt zwischen 0,74 g/cm<sup>3</sup> und 0,82 g/cm<sup>3</sup>, wodurch sich eine Variabilität von  $18x10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> ergibt.



Abbildung 5.7: Grauwertbild und Dichte des B22 für die Tiefen a) 4 m bis 5m b) 20 m bis 21 m c) 53 m bis 54 m. Dargestellt sind die unterschiedlich stark ausgeprägten Schwankungen in der Dichte. Die Variabilität beträgt für a) 27  $x10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>, b) 13  $x10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup> und c) 18  $x10^{-3}$  g/cm<sup>3</sup>

## 5.1.3 Dichteschwankungen im Dezimeter- bis Meterbereich

In Abbildung 5.8 ist das laufende Mittel der Dichte über 2000 Datenpunkte (ca. 0,25 m) für B30 aufgetragen. Eine Mittelung über 0,25 m bedeutet, dass über ca. 10 benachbarte Schichten bzw. über einem Schneezutrag von 1 bis 2 Jahren gemittelt wird. Dichte zeigt Variationen mit zeitweise periodischem Muster wie beispielsweise im Tiefenbereich zwischen 50 m und 60 m. Diese Schwankungen variieren in Breite und Höhe. Zusätzlich wurde die mittlere Dichte über 1 m dargestellt



Abbildung 5.8: Die radioskopische Dichte (graue Linie), die radioskopische Dichte über ein laufendes Mittel von 2000 Datenpunkte (ca. 0,25 m) (schwarze Linie) und die mittlere Dichte über 1 m (rote Linie) des B30 für ein Tiefenintervall von 7 m (oben) und 70 m (unten).

# 5.2 Einfluss von Spurenstoffen auf die Verdichtung

In dieser Arbeit werden vor allem die Spurenstoffe Kalzium und Staub betrachtet. Aufgrund von Messproblemen mit dem CFA-Gerät in Bremerhaven konnte nur für den B30 die Kalzium- und Staubkonzentration über 70 m gemessen werden. Jeweils 10 m für den B19, B22 und B30 wurden in Bern mit dem CFA-Gerät gemessen, dabei konnten zusätzlich noch Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen gemessen werden.

## 5.2.1 Kalzium und Staub

Die Konzentrationen von Kalzium und Staub des B30 sind in der Abbildung 5.9 dargestellt. Die im Tiefenverlauf der Staubkonzentration deutlich zu erkennenden geringeren Konzentrationen treten bei den Kernen auf, welche in Bern gemessen wurden. Die Unterschiede könnten durch eine abweichende Größenverteilung der Staubpartikel zwischen den Daten aus Bern und aus Bremerhaven entstehen, wobei die kleinen Partikel in Bremerhaven eliminiert werden müssten. Ein anderer Grund kann sein, dass der Staubsensor am Institut in Bremerhaven sensitiver ist als am Institut in Bern.

Um den Einfluss von Kalzium und Staub auf die Verdichtung untersuchen zu können, wird zunächst die Dichte mit der Kalzium- bzw. Staubkonzentration für verschiedene Tiefen betrachtet (Abbildung 5.10).

Da die Dichte höher aufgelöst ist als die Kalzium- und Staubkonzentration, wurde für den Vergleich ein laufendes Mittel der Dichte gebildet. Dabei wurde für den Vergleich mit der Kalziumkonzentration ein laufendes Mittel über 360 Datenpunkte für die Dichte gebildet, wodurch diese eine Auflösung von 5 cm erhält und für den Vergleich mit der Staubkonzentration über 72 Datenpunkte, wodurch diese eine Auflösung von 1 cm bekommt. Da die Staub- und Kalziumkonzentration logarithmisch normalverteilt sind, werden diese für die Korrelation logarithmiert.

Wird die Tiefe von 14 m bis 17 m betrachtet, ist zu erkennen, dass Abweichungen zwischen der Dichte und der Kalzium- und Staubkonzentration auftreten (z.B. 14,1 m, 15,2 m und 16,4 m). Die einzelnen Dichtepeaks werden nur selten abgebildet. Bei der Betrachtung der Tiefe von 29 m bis 32 m verlaufen die Kurven für die Dichte und die Kalzium- bzw. Staubkonzentration annähernd gleich. Mit weiterer Zunahme der Tiefe (47 m bis 50 m und 64 m bis 67 m) sind diese nahe zu deckungsgleich.



Abbildung 5.9: Tiefenverlauf der Kalzium- und Staubkonzentration für den Kern B30



Abbildung 5.10: Vergleich der Kalziumkonzentration mit der gemittelten Dichte über 5 cm (laufendes Mittel über 360 Datenpunkte) sowie der Staubkonzentration mit der gemittelten Dichte über 1 cm (laufendes Mittel über 72 Datenpunkte) für die Tiefen a) 14 m bis 17 m, b) 29 m bis 32 m, c) 47 m bis 50 m und d) 64 m bis 67m.

Um dies auch mathematisch beurteilen zu können, wurde die Korrelation zwischen der Dichte und der logarithmierten Kalzium- bzw. Staubkonzentration berechnet (Abbildung 5.11). Diese erfolgte einerseits in Abhängigkeit der Schneetiefe (Meter) und andererseits in Abhängigkeit der Wassertiefe (Meter Wasseräquivalent).

Die Betrachtung in Abhängigkeit der Schneetiefe ermöglicht es, die Tiefe zu bestimmen bei welcher Veränderungen in den Prozessen auftreten, wohingegen bei der Wassertiefe eine zeitliche Einordnung ermöglicht wird.

In Abhängigkeit der Schneetiefe wird die Korrelation für jeden Meter berechnet. Aufgrund der Verdichtung besitzt der obere Firn pro Meter eine andere Anzahl an Jahreszyklen als der tiefe Firn. Im oberen Firn können pro 1 m etwa drei Jahreszyklen und im tiefen Firn etwa fünf Jahreszyklen enthalten sein. Im Vergleich dazu wird bei der Berechnung der Korrelation in Abhängigkeit der Wassertiefe diese über 1 m w.e. berechnet. Die Anzahl der Jahreszyklen ist über die gesamte Tiefe für jeden 1 m w.e. konstant. Für den B30 mit einer Akkumulationsrate von 0,171 m w.e./a ergeben sich pro 1 m w.e. rund 6 Jahre.

Bei der Betrachtung der Korrelationen wird die zu der Abbildung 5.10 beschriebene Beobachtung bestätigt. In den ersten Metern liegt keine bzw. nur eine geringe Korrelation vor. Ab 20 m bzw. 10 m. w.e. (entspricht 60 Jahre bis 100 Jahren) ändert sich die Korrelation beim Kalzium kontinuierlich ins positive, wohingegen beim Staub ein rapides Ansteigen zu erkennen ist. Dies findet in der Tiefe statt, wo sich das Minimum in der Dichtevariabilität befindet.

Sowohl beim Kalzium als auch beim Staub schwankt die Korrelation in den Tiefen von 20 m bis 40 m bzw. 10 m w.e. bis 20 m w.e. (Zeitraum von 100 bis 240 Jahren) um den Wert 0,7. Ab einer Tiefe von 40 m bzw. 20 m w.e. (ab 240 Jahren) steigt die Korrelation beim Kalzium bis auf 0,9 und beim Staub auf 0,8 an. Bis zu einer Tiefe von 60 m bzw. 40 m w.e. (350 Jahren) bleibt dieser Wert relativ konstant und sinkt anschließend mit 0,6 bis 0,7 etwas ab.



Abbildung 5.11: Korrelation der Dichte mit der logarithmierten Staubkonzentration (grüne Kurve) und der logarithmierten Kalziumkonzentration (orangene Kurve) für den B30 in Abhängigkeit der Schneetiefe (linke Darstellung) und der Wassertiefe (rechte Darstellung). Zusätzlich wurde die Dichtevariabilität (schwarze Kurve) des B30 eingetragen.

Da das Kalzium in Grönland Hauptbestandteil der gelösten Fraktion des mineralischen Staubes ist [Ruth et al., 2002], müssen beide Kurven sich sehr im Verlauf ähneln. Aus diesem Grund wurden die Kurven für die Tiefe 45 m bis 50 m zusammen dargestellt (Abbildung 5.12), welches dies bestätigt.

Peaks und Absenkungen im Verlauf werden von beiden gleich dargestellt. Geringe Abweichungen treten nur auf Grund der unterschiedlichen Auflösung auf. Die Staubkonzentration ist mit 1 cm wesentlich höher aufgelöst als die Kalziumkonzentration mit 5 cm, wodurch letztere nicht jeden kleinen Peaks abbilden kann. Die Betrachtung der Korrelation zeigt aber, dass über die gesamte Tiefe eine sehr hohe positive Korrelation zwischen Kalzium- und Staubkonzentration vorliegt, welche im Mittel einen Wert von 0,86 annimmt. Die maximale Korrelation wird in 13 m Tiefe mit 0,95 erreicht (Abbildung 5.13).



Abbildung 5.12: Kalziumkonzentration (orangene Linie) mit einer Auflösung von 5 cm und Staubkonzentration (grüne Linie) mit einer Auflösung von 1 cm für den B30 in 45 m bis 50 m Tiefe.



Abbildung 5.13: Korrelation der Kalzium- und Staubkonzentration in Abhängigkeit der Schneetiefe für den Kern B30. Kalzium- und Staubkonzentration besitzen eine Auflösung von 5 cm.

## 5.2.2 Natrium, Nitrat und Ammonium

Neben den Kalzium- und Staubkonzentrationen können noch für 10 m jedes Kernes die Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen betrachtet werden. Exemplarisch werden für den B30 der Dichteverlauf und der Konzentrationsverlauf der genannten Spurenstoffe für die Tiefe 58 m bis 60 m dargestellt (Abbildung 5.14).

Zu erkennen ist, dass die Kalzium- und Staubkonzentration am besten mit dem Verlauf der Dichte übereinstimmen. Werden lediglich die einzelnen Konzentrationspeaks für Nitrat und Ammonium in den Tiefen 58,9 m und 59,9 m betrachtet, ist zu erkennen, dass die Dichte dort ein Maximum annimmt. Wird die Kalzium- und Staubkonzentration dazu verglichen, ist keine Übereinstimmung mit der Dichte zu erkennen, da diese einen niedrigen Wert besitzen.

In der Tiefe 59,8 m ist sowohl die Dichte als auch die Kalzium- und Staubkonzentration hoch. Jedoch ist ein kleiner Peaks in der Dichte zu erkennen, welcher durch die höhere Konzentration im Natrium entstanden sein könnte.

Eine hohe Dichte mit einem zeitgleichen Auftreten von höheren Konzentrationen im Natrium, Nitrat und Ammonium konnten auch in anderen Tiefen des Kerns B30 und auch bei den Kernen B19 und B22 beobachtet werden (siehe Anhang A.2).



Abbildung 5.14: Dichte und Konzentrationen der Spurenstoffe: Kalzium, Staub, Nitrat, Ammonium und Natrium für den B30 in den Tiefen 58 m bis 60 m.

## 5.3 Firnverdichtungsmodelle

Mit dem Modell nach Herron und Langway [1980] und dem Modell nach Freitag et al. [2013] wurde die Dichte mit den Randbedingungen des Kerns B30 berechnet.

Randbedingungen:

- Temperatur: -31,8 °C
- Akkumulationsrate: 171 mm w.e./a
- Anfangsdichte: 0,35 g/cm<sup>3</sup>
- Variabilität der Anfangsdichte: 0,07 g/cm<sup>3</sup>
- Kalziumkonzentration

Die mittlere Dichte sowie die Dichtevariabilität der radioskopischen Dichte, der Dichte nach dem Modell von Herron und Langway und der Dichte nach dem Modell von Freitag et al. sind in der Abbildung 5.15 dargestellt.

Die mittlere radioskopische Dichte wird von den beiden Modellen gut simuliert. Bis zu einer Tiefe von 13 m w.e. und einer Dichte von 0,54 g/cm<sup>3</sup> verlaufen die drei Kurven deckungsgleich. Ab dieser ist die Verdichtungsrate bei den Modellkurven höher als die zur gemessen. Zwischen der Tiefe von 35 m bis 55 m und einer Dichte von 0,65 g/cm<sup>3</sup> und 0,75 g/cm<sup>3</sup> verlaufen die Kurven wieder annähernd gleich. Ab einer Tiefe von 55 m und einer Dichte von 0,75 g/cm<sup>3</sup> ist die Verdichtungsrate der modellierten Dichte kleiner.

Bei der Dichtevariabilität sind deutlich größere Unterschiede zu erkennen. Die Dichtevariabilität nach dem Modell von Herron und Langway sinkt kontinuierlich ab. Im Vergleich dazu wird die gemessene Dichtevariabilität gut von der nach dem Modell von Freitag et al. [2013] simulierten Dichtevariabilität nachgebildet. Bei dieser sind sowohl das Minimum als auch das zweite sekundäre Maximum ausgeprägt.



Abbildung 5.15: Mittlere Dichte (links) und Dichtevariabilität (rechts) für den B30 gemessen mit der Radioskopie und berechnet mit den Modellen nach Herron und Langway [1980] und Freitag et al. [2013].

Da sowohl die mittlere radioskopische Dichte als auch die radioskopische Dichtevariabilität gut mit den simulierten Daten, welche mit dem Modell nach Freitag et al. [2013] berechnet wurden, übereinstimmen, wurde der Dichteverlauf im Detail betrachtet (Abbildung 5.16). Auch in dieser Abbildung 5.16 wird deutlich, dass das Modell nach Freitag et al. [2013] die Dichte mit Vorgabe der entsprechenden Randbedingungen sehr gut simulieren kann.



Abbildung 5.16: Mittlere radioskopische Dichte und Dichte modelliert mit dem Modell nach Freitag et al. [2013] des B30 für die Tiefe 48 m bis 50 m.

# 6 Diskussion

# 6.1 Radioskopische Dichte

Die radioskopische Methode wurde in dieser Arbeit das erste Mal für gröndländische Kerne verwendet. Bisherige Dichtemessungen basierten auf der gravimetrischen Bestimmung der Dichte und auf der Messung mittels Gammaabsorption.

Da die radioskopische Methode ein bildgebendes Verfahren ist und eine hohe Auflösung von 1 mm ermöglicht wird, kann durch die detailiertere Betrachtung die Schichtung des Firns klassifiziert werden. Der direkte Vergleich der Dichtedaten mit den Grauwertbildern ermöglicht erstmalig die Identifizierung von Eislinsen, sehr dünnen Eiskrusten und schrägen Schichten in grönländischen Firnkernen (Abbildung 6.1).

In der Abbildung x sind bei 12,5 m bis 12,7 m im Kern B19 deutlich ausgeprägte Eislinsen zu erkennen. Diese entstehen, wenn die Temperaturen im Sommer hoch genug sind, um den Schnee an der Oberfläche zu schmelzen. Aufgrund des porösen Firns unterhalb der Oberfläche, versickert das geschmolzene Wasser in den Firn. Das Schmelzwasser kann dort bis zu 4 m tief versickern [Braithwaite et al., 1994]. An Stellen, wo die Schichtung sehr gering verdichtet ist und damit sehr porös ist, breitet sich das Schmelzwasser aus. Aufgrund der geringen Firntemperatur gefriert das Schmelzwasser an diesen Stellen und bildet Schmelzlagen [Braithwaite et al., 1994]. Diese können je nach Ereignis unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Die Entstehung der Eislinsen ist demzufolge mit der Temperatur gekoppelt, wodurch das Auftreten von diesen mit eventuellen Temperaturereignissen in Verbindung gebracht werden kann.

Vor allem im B19 sind solche Schmelzlagen aufgetreten. Im B22 treten diese stellenweise in unterschiedlichen Tiefen auf, wohingegen beim B30 keine Schmelzlagen gefunden wurden.



Abbildung 6.1: Grauwertbild und Dichte des B19 für die Tiefen 12 m bis 13 m. In 12,6 m Tiefe deutlich ausgeprägte Schmelzlagen.

Im Grauwertbild und der Dichte werden selbst sehr dünne nur millimeterbreite Schichten dargestellt. Zudem können schräge Schichten im Firn in den Grauwertbildern abgebildet werden (Abbildung 6.1, Tiefe 12,8 m). Diese wurden in allen drei Kernen beobachtet und können aufgrund von Schneedrift an der Oberfläche entstehen. Je nach Windgeschwindigkeit und Windrichtung entstehen unterschiedliche Reliefs an der Schneeoberfläche [Kobayashi und Ishida, 1979] (Abbildung 6.2). Wenn solche Reliefs aufgrund von Windereignissen nicht komplett abgetragen werden, können diese beim nächsten Schneeereignis eingeschlossen werden. Die Besonderheit daran ist, dass bisher kein Dichtemessverfahren dies abbilden konnte. Auch in den radioskopischen Dichtedaten sind diese schrägen Schichten nicht zu erkennen, da bei der Datenauswertung über neun Linien gemittelt wird. Lediglich die Grauwertbilder stellen diese dar.



Abbildung 6.2: Düne mit einer Breite von 1m, einer Länge von 2 m und einer Höhe von 15 cm.

Bei der Betrachtung der Dichtedaten und der Grauwertbilder für den B22 und B30 in den obersten Metern (für B19 liegen keine Daten vor), sind immer wieder ein starker Dichteanstieg gefolgt von einem kontinuierlichen Absinken zu erkennen gewesen. Dies ist exemplarisch für den B22 aus der Tiefe 4 m bis 5 m in der Abbildung 6.3 dargestellt.



Abbildung 6.3: Sägezahnähnlicher Dichteverlauf des B22 in der Tiefe 4 m bis 5 m.

Dieser Verlauf in der Dichte ähnelt sehr stark dem klassischen Schneedeckenmodell nach Shimizu [1964], wonach die Dichte im Winter hoch ist und ab dem Frühling kontinuierlich sinkt. Über mehrere Jahre betrachte, ergibt sich ein sägezahnähnlicher und damit saisonaler Dichteverlauf (Abbildung 6.4).



Abbildung 6.4: Dichteverlauf (oben) und Korngrößenververlauf (unten) nach dem Schneedeckenmodell [Shimizu, 1964].

Diese sägezahnähnliche Kurve ist auch in den Dichtedaten zu erkennen. Demnach scheinen in den Dichtedaten des oberen Firns die weniger verdichteten Schichten im Frühling bis Sommer und die stärker verdichteten Schichten im Winter zu entstehen. Da in Grönland der Staub im Frühling eingetragen wird [Bory et al., 2003], müsste dieser demzufolge in den anfänglich weniger verdichteten Schichten deponieren. Genau dies wird mit der negativen Korrelation in den obersten Firnmetern des B30 bestätigt (Abbildung 5.11). Die berechnete negative Korrelation bedeutet, dass die Kurven antikorrelieren, folglich treten niedrige Dichtewerte mit hohen Konzentrationen und umgekehrt auf. Dies wird mit der Abbildung 6.5 verdeutlicht. Da eine Antikorrelation besteht, wurde die Achse der Staubkonzentration invertiert. Ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf der Dichte und der Staubkonzentration ist zu erkennen.



Abbildung 6.5: Dichte (schwarze Kurve) und Staubkonzentration (grüne Kurve) für den B30 aus den Tiefen 5 m bis 7 m. Die Achse der Sraubkonzentration ist invers.

Infolgedessen besitzen die weniger verdichteten Schichten an der Schneeoberfläche des B30, welcher eine hohe Akkumulationsrate hat, eine höhere Staubkonzentration als die stärker verdichteten Schichten. Es besteht damit eine feste Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration, wodurch gezeigt wird, dass bereits an der Schneeoberfläche die Dichte ein saisonales Verhalten aufweist.

Anhand des Verlaufs der Dichtevaribilität für den B30 mit einem Minimum und zweiten sekundären Maximums zeigt sich, dass die anfänglich weniger verdichteten Schichten mit einer höheren Staubkonzentration schneller verdichten als die anfänglich stärker verdichteten Schichten mit einer niedrigeren Staubkonzentration. Bei einer Tiefe von 20 m sind diese Schichten fast gleichverdichtet, sodass die Dichtevariabilität sehr gering
ist. Aufgrund dessen, dass die Schichten mit höherer Konzentration schneller verdichten, besitzen diese ab einer Tiefe von 20 m eine höhere Dichte, folglich steigt die Dichtevariabilität wieder an. Im tiefen Firn besitzen damit die stärker verdichteten Schichten eine höhere Staubkonzentration als die weniger verdichteten Schichten, welches durch die hohe Korrelation bewiesen wird. Die Dichte nimmt daher mit größer werdender Tiefe den Verlauf der Staubkonzentration an. Demzufolge geht die anfängliche Antikorrelation zwischen Dichte und Staubkonzentration in eine Korrelation über. Folglich haben die Spurenstoffe bereits an der Schneeoberfläche einen Einfluss auf die Verdichtung.

### 6.2 Firnverdichtung in Nordgrönland

Zur regionalen Charakterisierung der Firnverdichtung in Nordgrönland stehen neben den drei in dieser Arbeit gemessenen Dichteprofilen B19, B22 und B30 noch sechs weitere Dichteprofile aus vorangegangenen Arbeiten (B16, B17, B18, B21, B26 und B29 [Wilhelms, 1996; Freitag et al., 2004, Hörhold, 2010]) zur Verfügung. Alle Kernpositionen besitzen ungefähr die gleiche Jahresmitteltemperatur von -30°C ( $\pm$ 2°C). Diese unterscheiden sich jedoch deutlich im jährlichen Schneezutrag mit Akkumulationsraten zwischen 97 mm w.e./a und 179 mm w.e./a.

Ein Vergleich der mittleren Dichten (Abbildung 6.6) zeigt, dass zunächst unabhängig von der Akkumulationsrate die Kerne die gleiche Verdichtungsrate haben. Damit scheint die Verdichtung in diesem Stadium von den Verdichtungsprozessen der Setzung und der Umlagerung der Eiskristalle verursacht zu werden [Paterson, 1981]. Diese haben anschließend keinen Einfluss mehr auf die Verdichtung, da bei Erreichen der kritischen Dichte von 0,55 g/cm<sup>3</sup> die maximale Packung durch Setzung erlangt wird [Anderson und Benson, 1963; Paterson, 1981]. Die Setzung ist damit abhängig von der Auflast aber unabhängig von der Zeit [Herron und Langway, 1980].

Ab einer Dichte von 0,56 g/cm<sup>3</sup> besitzen die Kurven einen unterschiedlichen Verlauf. Die Kerne mit niedriger Akkumulationsrate weisen dabei eine höhere Verdichtungsrate auf. Werden bespeispielsweise der B18 mit 104 mm w.e./a und der B26 mit 179 mm w.e./a verglichen, ist zu erkennen, dass der B26 die zweite kritische Dichte von 0,73 g/cm<sup>3</sup> in einer Tiefe von 27 m w.e. nach einem Verdichtungszeitraum von 150 Jahren erreicht. Der B18 hingegenen erreicht diese Dichte aufgrund des niedrigeren Schneezugtrags pro Jahr bereits nach 23 m w.e. benötigt dafür aber mit 220 Jahren wesentlich länger. Demzufolge braucht der Firn um die selbe Tiefe zu erreichen in Niedrigakkumulationsgebieten länger als der Firn in Hochakkumulationsgebieten, wodurch dieser stärker verdichten kann. Es zeigt sich damit, dass die Verdichtung ab einer Dichte von 0,56 g/cm<sup>3</sup> von dem jährlichen Schneezutrag (Akkumulationsrate) abhängig ist.

Dies entspricht auch den Modellvorhersagen der klassischen Verdichtungsmodelle. Der ähnliche Dichteverlauf bis zur kritischen Dichte von 0,56 g/cm<sup>3</sup> wird auch durch die Modelle wiedergegeben [Herron und Langway, 1980].



Abbildung 6.6: Vergleich der gemessenen radioskopischen Dichte B19, B22 und B30 (Mittelung über 1 m w.e.) mit den Gammastreudichten für B16, B17, B18, B21, B26 und B29 [Wilhelms, 1996; Freitag et al., 2004, Hörhold, 2010] (Mittelung über 1 m w.e.).

Eine interessante Klassifizierung der Dichteprofile ergibt sich, wenn die Dichtevariabilität in Abhängigkeit der Akkumulationsrate betrachtet wird. Es ist zu erkennen, dass der Verlauf der Dichtevariabilität mit der Tiefe je nach Akkumulationsrate zwei unterscheidbare Formen annimmt. Bei den mittleren bis hohen Akkumulationsraten ist ein ausgeprägtes Minimum und zweites sekundäres Maximum im Verlauf der Dichtevariabilität zu erkennen, wohingegen bei den niedrigen Akkumulationsraten ein Plateau auftritt (Abbildung 6.7).

Damit ein Minimum in der Dichtevariabilität entsteht, ist, wie für den B30 beobachtet wurde (siehe Kap. 6.1), eine feste Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration nötig. Die Dichte und Staubkonzentration muss dabei an der Schneeoberfläche antikorreliert sein. Dies bedeutet, dass die weniger verdichteten Schichten eine höhere Staubkonzentration aufweisen als die stärker verdichteten. Dies führt aufgrund des schnelleren Kompaktierens der staubreicheren Schichten zu einem Überkreuzen der anfänglich weniger und anfänglich stärker verdichteten Schichten, wodurch ein Minimum in der Dichtevaribilität entsteht.

Da dieses Minimum in den Regionen mit niedrigen Akkumulationsraten nicht ausgebildet ist, müssen die Schichten mit höherer Staubkonzentration bereits stärker verdichtet sein. Im Frühling bis Sommer sind demzufolge stärker verdichtete Schichten mit höheren Staubkonzentrationen vorhanden. Aufgrund dessen, dass die Schichten mit höherer Staubkonzentration schneller kompaktieren, diese aber bereits eine höhere Dichte haben, kann es nicht zu einem Überkreuzen der Sommer- und Winterschicht kommen, wodurch sich ein Plateau ausbildet.

Infolgedessen, kann anhand des Verlaufes der Dichtevariabilität auf das Verhalten der Dichte an der Schneeoberfläche geschlussfolgert werden.

Für Kerne aus Hochakkumulationsgebieten kann, wegen dem ausgeprägten Minimum und zweiten sekundären Maximum, die für den B30 beobachtete Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration angenommen werden. Diese Phasenbeziehung wurde durch den saisonalen Eintrag des Staubes und dem idealisierten Schneedeckenmodell nach Shimizu [1964] abgeleitet. Demzufolge müssen die Kerne B16, B22, B26 und B29 bereits an der Schneeoberfläche ein saisonales Dichteverhalten haben. Damit könnte bei Regionen mit hoher Akkumulationsrate die Dichtevariabilität, aufgrund der saisonalen Dichteschichtung, als Zeitmarker verwendet werden. Dadurch würden andere Zeitmarker beispielsweise Spurenstoffe, welche teilweise mit höherem Aufwand zu bestimmen sind, nicht mehr nötig sein. Für Niedrigakkumulationsgebiete bedeutet dies, dass das idealisierte Schneedeckenmodell nach Shimizu [1964] nicht angewendet werden kann, da dieses den saisonalen Dichteverlauf mit hoher Dichte im Winter und kontinuierlichen Absinken der Dichte im Frühling beschreibt. Dies scheint aber bei niedrigen Akkumulationen nicht der Fall zu sein. Shimizu [1964] geht bei der Herleitung des idealisierten Schneedeckenmodells davon aus, dass im Sommer wenig durch Wind kompaktierter Schnee abgelagert wird und überdauert. Diese Annahme scheint jedoch für die Niedrigakkumulationsgebiete nicht zu gelten. Ein Grund könnte sein, dass ein höherer Windeinfluss vorliegt, wobei höhere Windgeschwindigkeiten zu höheren Oberflächendichten im Sommer führen können. Folglich besteht keine feste Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration. Daher besitzt die Dichte in Gebieten mit niedriger Akkumulationsrate an der Schneeoberfläche kein saisonales Verhalten, sondern nimmt dieses aufgrund des Spurenstoffeffektes erst mit zunehmender Tiefe an.



Abbildung 6.7: Vergleich der Dichtevariabilität für die Kerne B19, B22 und B30 (Radioskopie) mit den Kernen B16, B17, B18, B21, B26 und B29 (Gammaabsorption) in Abhängigkeit der Tiefe unterteilt in niedrige Akkumulationsrate sowie mittlere und hohe Akkumulationsrate. Bei mittleren und hohen Akkumulationsraten ist ein Minimum und zweites sekundäres Maximum im Verlauf der Dichtevariabilität zu erkennen. Bei niedrigen Akkumulationsraten hingegen tritt ein Plateau auf.

### 6.3 Einfluss der Akkumulationsrate auf die Spurenstoffkonzentration

Um zu beurteilen, ob eine hohe Akkumulationsrate mit einem hohen Spurenstoffeintrag gekoppelt ist, wurden für die Kerne die mittlere Kalziumkonzentration berechnet und in Abhängigkeit der Akkumulationsrate dargestellt (Abbildung 6.8). In der Abbildung ist zu erkennen, dass in Nordgrönland im Mittel die Kalziumkonzentration sich kaum unterscheiden. Im Vergleich besitzt der B30 zum B19 fast die doppelte Menge an Schneezutrag pro Jahr, weist aber die gleiche mittlere Kalziumkonzentration auf. Die Akkumulationsrate hat demzufolge keinen direkten Einfluss auf die Konzentration der Spurenstoffe.

Der Grund für die gleiche mittlere Kalziumkonzentration ist, dass in Grönland der größte Anteil der Aerosole nass deponiert wird und damit unabhängig von der Akkumulationsrate ist. Infolgedessen entspricht die Kalziumkonzentration im Schnee gleich der Konzentration in der Atmosphäre, wodurch diese in Grönland gleichverteilt ist.



Abbildung 6.8: Mittlere Kalziumkonzentration in Abhängigkeit der Akkumulationsrate. Bestimmung der Kalziumkonzentration mittels CFA: B19 und B22 für jeweils 10 Kerne [diese Arbeit], B29 [Hörhold et al., 2012] und B30 [diese Arbeit] über 70 m und mittels Ionenchromatographen: B16, B18 und B21 [Fischer, 1997] über 70 m.

Bei der Betrachtung des B22 und B30 weichen die mittleren Konzentrationen um 4 ng/g ab. Dies ist im Vergleich zu einzelnen Ereignisse, welche Konzentration von 60 ng/g erreichen können, relativ gering. Um zu zeigen, ob ein Unterschied von 4 ng/g in der mittleren Kalziumkonzentration bereits zu einer Änderung der Dichte führt, wurde diese mit dem Modell nach Freitag et al. [2013] unter den Randbedingungen des B30 für die mittlere Konzentration von 8 ng/g sowie 12 ng/g simuliert (Abbildung 6.9). Zu erkennen ist, dass die mittlere Dichte mit 12 ng/g etwas stärker verdichtet ist als die mit 8 ng/g, die Dichtevariabilität jedoch fast identisch ist.

Dies zeigt, dass bei gleicher Akkumulationsrate eine höhere mittlere Konzentration zu einer stärkeren Verdichtung führt, dass aber die Dichtevariabilität nicht beeinflusst wird. Infolgedessen ist die Ausprägung des Minimums und Maximums nicht von einer höheren Kalziumkonzentration abhängig, sondern von der Existenz einer festen Phasenbeziehung zwischen der Oberflächendichte und dem saisonalen Eintrag von Spurenstoffen.



Abbildung 6.9: Mittlere Dichte und Dichtevariabilität berechnet mit dem Modell nach Freitag et al. [2013] für die mittlere Konzentration von 8 ng/g und 12 ng/g. Als Randbedingungen wurden die Temperatur, die Akkumulationsrate, die Anfangsdichte und deren Variabilität des B30 verwendet.

#### 6.4 Effekt durch andere Spurenstoffe

In dieser Arbeit konnte zwischen der Dichte und der Kalziumkonzentration im tieferen Firn eine Korrelation von 0,9 berechnet werden. Die von Hörhold et al. [2012] bestimmte Korrelation für den grönländischen Kern B29, welcher 100 km vom B30 entfernten ist, beträgt 0,7. Ein Grund für die Abweichung könnte die unterschiedliche Datenbasis sein. Zur Bestimmung der Kalziumkonzentration wurden in beiden Arbeiten die CFA-Apperatur verwendet, wohingegen bei der Dichte von Hörhold et al. [2012] die Gammaabsorptionsmethode und in dieser Arbeit die Radioskopie genutzt wurde, welche eine höhere Auflösung der Dichtemessung ermöglicht. Eine weitere Ursache könnte die Bestimmung des Korrelationskoeffizienten sein. Hörhold et al. [2012] gibt dazu jedoch keine Angabe. In dieser Arbeit wurde, bevor die Korrelation berechnet wurde, die Dichte über ein laufendes Mittel auf die gleiche Auflösung wie die des Spurenstoffes gebracht.

Aufgrund der hohen Korrelation zwischen der Dichte und der Kalzium- bzw. Staubkonzentration können andere Spurenstoffe nur wenig Einfluss auf die Verdichtung haben. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung der Dichte in Zusammenhang mit Nitrat, Ammonium und Natrium. Eine Übereinstimmung zwischen Dichte und den genannten Spurenstoffen ist nur bei besonderen Ereignissen mit hoher Konzentration zu erkennen (Abbildung 5.14). Es zeigt sich, dass die Verdichtung auch von Natrium, Nitrat und Ammonium beeinflusst wird. Der Einfluss dieser ist jedoch weniger ausgeprägt als der durch Kalzium und Staub.

### 6.5 Firnverdichtungsmodelle

Beide Modelle haben die mittlere radioskopische Dichte gut simulieren können. Abweichungen traten jedoch in der Dichtevariabilität auf. (Abbildung 5.15).

Das klassische Modell nach Herron und Langway [1980] bildet nur die Variabilität an der Schneeoberfläche ab. Der Grund dafür ist, dass als Inputgröße für die Variabilität lediglich die an der Schneeoberfläche bestehende Dichtevariabilität eingeht. Mit sinkender Tiefe nimmt daher diese ab. Dies spiegelt aber nicht die Beobachtungen im Firn wieder.

Das Modell nach Freitag et al. [2013] hingegen kann die Dichtevariabilität gut simulieren, da über die Eingabe der Kalziumkonzentration die Variabilität über die gesamte Tiefe berücksichtigt wird. Demzufolge können die Messungen dieser Arbeit den theoretischen Ansatz und die vorgenommenen Parametrisierungen des Spurenstoffeffekts von Freitag et al. [2013] bestätigen. Infolgedessen, dass sich die Kalziumkonzentrationen in Grönland nur wenig unterscheiden, ist aus physikalischer Sicht keine detaillierte Untersuchung der Parametrisierung des Spurenstoffeffektes im Modell durchführbar. Für Parameterstudien des Spurenstoffeffektes würde sich besser der Antarktische Kontinent eignen, innerhalb dessen sich die Spurenstoffkonzentrationen über Größenordnungen ändern.

# 7 Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es, die Firnverdichtung in Nordgrönland und den Einfluss von Akkumulationsraten und Spurenstoffen auf die Verdichtung zu untersuchen. Dafür wurde erstmals die neu etablierte radioskopische Methode zur Dichtemessung an Grönländischen Firn eingesetzt. Wesentliche Schlussfolgerungen der Arbeit sind:

#### 1) Das große Potential genauer Dichtemessung für die Strukturbeschreibung

Mit Hilfe der radioskopischen Methode konnten abrupte Dichteänderungen im Firn wiedergegeben werden, welche die Klassifizierung einzelner Firnschichten ermöglicht. Die in den hochaufgelösten Dichteprofilen auftretenden schmalen Dichtepeaks konnten als Eislinsen oder Eiskrusten identifiziert werden. Zudem können schräge Schichten, welche beispielsweise Dünen repräsentieren im Grauwertbild erkannt werden.

# 2) Der Einfluss des Spurenstoffeffektes auf die Dichtevariabilität und die Anwendbarkeit der Verdichtungsmodelle auf Nordgrönland

Die Verdichtung von nordgrönländischem Firn ist stark abhängig von der Staubkonzentration und der Akkumulationsrate. Die Schichten mit einer höheren Staubkonzentration verdichten dabei schneller als jene mit einer geringen Konzentration. Die Kerne mit einer niedrigeren Akkumulationsrate besitzen eine höhere Verdichtungsrate als jene mit einer hohen Akkumulationsrate. Alle gemessenen Tiefenprofile der mittleren Dichte in Nordgrönland zeigen den durch die Verdichtungsmodelle prognostizierten Verlauf. Die Dichtevariabilität lässt sich nur mit Hilfe der um den Spurenstoffeffekt erweiterten Modelle simulieren. Damit bestätigen die Messungen dieser Arbeit die Parametrisierungen der Verdichtungsmodelle, die aus Kernmaterial anderer Bohrungsorte gewonnen wurden.

#### 3) Der gleichmäßige Spurenstoffeintrag in Nordgrönland

Die mittleren Kalziumkonzentrationen sind an den Bohrungsorten nur geringfügig unterschiedlich, obwohl beispielsweise B19 und B30 fast um den Faktor zwei unterschiedliche Akkumulationsraten aufweisen. Es tritt kein "Verdünnungseffekt" durch erhöhten Schneezutrag ein. Dies bestätigt, dass das Kalzium und damit auch der Staub in Nordgrönland nass deponiert werden, da diese unabhängig von der Akkumulationsrate ist. Infolgedessen ist die mittlere Staub- und Kalziumkonzentration in Nordgrönland fast konstant.

#### 4) Dichtevariabilität in Nordgrönland ist von der Akkumulationsrate abhängig

Der Tiefenverlauf der Dichtevariabilität wird von der Akkumulationsrate beeinflusst. Hohe Akkumulationsraten führen zur Ausprägung von einem Minimum und zweiten sekundären Maximum, wohingegen bei niedrigen Akkumulationsraten ein Plateau entsteht.

## 5) Saisonale Schneedichtevariationen in Nordgrönland für Hochakkumulationsgebiete: limitierte Anwendbarkeit des klassischen Schneedeckenmodells

Für Gebiete mit hoher Akkumulationsrate konnte das klassische und idealisierte Schneedeckenmodell ("Typischer Sommer- und Winterschnee") nach Shimizu [1964] bestätigt werden. Danach besteht eine feste Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration, welche an der Schneeoberfläche antikorreliert und mit zunehmender Tiefe korreliert. Die Dichte nimmt aufgrund der schnelleren Verdichtung von staubreicheren Schichten mit zunehmender Tiefe den Verlauf der Staubkonzentration an. Damit konnte festgestellt werden, dass sowohl im oberen als auch im unteren Firn die Dichte ein saisonales Verhalten besitzt. Für niederschlagsärmere Regionen gilt das Schneedeckenmodell nicht. Hier gibt es keinen typischen Sommer- und Winterschnee. Es besteht an der Schneeoberfläche keine Phasenbeziehung zwischen der Dichte und der Staubkonzentration. Die Dichte an der Schneeoberfläche besitzt damit kein saisonales Verhalten, nimmt dieses aber mit zunehmender Tiefe durch den Spurenstoffeffekt an.

6) Geringer Einfluss anderer Spurenstoffe auf die Verdichtung aufgrund der hohen Korrelationskoeffizienten zwischen Dichte und Kalzium- bzw. Staubkonzentrationen

Die hohe Korrelation zwischen der Dichte und der Staub- bzw. Kalziumkonzentration von 0,8 bzw. 0,9 im tieferen Firn impliziert, dass andere Spurenstoffe nur noch einen geringen Einfluss auf die Verdichtung haben. Die nicht vollständig von der Kalzium- und Staubkonzentration wiedergegebene Variabilität in der Dichte könnte durch andere saisonal schwankende Spurenstoffe erklärt werden. Vereinzelt auftretende Peaks in der Ammoniumkonzentration verlaufen synchron mit erhöhter Dichte und kennzeichnen Schichten, in denen weder Staub- noch Kalziumkonzentration die hohe Dichte verursacht haben kann. Somit ist Ammonium möglicherweise in sehr hoher Konzentration ein weiterer Spurenstoff, welcher die Verdichtung im Firn beschleunigt.

# 8 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit eröffnen eine Reihe von weiterführenden Aufgabenstellungen:

## 1) Die systematische Untersuchung von Eislinsen und Krusten in Hinblick auf besondere Klimaperioden

Eine zeitliche Zuordnung der Eislinsen, welche in B19, B22 und nur bedingt in B30 auftreten, könnte durchgeführt werden. Damit kann betrachtet werden, ob eventuell auftretende Ereignisse in allen Kernen zu erkennen sind (z. B. Kleine Eiszeit).

#### 2) Die Messungen von Spurenstoffen in Niedrigakkumulationsgebieten

Vervollständigung der Messungen der Kalzium- und Staubkonzentrationen für die Kerne B19 und B22. Die Kalzium- und Staubkonzentration können mit denen des B30 verglichen werden. Folgende Fragestellungen wären dabei interessant:

- Wie sieht die Korrelation zwischen der Dichte und der Staubkonzentration vom B19 mit einer deutlich geringen Akkumulationsrate aus?
- Gibt es Unterschiede im Kalzium- bzw. Staubverhalten?
- Treten Peaks mit extrem hohen Konzentrationen in allen Kernen zur selben Zeit auf?

#### 3) Weitere Spurenstoffspezies

Neben der Untersuchung von Kationen stellt sich die Frage, ob und inwiefern auch Anionen die Verdichtung beeinflussen.

4) Identifizierung besonderer Klimaperioden aus den langwelligen Schwankungen in der Dichtevariabilität und Spurenstoffkonzentration sowie gleichzeitiger Nutzung der stabilen Wasserisotope

Die langwelligen Schwankungen in der Dichte scheinen durch dekadische Änderungen im System zu entstehen. Ein Vergleich mit Isotopendaten (Delta 180), welche als Vertreter für die Temperatur verwendet werden, lässt erahnen, dass die Schwankungen besispielsweise durch dekadische Temperaturschwankungen entstehen können (Abbildung 8.1). Da die Kalziumkonzentration im Mittel über Grönland konstant ist, zeigt die Konzentration an einem Bohrungsort ein globales Signal, welches ebenfalls Aussagen über dekadische und längerperiodische Schwankungen im Klimasystem zulässt. Um dies zu untersuchen, müssten weitere Vergleiche mit Isotopen- und Spurenstoffdaten durchgeführt werden.

Anhand einer Darstellung der Dichtedaten des B19, B22 und B30 in Abhängigkeit der Zeit kann untersucht werden, ob die Schwankungen in allen Kernen auftreten und ob diese zeitgleich und mit gleicher Intensität passieren.

Zudem könnte untersucht werden, ob ein Zusammenhang mit den Schwankungen der Sonnenaktivität besteht.



Abbildung 8.1: Radioskopische Dichte B30 (hellgraue Linie), Dichte des B30 über ein laufendes Mittel von 2000 Datenpunkte (25 cm) (schwarze Linie), Isotopendaten (blaue Linie) [Oerter, unveröffentlicht] und Kalziumkonzentration über ein laufendes Mittel von 200 Datenpunkte (25 cm) (rote Linie)

# Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei meinen beiden Betreuern Dr. Anna Wegner und Dr. Johannes Freitag für Ihre tatkräftige Unterstützung, während meiner Diplomarbeit herzlichst bedanken. Ohne Ihre Anregungen und Ideen wäre meine Arbeit nie zu dem geworden, was Sie letztendlich ist.

Meinem Betreuer Dr. Franz Lennartz möchte ich danke, dass er mir diese Diplomarbeit, welche doch fernab vom Hydrologie-Studium ist, ermöglicht hat.

Ich möchte zusätzlich allen danken, die mir während meiner Diplomarbeit geholfen haben. Stefanie Weißbach möchte ich danken, dass sie sich hochengagiert mit dem CFA-Messgerät auseinander gesetzt hat. Fernando Valero danke ich für seinen Einsatz beim Kistenholen und Eiskernsägen. Weiterhin möchte ich Dr. Sepp Kipfstuhl für seine hilfreichen Gespräche danken und vor allem dafür, dass er mir die Chance gab mit in die Antarktis zu fliegen und mir damit einen großen Traum erfüllte.

Ein Dank geht an Prof. Dr. Hubertus Fischer, welcher mir ermöglichte Spurenstoffe in Bern zu messen und an Gideon Gfeller für seine Unterstützungen bei diesen Messungen.

Meinen größten Dank möchte ich meiner Familie aussprechen. Ihr habt mir über die vielen Jahre stets beigestanden und mir immer wieder guten Mut zu gesprochen. Ihr habt mich zudem nicht nur finanziell unterstützt, sondern es mir ermöglicht meine Träume zu leben. Bei meinen Freunden möchte ich mich ebenfalls bedanken, dass sie stets für mich da sind und es verstehen, wenn man sich nicht aller 5 Minuten meldet.

# Verzeichnisse

# Abbildungsverzeichnis

| Abbildung 2.1: | Aufbau des grönländischen Eisschildes [nach Oerter,2009] 6   |  |  |  |
|----------------|--|--|--|--|
| Abbildung 2.2: | Zugbahnen der Zyklone um Grönland [Chen et al., 1997]  |  |  |  |
| Abbildung 2.3: | Isopleten der Akkumulationsrate über Grönland aus mittleren<br>Raten der Kerne B16 bis B30 der Jahre 1992 bis 1993 in mm w.e./a<br>(Wasseräquivalent/Jahr) [Schwager,2000]   |  |  |  |
| Abbildung 2.4: | Trockendeposition [Ruth, 2002]9  |  |  |  |
| Abbildung 2.5: | Vertikales Profil der Konzentrationen: Nitrat, Natrium und Kalzium<br>für den Kern NEEM aus Nordgrönland. Schwarze Kurve steht für<br>die gesamte Konzentration und die rote Kurve für die Nicht-See-<br>Salz-Fraktion [Kuramoto et al.,2011]                        |  |  |  |
| Abbildung 2.6: | Grafische Darstellung des Firns. Eingeteilt in die drei<br>Verdichtungsstadien mit den entsprechenden dominanten<br>Verdichtungsprozessen und den kritischen Dichten, sowie der<br>zonalen Einteilung in Abhängigkeit des Gastransportes im Firn<br>[Weißbach, 2012] |  |  |  |
| Abbildung 2.7. | Schneedeckenmodell nach Shimizu [1964]. Oben: Schneedichte und unten: Korngröße15  |  |  |  |
| Abbildung 2.8: | Dichtevariabilität (schwarze Kurve) und Korrelation zwischen<br>Dichte und Kalziumkonzentration (rote Kurve) für den<br>grönländischen Firnkern B29 [Hörhold et al., 2012]16   |  |  |  |
| Abbildung 3.1: | Nordgrönlandtraverse 1993 bis 1995. In orange: Eisbohrkerne B19,<br>B22 und B30, welche in dieser Arbeit untersucht werden. Die  |  |  |  |

|                 | Koordinaten stammen aus Wilhelms [1996]. Karte:<br>www.landkartenindex.de20   |
|-----------------|---|
| Abbildung 4.1:  | Schnittansicht Firnkern24   |
| Abbildung 4.2:  | Messapparatur des Röntgen-Computertomographen26   |
| Abbildung 4.3:  | Radioskopisches Bild vom B22 Bag12 aus der Tiefe von 11 m<br>(links) bis 12 m (rechts)  |
| Abbildung 4.4:  | Kalibrierungskurve [Freitag et al., 2013]   |
| Abbildung 4.5:  | Schichtdicke in Abhängigkeit der Breite des Firnkernes für einen zentralen Strahl [Freitag et al., 2013]29  |
| Abbildung 4.6:  | Dichte des B30 berechnet mit der Kalibrierungsgerade für einen<br>Kalibrierungskeil von 86 mm (schwarze Kurve), 85 mm<br>(dunkelgraue Kurve) und 84 mm (hellgraue Kurve) mit einem<br>Radius von 49,5 mm  |
| Abbildung 4.7:  | Dichte des B30 berechnet mit der Kalibrierungsgerade für einen<br>Kalibrierungskeil von 86 mm und einem Radius von 49,0 mm<br>(schwarze Kurve) und 49,5 mm (graue Kurve)  |
| Abbildung 4.8:  | Schmelzsystem der CFA-Anlage  |
| Abbildung 4.9:  | Schnittplan für das Sägen der CFA-Stücke der Kerne B19, B22 und B30   |
| Abbildung 4.10: | Kalibrierungsgerade für die Kalziumkonzentration40  |
| Abbildung 4.11: | Bestimmung der Kalibrierungskurve für das Kalzium mit der<br>Software "Calibration and Analysis". Die blauen Cursors stellen die<br>Blanks dar, welche zur Festlegung der Basislinie dienen. Die roten<br>Cursors geben das Plateau des jeweiligen Standards an |
| Abbildung 4.12: | Datenauswertung des Kalziums für den B30 Bag50. Die blauen  |

Linien stellen die Blanks dar, welche die Basislinie festlegen. Die

|                | orangenen Linien stehen für die Anfangs- und Endposition sowie<br>für Bruchstellen   |
|----------------|--|
| Abbildung 5.1: | Tiefenverlauf der radioskopischen Dichte für den Kern B19, B22<br>und B30  |
| Abbildung 5.2: | Grauwertbild und entsprechende radioskopische Dichte (rote<br>Linie) für den B22 aus den Tiefen 11 m bis 12 m46  |
| Abbildung 5.3: | Mittlere radioskopische Dichte (schwarze Linie), gravimetrische<br>Labordichte (grüne Linie) und gravimetrische Felddichte (rote<br>Linie) für den B22   |
| Abbildung 5.4: | Vergleich B19 (grüne Linie), B22 (schwarze Linie), B30 (rote Linie)<br>hinsichtlich des laufenden Mittelwertes über 3000 Datenpunkte der<br>radioskopischen Dichte   |
| Abbildung 5.5: | Hochaufgelöste radioskopische Dichte (schwarze Linie), mittlere<br>radioskopische Dichte (grüne Linie) und Dichtevariabilität (rote<br>Linie) für den B22  |
| Abbildung 5.6: | Vergleich der Dichtevariabilität für B19 (grüne Linie), B22 (rote<br>Linie) und B30 (schwarze Linie) in Abhängigkeit der Tiefe (links)<br>und der Dichte (rechts)  |
| Abbildung 5.7: | Grauwertbild und Dichte des B22 für die Tiefen a) 4 m bis 5m b) 20<br>m bis 21 m c) 53 m bis 54 m. Dargestellt sind die unterschiedlich<br>stark ausgeprägten Schwankungen in der Dichte. Die Variabilität<br>beträgt für a) 27 x10 <sup>-3</sup> g/cm <sup>3</sup> , b) 13 x10 <sup>-3</sup> g/cm <sup>3</sup> und c) 18 x10 <sup>-3</sup><br>g/cm <sup>3</sup> |
| Abbildung 5.8: | Die radioskopische Dichte (graue Linie), die radioskopische Dichte<br>über ein laufendes Mittel von 2000 Datenpunkte (ca. 0,25 m)<br>(schwarze Linie) und die mittlere Dichte über 1 m (rote Linie) des<br>B30 für ein Tiefenintervall von 7 m (oben) und 70 m (unten)52   |
| Abbildung 5.9: | Tiefenverlauf der Kalzium- und Staubkonzentration für den Kern<br>B3054  |

- Abbildung 6.1:Grauwertbild und Dichte des B19 für die Tiefen 12 m bis 13 m. In12,6 m Tiefe deutlich ausgeprägte Schmelzlagen.64

| Abbildung 6.2: | Düne mit einer Breite von 1m, einer Länge von 2 m und einer Höhe von 15 cm.   | .64 |
|----------------|---|-----|
| Abbildung 6.3: | Sägezahnähnlicher Dichteverlauf des B22 in der Tiefe 4 m bis 5 m  | .65 |
| Abbildung 6.4: | Dichteverlauf (oben) und Korngrößenververlauf (unten) nach dem<br>Schneedeckenmodell [Shimizu, 1964]  | .65 |
| Abbildung 6.5: | Dichte (schwarze urve) und Staubkonzentration (grüne Kurve) für<br>den B30 aus den Tiefen 5 m bis 7 m. Die Achse der<br>Sraubkonzentration ist invers.  | .66 |
| Abbildung 6.6: | Vergleich der gemessenen radioskopischen Dichte B19, B22 und<br>B30 (Mittelung über 1 m w.e.) mit den Gammastreudichten für B16,<br>B17, B18, B21, B26 und B29 [Wilhelms, 1996; Freitag et al., 2004,<br>Hörhold, 2010] (Mittelung über 1 m w.e.).  | .68 |
| Abbildung 6.7: | Vergleich der Dichtevariabilität für die Kerne B19, B22 und B30<br>(Radioskopie) mit den Kernen B16, B17, B18, B21, B26 und B29<br>(Gammaabsorption) in Abhängigkeit der Tiefe unterteilt in niedrige<br>Akkumulationsrate sowie mittlere und hohe Akkumulationsrate.<br>Bei mittleren und hohen Akkumulationsraten ist ein Minimum und<br>zweites sekundäres Maximum im Verlauf der Dichtevariabilität zu<br>erkennen. Bei niedrigen Akkumulationsraten hingegen tritt ein |     |
|                | Plateau auf   | .70 |
| Abbildung 6.8: | Mittlere Kalziumkonzentration in Abhängigkeit der<br>Akkumulationsrate. Bestimmung der Kalziumkonzentration mittels<br>CFA: B19 und B22 für jeweils 10 Kerne [diese Arbeit], B29 [Hörhold<br>et al., 2012] und B30 [diese Arbeit] über 70 m und mittels<br>Ionenchromatographen: B16, B18 und B21 [Fischer,1997] über 70<br>m.  | .71 |
| Abbildung 6 9. | Mittlere Dichte und Dichtevariabilität berechnet mit dem Modell   |     |

Abbildung 6.9: Mittlere Dichte und Dichtevariabilität berechnet mit dem Modell nach Freitag et al. [2013] für die mittlere Konzentration von 8 ng/g und 12 ng/g. Als Randbedingungen wurden die Temperatur, die

|                | Akkumulationsrate, die Anfangsdichte und deren Variabilität des<br>B30 verwendet  | 72  |  |  |
|----------------|---|-----|--|--|
| Abbildung 8.1: | Radioskopische Dichte B30 (hellgraue Linie), Dichte des B30 über<br>ein laufendes Mittel von 2000 Datenpunkte (25 cm) (schwarze<br>Linie), Isotopendaten (blaue Linie) [Oerter, unveröffentlicht] und<br>Kalziumkonzentration über ein laufendes Mittel von 200<br>Datenpunkte (25 cm) (rote Linie) | 78  |  |  |
| Abbildung A.1: | Grauwertbild und radioskopische Dichte für den B19, B22 und B30<br>aus den Tiefen 12 m bis 13 m   | . A |  |  |
| Abbildung A.2: | Grauwertbild und radioskopische Dichte für den B19, B22 und B30<br>aus den Tiefen 32 m bis 33 m   | . B |  |  |
| Abbildung A.3: | Grauwertbild und radioskopische Dichte für den B19, B22 und B30<br>aus den Tiefen 52 m bis 53 mC  |     |  |  |
| Abbildung A.4: | Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B19 13 m bis 15 m  | . D |  |  |
| Abbildung A.5: | Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und<br>Ammoniumkonzentration für den B19 27 m bis 29 m (oben) und 34<br>m bis 36 m (unten)   | Е   |  |  |
| Abbildung A.6: | Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und<br>Ammoniumkonzentration für den B19 49 m bis 52 m (oben) und 57<br>m bis 60 m (unten)   | F   |  |  |
| Abbildung A.7: | Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B22 10 m bis 12 m  | . G |  |  |
| Abbildung A.8: | Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und<br>Ammoniumkonzentration für den B22 33 m bis 35 m (oben) und 46<br>m bis 48 m (unten)   | .Н  |  |  |

| Abbildung A.9:  | Dichte          | und     | Kalzium-,     | Staub-,   | Natrium-,    | Nitrat-   | und  |
|-----------------|-----------------|---------|---------------|-----------|--------------|-----------|------|
|                 | Ammoniu         | ımkonz  | entration für | den B22 5 | 7 m bis 59 m | (oben) un | d 65 |
|                 | <b>m bis 67</b> | m (unte | en)           |           |              |           | I    |
| Abbildung A 10. | Diahta          | und     | Valaium       | Ctaub     | Notrium      | Nitwot    | und  |
| Abbildung A.10: | Dicite          | una     | Kaizium-,     | Staub-,   | Natrium-,    | Milfal-   | una  |
|                 | Ammoniu         | ımkonz  | entration für | den B30 1 | 1 m bis 13 m | (oben) un | d 20 |
|                 | m bis 23        | m (unte | en)           |           |              |           | J    |
|                 |                 |         |               |           |              |           |      |
| Abbildung A.11: | Dichte          | und     | Kalzium-,     | Staub-,   | Natrium-,    | Nitrat-   | und  |
|                 | Ammoniu         | ımkonz  | entration für | den B30 4 | 0 m bis 43 m | (oben) un | d 58 |
|                 | m bis 60        | m (unte | en)           |           |              |           | K    |

## Tabellenverzeichnis

| Tabelle 3.1: | Angabe über Vulkanausbrüche: Name, Datum und Tiefenzuordnung         |
|--------------|--|
|              | für die Eiskerne B19, B22, B30 [Wilhelms, 1996]21                    |
| Tabelle 3.2: | Koordinaten, Höhe, Länge und Alter der Bohrkerne B19, B22, B30       |
|              | [Wilhelms,1996 und Schwager, 2000]22                                 |
| Tabelle 3.3: | Akkumulationsrate mit Fehler für die Eiskerne B19, B22, B30          |
|              | [Wilhelms, 1996] und Firntemperatur mit Fehler von ±0,5°C bei 15 m   |
|              | Tiefe, für B22 wurde keine Angabe gefunden, daher wurde eine         |
|              | Annahme getroffen [Schwager, 2000]22                                 |
| Tabelle 4.1: | Übersicht zu den Messmethoden der einzelnen Spurenstoffe, des        |
|              | Staubanteils und der Leitfähigkeit35                                 |
| Tabelle 4.2: | Übersicht über die Spurenstoffe und die Anzahl der Standrads, welche |
|              | für die Bestimmung der Kalibrierungskurve verwendet werden           |

| Symbol                | Maßeinheit                           | Bedeutung  |  |  |  |
|-----------------------|--------------------------------------|--|--|--|--|
| а                     | mm                                   | Zentrale Koordinate des zylindrischen Firnkerns in x-Richtung      |  |  |  |
| A                     | mm w.e./a                            | Akkumulationsrate  |  |  |  |
| b                     | mm                                   | Halbe Kreisesehne  |  |  |  |
| <b>b</b> <sub>0</sub> | ng/g                                 | Faktor für Messungenauigkeit CFA-Apperatur                         |  |  |  |
| <i>b</i> <sub>1</sub> |                                      | Faktor zur Bestimmung Aktivierungsenergie Freitag et al.<br>[2013] |  |  |  |
| С                     | mm                                   | Kreisbogen   |  |  |  |
| dh                    | m                                    | Vertikales Tiefenintertvall  |  |  |  |
| dp/dt                 |                                      | Verdichtungsrate   |  |  |  |
| I <sub>0</sub>        | W/m <sup>2</sup>                     | Strahlungsintensität der einfallenden Strahlung                    |  |  |  |
| <i>E</i> <sub>1</sub> | J/mol                                | Aktivierungsenergie Herron-Langway [1980]                          |  |  |  |
| <i>E</i> <sub>2</sub> | J/mol                                | Aktivierungsenergie Herron-Langway [1980]                          |  |  |  |
| $E([Ca^{2+}])$        | J/mol                                | Aktivierungsenergie Freitag et al. [2013]                          |  |  |  |
| <i>f</i> <sub>1</sub> |                                      | Faktor zur Bestimmung Aktivierungsenergie Freitag et al.<br>[2013] |  |  |  |
| f <sub>2</sub>        |                                      | Faktor zur Bestimmung Aktivierungsenergie Freitag et al.<br>[2013] |  |  |  |
| I <sub>0,hart</sub>   | W/m <sup>2</sup>                     | Strahlungsintensität der einfallenden harten Röntgenstrahlung      |  |  |  |
| I <sub>0,weich</sub>  | W/m <sup>2</sup>                     | Strahlungsintensität der einfallenden weichen<br>Röntgenstrahlung  |  |  |  |
| I <sub>1</sub>        | W/m <sup>2</sup>                     | Transmittierte Strahlungsintensität                                |  |  |  |
| k                     | 1/cm                                 | Absorptionskoeffizient   |  |  |  |
| <i>k</i> <sub>1</sub> | m²/kg                                | Ratefaktor   |  |  |  |
| <i>k</i> <sub>2</sub> | m/kg <sup>1,5</sup> a <sup>0,5</sup> | Ratefaktor   |  |  |  |
| k <sub>hart</sub>     | S                                    | Absorptionskoeffizient für harte Röntgenstrahlung                  |  |  |  |
| k <sub>weich</sub>    | 1/cm                                 | Absorptionskoeffizient für weiche Röntgenstrahlung                 |  |  |  |
| l                     | m                                    | Kernlänge  |  |  |  |
| m                     | g                                    | Masse  |  |  |  |
| n                     |                                      | Anzahl   |  |  |  |
| n <sub>Eis</sub>      | 1/cm                                 | relative Dichte  |  |  |  |
| r                     | mm                                   | Radius vom Firnkern  |  |  |  |

# Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

| Symbol                        | Maßeinheit        | Bedeutung   |  |  |
|-------------------------------|-------------------|---|--|--|
| R                             | J/Kmol            | Gaskonstante                                      |  |  |
| Т                             | °C, K             | Temperatur  |  |  |
| x                             | mm                | Position der Messung                              |  |  |
| $V_{Zylinder}$                | cm <sup>3</sup>   | Volumen eines Zylinders                           |  |  |
| <b>V</b> <sub>Isotop</sub>    | cm <sup>3</sup>   | Volumen des Isotopenstückes                       |  |  |
| <i>z</i> <sub>m</sub>         | m                 | Schneetiefe                                       |  |  |
| <i>Z<sub>m w.e.</sub></i>     | m                 | Wassertiefe                                       |  |  |
|                               |                   |   |  |  |
| α                             | 0                 | Mittelpunktwinkel                                 |  |  |
| ρ                             | g/cm <sup>3</sup> | Dichte  |  |  |
| $\rho(z)$                     | g/cm <sup>3</sup> | Dichte des Eiskerns für die horizontale Schicht z |  |  |
| $\rho_{Eis}$                  | g/cm <sup>3</sup> | Dichte von Eis                                    |  |  |
| $ ho_{Kalibriert}$            | g/cm <sup>3</sup> | Kalibrierte Dichte                                |  |  |
| $\overline{ ho}_{0berfläche}$ | g/cm <sup>3</sup> | Mittlere Dichte an Oberfläche                     |  |  |
| σ                             | g/cm <sup>3</sup> | Dichtevariabilität                                |  |  |
| $\sigma_{0berfläche}$         | g/cm <sup>3</sup> | Abweichung von mittlerer Dichte an der Oberfläche |  |  |
| $	au_{Eis}$                   | mm                | Schichtdicke vom Eis                              |  |  |

#### Literaturverzeichnis

- Alley, R.B., Bolzan, J.F., Whillans, I.M., 1982. Polar firn densification and grain growth. Annals of Glaciology, Vol. 3, No. 48, 1-11.
- Alley, R.B., 1987. Firn Densification by Grain-Boundary Sliding: A first model. Journal de Physique, Vol. 3, 249-256.
- Anderson, D.L., Benson, C.S., 1963. The Densification and Diagenesis of Polar Firn. InW. D. Kingery (Ed.), Ice and Snow, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts, 391-411.
- Arnaud, L., Barnola, J.M., Duval, P., 2000. Physical modeling of the densification of snow/firn and ice in the upper part of polar ice sheets. Physics of Ice Records, edited by T. Hondoh, pp. 285-305, Hokkaido Univ. Press, Sapporo, Japan.
- Barrie, L.A., 1985. Atmospheric Particles: Their physical and chemical characteristics, and deposition processes relevant to the chemical composition of glacier. Annals of Glaciology, Vol. 7.
- Blunier, T., 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.
- Bory, 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, Vol. 30, No. 4, 1167.
- Braithwaite, R.J., Laternser, M., Pfeffer, W.T., 1994. Variations of near-surface firn density in the lower accumulation area of the Greenland ice sheet, Pâkitsoq, West Greenland. Journal of Glaciology, Vol. 40, No. 136, 477-485.
- 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, Vol. 10, 839-870.
- Colbeck, S.C., 1989. Air Movement in Snow due to Windpumping. Journal of Glaciology, Vol. 35, No. 120, 209-213.

- Davidson, C.I., Jaffrezo, J.-L., Mosher, B.W., Dibb, J.E., Borys, R.D., Bodhaine, B.A., Rasmussen, R.A., Boutron, C.F., Gorlach, U., Cachier,H., Ducret, J., Colin, J.-L., Heidam, N.Z., Kemp, K., Hillamo, R., 1993. Chemical constitents in the air and snow at Dye 3, Greenland- 1. Seasonal variations. Atmospheric Environmental. Vol. 27, 17/18, 2709-2722.
- Fischer, H., Wagenbach, D., 1996. Lagre-Scale Spatial Trends in Recent Firn Chemistry along an East-West Transect through Central Greenland. Atmospheric Environmental. Vol. 30, No. 19, 3227-3238.
- Fischer, H., 1997. Räumliche Variabilität in Eiskernzeitreihen Nordostgrönlands Rekonstruktionen klimatischer und luftchemischer Langzeittrends seit 1500 AD. Dissertation, Heidelberg.
- Fischer, H., 2001. Imprint of large-scale atmospheric transport patterns on sea-salt records in northern Greenland ice store. Journal of Geophysical Research. Vol. 106, No. 0, 1-8.
- Freitag, J., Wilhelms, F., Kipfstuhl, S., 2004. Microstructure-dependent densification of polar firn derived from X-ray micro tomography. Journal of Glaciology, Vol. 50, No. 169, 243-250.
- Freitag, J., Kipfstuhl, S., Laepple, T., 2013.Density of an Antarctic firn core measured by a core-scale radioscopic imaging technique reveals strong correlation to dissolved calcium variations. Journal of Glaciology, eingereicht..
- Freitag, J., Kipfstuhl, S., Laepple, T., Wilhelms, F., 2013. Impurity controlled densification:new models for stratified polar firn. Journal of Glaciology, eingereicht.
- Gerland, S., Oerter, H., Kipfstuhl, J., Wilhelms, F., Miller, H., Miners, W.D., 1999. Density log of a 181 m long ice core from Berkner Island, Antarctica, Annals of Claciology, Vol. 29, 215-219.
- Herron, M.M., Langway, C.C., 1980. Firn densification: An emperical model. Journal of Glaciology 25, 373-385.

- Hörhold, M.W., Kipfstuhl, S., Wilhelms F., Freitag, J., Frenzel, A., 2011. The densification of layered polar firn. Journal of Geophysical Research, Vol. 116, F01001.
- Hörhold, M.W., Laepple, T., Freitag, J., Kipfstuhl, S., Bigler, M., Fischer, H., 2012. On the impact of impurities on firn density. Earth Planet Science Letter, Vol. 325-326, 93-99.
- Hutterli, M.A., Crueger, T., Fischer, H., Andersen, K.K., Raible, C.C., Stocker, T.F., Siggaard-Andersen, M.L., McConnell, J.R., Bales, R.C., Burkhart, J.F., 2006. The influence of regional circulation patterns on wet and dry mineral dust and sea salt deposition over Greenland. Climate Dynamics, Vol. 28, 634-647.
- Kaufmann, P.R., Federer, U., Hutterli, M.A., Bigler, M., Schüpbach, S., Ruth, U., Schmitt, J., Stocker, T.F., 2008. An improved Continuous Flow Analysis System for High-Resolution Field Measurements on Ice Cores. Environmental Science Technology, Vol. 42. 8044-8050.
- Kuramoto, T., Goto-Azuma, K., Hirabayashi, M., Miyake, T., Motoyama, H., Dahl-Jensen, D., Steffensen, J.P., 2011. Seasonal variation of snow chemistry at NEEM, Greenland. Annals of Glaciology, Vol. 52, 193-200.
- Landais, A., Barnola, J.M., Kawamura, K., Caillon, N., Delmotte, M., Van Ommene, T., Dreyfus, G., Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Minster, B., Freitag, J., Leuenberger, M., Schwander, J., Huber, C., Etheridge, D.M., Morgan, V.I., 2006. Firn-air  $\delta^{15}$ N in modern polar sites and glacial–interglacial ice: a model-data mismatch during glacial periods in Antarctica?, Quaternary Science Reviews 25 (1-2), 49-62.
- Legrand, M., Angelis, M.De., Staffelbach, T., Neffel, A., Stauffer, B., 1992. Large perturbations of ammonium and organic acids content in the summit-Greenland Ice Core. Fingerprint from forest fires? Geophysical Research Letters. Vol. 19, 473-475.
- Liljequist, G.H., Cehak, K., 1979. Allgemeine Meteorolgie. 2. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig.
- Mieding, B., 2005. Reconstruction of millenial aerosol-chemical ice core records from the northeast Greenland: Quantification of temporal changes in atmospheric circulation,

emission and deposition. PhD thesis. Alfred-Wegener-Institut for Polar- and Marine Research.

- Mosher, B.W., Winkler, P., Jafrezo, J.-L., 1993. Seasonal aerosol chemistry at Dye 3, Greenland. Atmospheric Environment, 27A, 17/18, 2761-2772.
- Oerter, H., 2009. Grünland? Über den Stand der Wissenschaft zu den Abschmelzprozessen in Grönland und den möglichen Folgen, Vortrag.
- Paterson, W.S.B., 1981. The Physics of Glaciers. 2. Auflage, Pergamon Press.
- 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.
- Röthlisberger, R., Bigler, M., Hutterli, M., Sommer, S., Stauffer, B., Junghans, H.G., Wagenbach, D., 2000. Technique for Continuous High-Resolution Analysis of Trace Substance in Firn and Ice Cores. Environmental Science Technology. Vol. 34, 338-342.
- Ruth, U., Wagenbach, D., Bigler, M., Steffensen J.P., Röthlisberger, R., Miller, H., 2002. High-resolution microparticle profiles at NorthGRIP, Greenland: Case studies of calcium-dust relationship. Annals of Glaciology, Vol. 35, 237-242.
- Ruth, U., Barbante, C., Bigler M., Delmonte, B., Fischer, H., Gabrielli, P., Gaspari, V., Kaufmann, P., Lambert, F., Maggi, V., Marino, F., Petit, J.-R., Udisti, R., Wagenbach, D., Wegner, A., Wolff, E.W., 2008. Proxies and Measurement Techniques for Mineral Dust in Antartica Ice Cores. Environmental Science Technology, Vol. 42, 5675-5681.
- Schwander, J., Stauffer, B., Sigg, A., 1988. Air mixing in firn and the age of the air at pore close-off. Annals of Glaciology, 141- 145.
- Shimizu H., 1964. Glaciological studies in West Antarctica, 1960-1962.
- Sigg, A., Fuhrer, K., Anklin, M., Staffelbach, T., Zurmühle, D., 1994. A Continuous Analysis Technique for Trace Species in Ice Core. Environmental Science Technology, Vol. 28, No. 2, 204-208.

- Sowers, T., Bender, M., Raynaud, D., Korotkevich, Y.S., 1992. δ<sup>15</sup>N of N<sub>2</sub> in Air Trapped in Polar Ice: a Tracer of Gas Transport in the Firn and a Possible Constraint on Ice Age
   Gas Age Differences. Journal of Geophysical Research, Vol. 97, No. D14, 683-697.
- Svensson, A., Biscaye, P.E., Grousset, F.E., 2000. Characterization of late glacial continental dust in the Greenland Ice Core Project ice core. Journal of Geophysical Research. Vol. 105, No. D4, 4637-4656.
- Weißbach, S., 2012. Saisonaler Eintrag von Spurenstoffen in das grönländische Eis und deren Auswirkung auf die Verdichtung von Firn: Fallstudie an einem ausgewählten Firnkernstück aus Nordgrönland. Masterarbeit.
- Wilhelms, F., 1996. Measuring the Conductivity and Density of Ice Cores. Bericht Polarforschung 191.
- Zwally, H.J., Li, J., 2002. Seasonal and interannual variations of firn densification and icesheet surface elevation at the Greenland summit. Journal of Glaciology, Vol. 48, No. 161, 199-207.

# A Anhang

### A.1 Grauwertbilder und radioskopische Dichte





Abbildung A.1: Grauwertbild und radioskopische Dichte für den B19, B22 und B30 aus den Tiefen 12 m bis 13 m







Abbildung A.2: Grauwertbild und radioskopische Dichte für den B19, B22 und B30 aus den Tiefen 32 m bis 33 m



Abbildung A.3: Grauwertbild und radioskopische Dichte für den B19, B22 und B30 aus den Tiefen 52 m bis 53 m

С

## A.2 Dichte und Spurenstoffe

#### A.2.1 B19



Abbildung A.4: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B19 13 m bis 15 m



Abbildung A.5: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B19 27 m bis 29 m (oben) und 34 m bis 36 m (unten)



Abbildung A.6: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B19 49 m bis 52 m (oben) und 57 m bis 60 m (unten)





Abbildung A.7: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B22 10 m bis 12 m



Abbildung A.8: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B22 33 m bis 35 m (oben) und 46 m bis 48 m (unten)


Abbildung A.9: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B22 57 m bis 59 m (oben) und 65 m bis 67 m (unten)





Abbildung A.10: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B30 11 m bis 13 m (oben) und 20 m bis 23 m (unten)



Abbildung A.11: Dichte und Kalzium-, Staub-, Natrium-, Nitrat- und Ammoniumkonzentration für den B30 40 m bis 43 m (oben) und 58 m bis 60 m (unten)