# UNIVERSITÄT LEIPZIG

Institut für Geographie

# Die Korrelation von visueller Stratigraphie mit physikalischen Eigenschaften bzw. Spurenstoffgehalten in polarem Eis am Beispiel des NEEM-Eiskerns (Grönland)

Abschlussarbeit zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science

> vorgelegt von Sophie Ehrhardt geb. am 01.03.1990 in Halberstadt

Gutachter: Prof. Dr. Christoph Zielhofer Gutachterin: Dr. Daniela Jansen

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Theoretische Einführung	7
2.1 Struktur von Eis	7
2.2 Sinterung von Schnee zu Eis	9
2.3 Eigenschaften von Eis	12
<ul> <li>2.4 Spurenstoffe im Eis</li> <li>2.4.1 Grundlage</li> <li>2.4.2 Deposition von Aerosol im Schnee</li> <li>2.4.3 Vorstellung der Spurenstoffe im Eis</li> </ul>	18 18 19 21
<ul><li>2.5 Eiskernforschung</li><li>2.5.1 Grundlage</li><li>2.5.2 Untersuchungsgebiet</li></ul>	24 24 25
3. Methoden	27
3.1 Visuelle Stratigraphie	27
3.2 Methoden für die Messung der physikalischen Parameter	28
3.3 Messung der chemischen Parameter	30
3.4 Statistische Auswertung	31
<ul><li>3.5 Datenverarbeitung und verwendete Software</li><li>3.5.1 c-Axes und Running-Mean-Programm</li><li>3.5.2 Visuelle Stratigraphie</li></ul>	36 36 36
4. Ergebnisse	38
4.1 Line-Scan-Images	38
4.2 CFA-Daten	39
4.3 Vergleich der Line-Scan-Images und CFA-Daten	42
4.4 Vergleich der Line-Scan-Images und Mikrostruktur	56
5. Diskussion	59
5.1 Auswertung des Zusammenhangs zwischen Grauwertprofil und CFA-Analysen	59
5.2 Auswertung des Zusammenhangs zwischen Grauwertprofil und Mikrostruktur	60
<ul> <li>5.3 Fehlerbetrachtung</li> <li>5.3.1 Eisbohrkern</li> <li>5.3.2 Mikrostruktur</li> <li>5.3.3 Continuous-Flow-Analysis</li> <li>5.3.4 Zusammensetzung der Datensätze</li> </ul>	62 62 64 65 65
6. Zusammenfassung	66

00
72
72
78 78 83
85 85 88
90
93 93 93 99 100

#### Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Kristallstruktur von Eis (Ih), weiße Kugeln symbolisieren Sauerstoffatome (THORSTEINSSON 1996)
- Abb. 2: Kristallographische Ebenen (schattiert) im Eisgitter (THORSTEINSSON 1996)
- Abb. 3: Verdichtungsprofil von Schnee zu Eis (blau = Luft, weiß = Eis; WEIßENBACH 2012)
- Abb. 4: a) Kantenversetzung, b) Schraubenversetzung (THORSTEINSSON 1996)
- Abb. 5: Kornwachstum in polykristallinem Material (THORSTEINSSON 1996)
- Abb. 6: Polygonization (THORSTEINSSON 1996)
- Abb. 7: c-Achsenverteilung in einer Eisscheide, oben: Initialstadium, links: nur Rotation wirksam, rechts: Rotation und Rekristallisation wirksam (ALLEY 1992)
- Abb. 8: Umwandlungsprozesse in der Troposphäre (ROEDEL & WAGNER 2011)
- Abb. 9: Wege des trockenen irreversiblen Aerosoleintrages im Schnee (DAVIDSON et al. 1996)
- Abb. 10: Lokation der Bohrkampagnen: Camp Century, NEEM und North Grip (http://neem.dk/about\_neem/, 20.5.2014)
- Abb. 11: Aufbau des Line-Scan-Instruments (SVENSON et al. 2005)
- Abb. 12: bewegbarer Mikrotomtisch mit Mikrotom (oben)
- Abb. 13: links, als Beispiel der Dünnschnitt aus dem Bag 3356 (rot = c-Achse parallel zur Eiskernlängenachse); rechts, Trend, wobei die Farbe die Abweichung der c-Achse von der Eiskernlängenachse angibt (rot = parallel, türkis = senkrecht dazu; WEIKUSAT & KIPFSTUHL 2010)
- Abb. 14: Aufbau eines CFA-Analyse-Systems (KAUFMANN et al. 2008)
- Abb. 15: bags 3356/3357, bags 3876/3877, bags 3906/3907, bags 4004/4005, bags 4006/4007 (von oben nach unten; KIPFSTUHL 2010)
- Abb. 16: bags 3356/3357 Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit Staubpartikeln/ml (links) und Calcium (rechts)
- Abb. 17: bags 3356/3357 Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten
- Abb. 18: bags 3876/3877 Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit der Leitfähigkeit (links) und Calcium (rechts)
- Abb. 19: bags 3876/3877 Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten
- Abb. 20: bags 3906/3907 Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit Natrium (links) und Calcium (rechts)
- Abb. 21: bags 3906/3907 Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten

- Abb. 22: bag 4004/4005 Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit Staubpartikeln (links) und Natrium (rechts)
- Abb. 23: bags 4004/4005 Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten
- Abb. 24: bags 4005/4006 Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit der Staubpartikel (links) und Calcium (rechts)
- Abb. 25: bags 4006/4007 Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten
- Abb. 26: Linienplots der Mittleren Grauwerte und mittleren Korngröße der bags 3876 (oben) und 3906 (unten)
- Abb. 27: Schnittplan für Eisbohrkerne (NEEM FIELD SEASON 2010)
- Abb. 28: Liniendiagramm der Grauwerte der bags 3356/3357 (blau = linke Senkrechte, orange = rechte Senkrechte)

## 1. Einleitung

Bei der Rekonstruktion von Paläoumwelten liefern Eisbohrkerne ein einzigartiges Archiv früherer Umweltbedingungen. Die Zusammensetzung der Atmosphäre mit den darin enthaltenen Spurenstoffen sowie ihre chemischen Veränderungen helfen, Klimaentwicklungen derzeitig bis zu 800.000 Jahre zurückzuverfolgen. Das Eem als letzte Warmzeit, die vor 130.000 Jahren begann und vor 115.000 Jahren endete, soll in ihrem Übergang zur darauffolgenden Kaltzeit als Vergleichszeitalter dienen, um zukünftige Klimaänderungen besser einordnen zu können. In dieser Zeit waren die grönländischen Temperaturen 3–5 °C höher als derzeit, sodass das Eem als nützliches Analogon für Klimaprognosen mit einem angenommenen Temperaturanstieg von 2–4 °C pro Jahrhundert dienen kann (RASMUSSEN et al. 2013). Ein verbessertes Verständnis über die damalige Klimaentwicklung soll beim Verständnis und der Voraussage des derzeitigen Klimawandels helfen. Dazu werden verschiedene Messungen vorgenommen:

1. Verhältnisse von Wasserstoff- und Sauerstoffisotopen geben Auskunft über vergangene Temperaturen

2. Spurenstoffe im Eis, die den Gehalt an Spurengaskonzentration der damaligen Atmosphäre zum Zeitpunkt des Porenraumabschlusses im Übergang von Firn zu Eis repräsentieren

3. Gasblasen, die im Eiskristall eingebunden sind und die atmosphärische Zusammensetzung beinhalten mit bspw. dem Gehalt an Treibhausgasen

4. Mikrostruktur des Eises mit seiner Kristallorientierung, Korngröße o.ä., welche ebenfalls Informationen über die Paläoumwelt und die Eisgeschichte preisgibt (SCHREGLE 2010)

Die bisherigen grönländische Eiskernbohrungen wie DYE-3, GRIP, GRIP2 oder NGRIP enthielten keine vollständigen und ungestörten Schichten des Eem-Zeitalters. Durch Erosion des Eisschildes aufgrund des Fließens über das unterliegende Gesteinsbett kam es zu einem Fehlen oder Falten dieser Lagen (RASMUSSEN et al. 2013). Es wird vermutet, dass im Eis enthaltene Spurenstoffe dieses Deformationsverhalten des Eises mitbeeinflussen können und die Deformationsgeschichte anhand der Mikrostruktur abgelesen werden kann. Ein besseres Verständnis dieser komplexen eisinternen Dynamik soll letztendlich zu einer Präzisierung der Klimamodelle führen, um somit den Klimawandel genau prognostizieren zu können und eine Grundlage für Entscheidungen über einzuleitende Interventionen zu bieten.

Die vorliegende Arbeit besitzt nicht den Anspruch, anhand der untersuchten Eiskernabschnitte eine Klimarekonstruktion vorzunehmen, sondern die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Eises auf Korrelationen mit der visuellen Stratigraphie zu untersuchen. Die Grundlage dieser Stratigraphie bildet die Line-Scan-Methode, die direkt nach der Bohrung eine Aufnahme des entnommenen Kerns als Bild mit unterschiedlichen Graustufen herstellt. Dabei ist häufig eine Schichtlagerung zu erkennen, die aus einer unterschiedlich starken Streuung des Lichts aufgrund eisinterner Variationen der Zusammensetzung resultiert. Dieses Verfahren, welches kontinuierlich die visuelle Stratigraphie der Kerne liefert, soll sowohl mit chemischen Analysen als auch mit Daten der Mikrostruktur verglichen werden. Daher gilt es zu untersuchen, welcher der ausgewählten Parameter der Spurenstoffe oder Mikrostruktur die höchste Korrelation mit den Grauwerten der visuellen Stratigraphie aufweist. Somit könnte bereits das Line-Scanner-Image Auskunft über eisinterne Strukturen oder deren Zusammensetzung geben, die dann wiederum eine erste Datierung im Feld, noch vor weiteren späteren Analysen, möglich macht. Die schnell und einfach durchzuführende Methode des Line-Scanners würde dadurch in ihrem Informationsgehalt aufgewertet.

Dazu wurden aus den bereits untersuchten Eiskernabschnitten zehn ausgewählt, an denen eine Verbindung der unterschiedlichen Datensätze aus visueller Stratigraphie, Spurenstoffgehalten und Mikrostruktur vorgenommen wurde. Korrelationsberechnungen sollen die Stärke möglicher Zusammenhänge aufdecken und zu einer besseren Interpretation der im Feld durchgeführten Line-Scan-Images führen. Dabei soll erörtert werden, in welcher Intensität die in anderen Analysen untersuchten Parameter (chemisch und physikalisch) die unterschiedliche Streuung des Lichts im Scan beeinflussen. Es ist zwar bekannt, dass spurenstoffreiche Horizonte helle Grauwerte hervorrufen; ob dieser Zusammenhang jedoch auf einen einzelnen Spurenstoff zurückzuführen ist oder durch Eigenschaften der Mikrostruktur bestimmt wird, ist unklar.

Im Folgenden wird zuerst eine Einführung in die Eigenschaften und Entstehung von Eis und seine darin enthaltenen Spurenstoffe gegeben. Anschließend werden die Ergebnisse der Korrelationsanalysen vorgestellt und interpretiert. Eine nachfolgende Fehlerbetrachtung soll auf mögliche Modifikationen für weiterführende Untersuchungen hinweisen. Die Zusammenfassung gibt einen abschließenden Überblick über die Arbeit und deren Ergebnisse.

## 2. Theoretische Einführung

Im folgenden Kapitel sollen grundlegende Eigenschaften und Prozesse von bzw. im Eis vorgestellt werden. Dazu wird zunächst seine Struktur behandelt, um anschließend den Entstehungsprozess von Eis zu erläutern. Dem folgt die Einführung in mechanische und optische Eigenschaften des Mediums. Darin enthaltene Spurenstoffe, ihre Deposition und Quelle werden anschließend vorgestellt. Ein kurzer Einblick in die Eiskernforschung mit Einführung in das Untersuchungsgebiet bildet den Abschluss des Kapitels.

#### 2.1 Struktur von Eis

Es existieren 12 kristalline Erscheinungsformen (sogenannte Polymorphe) von gefrorenem Wasser, d.h. Eis. Dabei kann bei niedrigen Drücken zwischen dem kubischen Eis (Ic) und dem hexagonalen Eis (Ih) unterschieden werden. Letzteres bezeichnet das "gewöhnliche", im Schnee vorkommende Eis, welches bis unter -200°C und bei Drücken bis zu 0,2 GPa die stabile kristalline Phase am besten darstellt. Daher soll sich in den folgenden Ausführungen auf die hexagonale Erscheinungsform Ih beschränkt werden (SCHULSON & DUVAL 2009). Jedes der Sauerstoffatome ist im Kristallgitter von vier benachbarten Sauerstoffatomen umge-

ben, wodurch sich eine tetraedrische Struktur ausbildet (siehe Abb. 1).



Abb. 1: Kristallstruktur von Eis (Ih), weiße Kugeln symbolisieren Sauerstoffatome (THORSTEINSSON 1996)

Die Folge dieser Anordnung ist eine hexagonale Kristallstruktur, in welcher die Sauerstoffatome in Schichten anordnet sind (ab = 0,276 nm). Diese sogenannten "basal planes" des Kristalls bestehen aus zwei nahe beieinanderliegenden (ab = 0,0923 nm) Schichten von Atomen und sind die am dichtesten gepackte Struktur im Eis Ih (THORSTEINSSON 1996). Die c-Achsen bezeichnen die einzige Hauptsymmetrieachse im Ih-Gitter und sind gleichzeitig die Normale zur basalen Ebene. Die Bindung innerhalb der basalen Ebene ist deutlich stärker als die zwischen den Ebenen (HOOKE 1998). Andere Ebenen sind die prismatische als Schicht parallel zu den c-Achsen oder die pyramidale Struktur als Dreieck mit den c-Achsen (siehe Abb. 2).



Abb. 2: Kristallographische Ebenen (schattiert) im Eisgitter (THORSTEINSSON 1996)

Während starke Wasserstoffbrückenbindungen die Sauerstoffatome mit jeweils zwei Wasserstoffatomen verbinden, ist die Bindung zwischen den einzelnen Molekülen weniger stark. Das führt zu einer relativ niedrigen Schmelztemperatur des Eises (HOBBS 1974).

Seine Dichte ist mit etwa 0,92 g/cm<sup>3</sup> geringer als die des Wassers. Begründet wird dieser Sachverhalt mit der relativ "offenen" Struktur des Eisgitters mit seinen vergleichsweisen großen Räumen zwischen den Molekülen. Der Raum zwischen den Sauerstoffatomen verglichen zu ihrer Größe ist ausgedehnt (SCHULSON & DUVAL 2009). Selbst unter Berücksichtigung der Wasserstoffatome zeigt sich viel Raum innerhalb des Gitters, was dazu führt, dass normales Eis weniger dicht als Wasser ist. Somit lässt sich auch die druckabhängige Reduktion des Schmelzpunktes von 0,074°C/mPa bei steigenden Temperaturen erklären (SCHULSON & DUVAL 2009). Damit reagiert das Eis wie bei entsprechend höheren Temperaturen (FELLIN 2013).

Unter den sechs möglichen Konfigurationen, die ein Paar an Hydrogenatomen in einer tetraedrischen Anordnung von Sauerstoffatomen annehmen kann, dominiert keine im Kristall. Dadurch kommt eine Unordnung in der Kristallographie der Sauerstoffatome zustande. So folgt die Anordnung der Wasserstoffatome lediglich den sogenannten Eisregeln von Bernal und Fowler:

1. An jedes Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome kovalent gebunden.

Zwischen benachbarten Sauerstoffatomen befindet sich jeweils ein Wasserstoffatom (HOBBS 1974).

Die beschriebene Kristallstruktur des Eises bestimmt viele seiner physikalischen und mechanischen Eigenschaften, u.a. die radiale Isotropie. Durch die c-Achse als einzige Symmetrieachse sind alle physikalischen Eigenschaften in alle Raumrichtungen senkrecht zur c-Achse isotrop. Die Anisotropie entsteht durch die gemessenen Eigenschaften parallel und senkrecht zur c-Achse (SCHULSON & DUVAL 2009).

Eine weitere physikalische Eigenschaft des Ih-Kristalls ist die Konzentration von Wassermolekülen nahe der basalen Schichten. Die zusätzlichen Abweichungen im Kristallgitter, d.h. Kristalldislokationen, die sehr mobil auf basalen Schichten sind, erlauben ein einfaches Gleiten (SCHULSON & DUVAL 2009).

#### 2.2 Sinterung von Schnee zu Eis

Der Grad der Verdichtung ist von großer Bedeutung für die Polarforschung, da aus ihr Altersunterschiede zwischen dem Eis und seiner eingeschlossenen Luft abgeleitet werden können. Dabei bestimmt der Zeitpunkt des Porenabschlusses das Alter der eingeschlossenen Luft. Schnee, dessen feine Schneekristalle durch Druck und eventuelles Tauen zu körnigen, luftärmeren und dichteren Gebilden umkristallisiert sind, wird als Firn bezeichnet. Die einheitslose Größe der Porosität (s) ist aus der Dichte von reinem Eis und Firn wie folgt definiert:

 $s = 1 - (\varrho_{Firn} / \varrho_{Eis})$  (CUFFEY & PATERSON 2010)

Aufgrund des Gewichts des überlagernden Materials wird Druck ausgeübt, der zu einer Zunahme der Dichte mit der Tiefe führt. Der Prozess der Verdichtung von Schnee zu Eis wird als isothermale Drucksinterung bezeichnet (siehe Abb. 3). BLUNIER und SCHWANDER (2000) nehmen für Firn an der Oberfläche eine Dichte von 270–370 kg/m<sup>3</sup> und eine Porosität zwischen 0,6–0,7 an. In diesen oberen Metern ist die Dichte von Krustenprozessen wie Wind, Temperatur und Niederschlägen beeinflusst.



Abb. 3: Verdichtungsprofil von Schnee zu Eis (blau = Luft, weiß = Eis; WEIßENBACH 2012)

Allgemein lässt sich die Verdichtung in drei Stadien einteilen, die durch zwei kritische Punkte voneinander abgegrenzt werden.

In der ersten Phase entsteht durch zufällig erzeugte Umlagerung ("disorderes jammed packings") eine Setzung der Kristalle zur geometrisch dichtesten möglichen Packung (AL-LEY 1987). Durch mechanische Destruktion, d.h. Abbrechen der Kristallenden werden die Partikel runder und sphärischer. Im Modell liegt die dichteste Packung für uniforme Kugeln bei einer Porosität von 0,26. Bei einer zufälligen Umlagerung erhöht sich der Anteil an Porenräumen und die minimale Porosität steigt auf bis zu 0,5. Firn besitzt als kritische Porosität für die maximale Setzung 0,4, was einer Dichte von 550 kg/m<sup>3</sup> entspricht (frisch gefallener Schnee: 100–200 kg/m<sup>3</sup>) (ARNAUD et al. 2000, BLACKFORD 2007). Durch reine Umlagerung ist ab diesem Punkt keine dichtere Packung möglich. Neben der Setzung kommt es an der Oberfläche durch Evaporation, Kondensation und Diffusion zu einer Rundung und zum Verkleben der Körner. Dabei werden durch molekulare Diffusion und Sublimation Verbindungen zwischen den Kristallen geschaffen, die zu einer größeren Festigkeit des Systems führen. Die zur Setzung parallel stattfindende Sinterung und Metamorphose einzelner Körner wird vorwiegend durch Temperaturgradienten angetrieben (WEIBENBACH 2012). Im zweiten Stadium herrschen dagegen isothermale Verhältnisse. Durch den erhöhten Druck ist die Zahl der Kontakte pro Korn von 8 auf 16 angestiegen (ARNAUD et al. 2000). Bestimmende Prozesse dieser Phase sind die Sinterung durch Massentransport an gekrümmten Oberflächen, Rekristallisation und plastische Deformation (BLUNIER/SCHWANDER 2000). Um den Druck des auflagernden Schnees zu reduzieren, wird durch molekulare Diffusion die Form und Größe der Kristalle verändert (Rekristallisation). An internen Gleitflächen kommt es durch Setzung zu zusätzlicher Deformation (PATERSON 1994). Es bilden sich zylindrisch geformte Kanäle entlang gesinterter Kornflächen mit einem noch zusammenhängenden Porenraum.

In der letzten Phase wird dieser Zusammenhang durch weitere Verdichtung aufgehoben, sodass Blasen separiert werden. Der Übergang von Firn zu Eis findet bei einer Porosität von 0,1 (Dichte ca. 825 kg/m<sup>3</sup>) statt. Der Porenraum wandelt sich von zylindrisch zu sphärisch. Die Größe der Blasen schrumpft, bis sie in 1000 m Tiefe als Gasmoleküle zwischen die Kristallebenen des Eises gedrückt werden und Lufthydrate ausbilden. In Grönland beginnt die Bildung von Lufthydraten ab einer Tiefe von 900 m (CUFFEY & PATERSON 2010). Die Dichte von reinem Eis beträgt dann 917 kg/m<sup>3</sup>.

Da Untersuchungen an grönländischen Eiskernen eine Korrelation zwischen Dichte des Firns und Calciumgehalt ergaben, wird davon ausgegangen, dass Spurenstoffe die isothermale Drucksinterung beschleunigen können. Dann könnte dieser Einfluss auch auf die Korngröße oder c-Achsenorientierung zutreffen.

#### 2.3 Eigenschaften von Eis

#### 2.3.1 Mechanische Eigenschaften

#### Kristallgitter-Defekte

Die im Kapitel "Struktur von Eis" vorgestellten Eigenschaften bezogen sich auf einen perfekten Kristall, der die Grundlage zur Betrachtung kristalliner Festkörper darstellt. In der Realität muss das Ausgangsmodell jedoch noch durch lokale Abweichungen der Periodizität erweitert werden. So können vier verschiedene Formen von Defekten im Eis auftreten: 1. Punkt-, 2. Linien-, 3. Planar-, und 4. volumetrische Defekte. Es werden im Folgenden lediglich die beiden dominanten Defekte, also Punkt- und Liniendefekte vorgestellt.

#### 1. Punktdefekte

Die Punktdefekte sind die einfachste und häufigste Art der Abweichung. Dabei können Atome fehlen ("vacancy") oder ein anderes Atom tritt an dessen Platz im Gitter ("substitutional impurity"). Außerdem kann es bei punktförmigen Defekten zu einer Lagerung von Atomen auf Zwischengitterplätze ("interstitital") kommen, wodurch die Anzahl der Atome in diesem Gebiet die der vorhandenen Gitterplätze übersteigt (LEITNER 2007).

#### 2. Liniendefekte

Bei Liniendefekten ("dislocations") werden drei Arten unterschieden.

1. Die Kantenversetzung ("edge dislocation"), bei der zusätzliche Atomschichten in das reguläre Kristallgitter eingefügt werden. Der Burgers Vektor (in Abb. 4: C-D), der die Versetzungslinie zwischen gestörten und ungestörten Gittern charakterisiert, befindet sich senkrecht zur Dislokationsachse.

2. Die Schraubenversetzung ("screw dislocations") wird durch Verschiebungen im Gitter erzeugt, bei denen ein Part relativ zu einem anderen versetzt wird (THORSTEINSSON 1996). Der Burgers Vektor ist parallel zur Dislokationsachse.



Abb. 4: a) Kantenversetzung, b) Schraubenversetzung (THORSTEINSSON 1996)

3. Die verbreitetste Form von Liniendefekten sind die gemischten Dislokationen. Sie entstehen, wenn der Kristall in zwei verschiedene Richtungen, d.h. sowohl punkt- als auch kantenversetzt verformt wird (SCHULSON & DUVAL 2009).

Die Menge an Dislokationen, die im natürlichen Kristall auftreten, ist abhängig von der Belastung, der Temperatur und der Anzahl der Punktdefekte (LEITNER 2007).

#### Deformation in mono- und polykristallinem Eis

Wie bereits erwähnt, ist die aus einwirkender Spannung resultierende Deformation in Bezug auf die c-Achsen richtungsabhängig. Parallel zu den basalen Schichten angelegte Spannungen bewirken ein einfaches Gleiten, während Kräfte senkrecht dazu nur sehr schwer zu Verformungen führen (THORSTEINSSON 1996). Das schnelle basale Gleiten als Hauptdeformation im Eis ist auf eine relativ schnelle Bewegung von Dislokationen in den basalen Schichten zurückzuführen. Non-basales Gleiten tritt an Dislokationen in der prismatischen oder pyramidialen Ebene auf, erfordert jedoch 60mal höhere Kräfte für gleiche Deformation (DUVAL et al. 1983). Polykristallines Eis, so wie es in der Natur vorkommt, besitzt zufällig orientierte c-Achsen, wodurch die Deformation unter gleichen Spannungen langsamer abläuft. Da jedes der Kristalle durch seine benachbarten begrenzt wird, beeinflussen Mechanismen wie Kornwachstum, Migration, Korngrenzengleiten, Diffusion, Verzerrungen des Gitters und Rekristallisation, neben dem eigentlichen Gleiten der Dislokationen, die Deformation (Hobbs 1974, ALLEY 1992, PAT-TERSON 1994). Eis in polaren Eisschilden verändert sich daher kontinuierlich, um sich an verschiedene Temperatur- und Druckbedingungen anzupassen. In polarem Eis können dazu drei Rekristallisationsstufen unterschieden werden:

1. Normal Grain Growth: Dieser statische Prozess führt zu einer Verkleinerung der Kornoberflächen, indem kleinere in größere, gerade Körner übergehen (ALLEY 1992).



Abb. 5: Kornwachstum in polykristallinem Material (THORSTEINSSON 1996)

Die Zahlen in Abbildung 5 stellen die Anzahl der angrenzenden Körner dar. Idealerweise schrumpfen Körner mit weniger als sechs Ecken, mit mehr als sechs Ecken kommt es zum Wachstum und Körner mit exakt sechs Ecken bleiben im Gleichgewicht (THORSTEINSSON 1996).

2. Polygonization (oder rotation recrystallization): In Tiefen unter 400–700 m stagniert die mittlere Korngröße, indem die Körner durch "Normal Grain Growth" weiterwachsen, jedoch im Mittel durch Polygonization verkleinert werden. Unter dem steigenden Druck kommt es zum Biegen und Unterteilen von einzelnen Eiskristallen. Das Gitter der deformierten Kristalle wird gebogen, was zu einer gesteigerten Dislokationsdichte und Reduktion der Spannungen führt.



Abb. 6: Polygonization (THORSTEINSSON 1996)

Die Abbildung 6 zeigt bei a) zufällig verteilte Kantenverzerrungen (jedes invertierte T symbolisiert eine zusätzliche Atomschicht im Gitter, die entlang der Gleitschicht wandert). In b) sind die Kantenverzerrungen neu formiert, indem Subkorngrenzen ausgebildet wurden. Eine genauere Darstellung der low-angle Korngrenzen zeigt c). Die zusätzlichen Atomschichten sind übereinander angeordnet, führen zu Misorientierungen im Kristallgitter und können so ab einem Winkel von >15° zur Ausbildung echter Korngrenzen führen (THORSTEINSSON 1996). 3. Migration recrystallization: In dieser Stufe, die an einen Temperaturbereich oberhalb von 10°C gebunden ist kommt as durch die Wanderung von Korngrenzen zur Keimbildung und

-10°C gebunden ist, kommt es durch die Wanderung von Korngrenzen zur Keimbildung und zum Wachstum vollkommen neuer Körner. Die Rekristallisationskerne können dann eine andere Orientierung als die umliegenden Körner besitzen. Treibende Kraft dieser Rekristallisation sind die Dislokationsunterschiede zwischen alten (dislokationsreich) und neuen (disklokationsarm) Körnern (ALLEY 1992).

#### 2.3.2 Optische Eigenschaften

Eis ist laut Definition ein doppeltbrechender, uniaxialer und optisch positiver Kristall, dessen optische Achse kristallographisch der c-Achse entspricht (HOBBS 1974). In optisch anisotropen Kristallen wird ein Lichtstrahl in zwei senkrecht aufeinander stehende Wellen mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten aufgespalten, woraus die Bezeichnung doppeltbrechend stammt. Während die sogenannte ordinäre Welle in allen Richtungen des Kristalls mit gleicher Geschwindigkeit wandert, variiert die der extraordinären Welle. Dabei ist der Vektor der ordinären Welle sphärisch, wohingegen der Vektor der extraordinären Welle ein Ellipsoid ("ellipsoid of revolution") ist. Der elektrische Vektor eines einfallenden Lichtstrahls wird daher in zwei Komponenten aufgeteilt: einer entlang der optischen Achse (extraordinäre Welle) und einer senkrecht zu dieser (ordinäre Welle). Als optisch uniaxial wird ein Kristall bezeichnet, dessen sphärische und elliptische Vektoroberflächen sich lediglich in zwei Punkten treffen. In diesem Fall wären die Geschwindigkeiten der beiden Wellen nur gleich, wenn das Licht exakt entlang der Ellipsoidachse wandert. Diese Achse wird dann als optische Achse des Kristalls bezeichnet. Liegt die Geschwindigkeit der extraordinären Welle unter der ordinären, wird der Kristall als optisch positiv bezeichnet (HOBBS 1974).

#### c-Achsen

Die Orientierung der c-Achsen stellt ein wichtiges Indiz zur Rekonstruktion der Deformationshistorie und der rheologischen Eigenschaften dar. Einwirkende Spannungen im Eis führen die Orientierung der c-Achsen von einer zufälligen Verteilung hin zu charakteristischen Strukturen, welche von dominierenden Spannungen abhängen. Dabei hängen Veränderungen der Verteilungen von c-Achsenorientierungen einerseits von deren Rotation aufgrund von Stresseinwirkung und andererseits der Rekristallisation ab. Eine Übertragung der c-Achsenorientierung als Punktwolken auf das Schmidtsche Netz, wie die Abbildung 7 zeigt, bildet diese charakteristischen Muster ab und lässt somit Rückschlüsse auf die Spannungseigenschaften des Eises zu (ALLEY et al. 1986).



Abb. 7: c-Achsenverteilung in einer Eisscheide, oben: Initialstadium, links: nur Rotation wirksam, rechts: Rotation und Rekristallisation wirksam (ALLEY 1992)

Vertikal wirkende Kompression führt die zufällige Verteilung der Orientierung in ein starkes sogenanntes "single maximum", d.h. einer einheitlichen Ausrichtung der c-Achsen zur Kompressionsachse (THORSTEINSSON 1996). Einfache Scherkräfte führen zu einem gleichen Resultat. Longitudinale Extensionen zeigen sich in einer c-Achsenrotation durch vertikale Gürtel, deren Ebene senkrecht zu der, der Krafteinwirkung steht (THORSTEINSSON 1996). Bei der Rekristallisation entstehen neue Kristalle, deren Position dem basalen Gleiten entgegenkommt. Die c-Achsen befinden sich dann in einer Zwischenposition zwischen kompressiblen und gespannten Achsen, sodass die Schubkraft der basalen Ebene ein Maximum erreicht. Die Achsen formen dann Kegel in 45°, zentriert auf die Achse der Kompression bzw. Spannung. Einfache Scherung führt zu einem zweiten Maximum nahe der Scherebene.

#### **Eigenwert**

Da Verteilungen in der Realität oft als Mischformen auftreten, die erst aufgeschlüsselt werden müssen, ist es hilfreich, zusätzliche Maßzahlen abzuleiten, die quantitativ das Mischungsverhältnis der Verteilungen berechnen.

Eine Möglichkeit Verteilungen der c-Achsenorientierung auf der Lagekugel zu bestimmen, stellt die Berechnung der Eigenwerte dar. Dazu schreibt man jedem Durchstoßpunkt auf der Lagekugel die Masse 1 zu und erhält ein physikalisches Modell. Für eine Rotation der Lagekugel durch eine beliebige Achse durch den Mittelpunkt wird eine bestimmte kinetische Energie benötigt, die eine Bewegung in Gang setzt. Dieses Trägheitsmoment (A) ist für die Drehung eines starren Körpers um eine Achse wie folgt definiert:  $M = m \times a^2$ (a...senkrechter Abstand von der Drehachse, m... Masse des Partikels). Alle vorliegenden Durchstoßpunkte bilden somit mögliche Drehachsen, aus denen für weitere Berechnungen das maximale und minimale Trägheitsmoment der Lagekugel gefiltert werden soll (WALLBRECHER 1986). Die mittlere Lage der Achsen kann mithilfe der Eigenvektoren der Verteilung beschrieben werden. Unabhängig von der Anordnung der c-Achsen auf der Lagekugel haben Amin und Amax den größtmöglichen Abstand voneinander, wodurch sie senkrecht aufeinander stehen müssen. Wird eine dritte Achse ( $\lambda_3$ ) senkrecht zu den beiden bestehenden konstruiert, ergibt sich ein dreiachsiges Koordinatensystem, bei dem auf jeder Achse das Trägheitsmoment abgetragen werden kann. Die Achse mit dem maximalen Trägheitsmoment erhält den kleinsten Eigenwert (E1) und die mit dem minimalen Moment den größten Eigenwert (E3), wodurch E1 < E2 < E3gilt (THORSTEINSSON 1996). Durch die unterschiedlichen Werte der Trägheitsmomente, die aus der c-Achsenorientierung hervorgeht, entsteht ein dreiachsiges Ellipsoid, welches modellhaft die Form und räumliche Orientierung des Gefüges darstellt (WALLBRECHER 1986).

## 2.4 Spurenstoffe im Eis

## 2.4.1 Grundlage

Als Aerosol wird in einem Zweiphasensystem ein festes oder flüssiges Partikel beschrieben, welches in einem Gas suspendiert ist. Dabei kann zwischen primären, d.h. unmittelbar als Partikel-Gasgemisch in die Atmosphäre abgegebenen und sekundären Aerosolen, d.h. die Partikel entstehen erst durch homogene Nukleation aus Gasen mit niedrigem Dampfdruck, unterschieden werden (PELZER o.D.).

Der Transportweg in die Atmosphäre kann durch zwei Mechanismen erfolgen: einerseits durch homogene Kondensation (Nukleation) übersättigter Dämpfe aus der Gasphase heraus und andererseits durch Dispergierung und Aufwirbelung von Material an der Erdoberfläche, das schon in kondensierter Form vorliegt (bspw. Mineralstaub oder Seesalzspray; ROEDEL & WAGNER 2011). Die Abbildung 8 zeigt Umwandlungsprozesse von Aerosolen in der Troposphäre.



Abb. 8: Umwandlungsprozesse in der Troposphäre (ROEDEL & WAGNER 2011)

Quellen für diese Teilchen sind sowohl natürlichen als auch anthropogenen Ursprungs. Typische Partikelfraktionen sind durch Erosion entstandene Staubteilchen, aus unvollständigen Verbrennungsprozessen stammende Rußpartikel, Meersalz oder aus biologischer Herkunft wie Pollen, Bakterien oder Viren. Die Partikelkonzentrationen reichen von etwa 10<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> im marinen Gebiet bis zu 10<sup>5</sup>/cm<sup>3</sup> im urbanen Bereich (ROEDEL & WAGNER 2011). Der Massenanteil der Teilchen liegt trotz dessen bei weniger als 10ppm, der Volumenanteil unter 10ppb. Somit haben die Partikel keine Relevanz für die makroskopischen Eigenschaften des Gases, wodurch sie auch wegen ihres geringen Anteils als Spurenstoffe bezeichnet werden. Bei ihren Auswirkungen auf das Klima kann zwischen direkten und indirekten Effekten unterschieden werden (PELZER o.D.). Zu den direkten Einflüssen zählen Adsorption, Emission und Streuung langwelliger und kurzwelliger Strahlung, wobei sich die Auswirkungen der verschiedenen Aerosole unterscheiden. Indirekte Effekte resultieren aus Wolkenbildung, die anhand von Aerosolen, die als Kondensationskerne dienen, begünstigt wird. Zwischen Lebensdauer, Farbe und Bildung der Wolken und ihrem Aerosolpartikelgehalt besteht ein enger Zusammenhang (WEIBENBACH 2012). Folgen sind einerseits der Whitehouse-Effekt der Aerosole und anderersetis der verstärkte Ozonabbau durch katalytische Umwandlungen von Halogen-Reservoirverbindungen in reaktive Halogene (PELZER o.D.). Durch hohe Windgeschwindigkeiten wird das Material für lange Transportwege über die planetarische Grenzschicht befördert. Während in der nördlichen Hemisphäre der zonale Transport vorwiegend in den Westwindregionen stattfindet, entsteht der meridionale Transport in die polare Zelle mittels Tiefdruckgebieten, die sich entlang der polaren Front ausbilden (RUTH 2002). Im letzten Glazial war die Baroklinität zwischen polarer Front und Tropen wesentlich stärker ausgeprägt, wodurch sich Zyklone ausbildeten, die weit äquatorwärts vordrangen (FISCHER et al. 2007). Der Grund dafür war die deutlich südlichere Lage der polaren Front auf der Nordhemisphäre, weswegen im Winter sowie zu Kaltzeiten kürzere Transportzeiten entstehen.

#### 2.4.2 Deposition von Aerosol im Schnee

Der Weg von Aerosolen aus der Atmosphäre in den Schnee kann mittels trockener oder nasser Deposition erfolgen.

Aerosole mit einer Größe von >10  $\mu$ m sedimentieren bei trockener Deposition (siehe Abb. 9) ohne Einfluss von Niederschlag aus. Die bodennahen Mikroturbulenzen lenken die Partikel mit ihrer trägen Masse aus, sodass sie der Luftbewegung nicht mehr folgen können (ROEDEL & WAGNER 2011). Diese Form der Deposition dominiert in Kaltzeiten und führt zu geringen Akkumulationsraten (<60 kg m<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>).

Kleinere Partikel, wie sie im grönländischen Aerosolkörper vorwiegend vertreten sind, stammen aus turbulentem Transport durch die Mischungsschicht, diffusivem Transport durch die laminare Grenzschicht, Impaktion von Aerosolteilchen im Schnee und Anhaften von Aerosolteilchen an der Schneeoberfläche (BARRIE 1985).



Abb. 9: Wege des trockenen irreversiblen Aerosoleintrages im Schnee (DAVIDSON et al. 1996)

Bei nasser Deposition dienen Aerosole bei Temperaturen über dem Gefrierpunkt als Wolkenkondensationskeime (CCN: "cloud condensation nuclei") und sind maßgeblich an der Niederschlagsentstehung beteiligt. Dabei sind besonders Schwefelsäureaerosole oder hygroskopische Aerosole (u.a. Meersalzteilchen) von Bedeutung. Werden gewisse Temperaturen unterschritten, bilden Mineralstäube Eiskeime (ROEDEL & WAGNER 2011).

Akkredieren dann Flüssigwassertropfen an die Schneekristalle ("riming"), werden CCN-Aerosole aus den Wolken entfernt und mit dem Niederschlag transportiert ("rain-out"). In Grönland findet dieser Prozess jedoch nur bei wärmeren Temperaturen statt (FISCHER 1997). Ebenfalls Teil der nassen Deposition sind Auswaschungen des Niederschlags beim Durchtritt einer aerosolhaltigen Luftschicht ("wash-out"; WEIßENBACH 2012).

#### 2.4.3 Vorstellung der Spurenstoffe im Eis

Aufgrund der höheren Akkumulationsrate von einigen Millimetern Wasseräquivalent pro Jahr ist die Auflösung von Firnkernen aus Grönland größer als die der antarktischen (WEIBENBACH 2012). Im Folgenden soll sich auf die in den Analysen verwendeten Aerosole beschränkt werden. Meersalze und Mineralstäube stellen die dominanten natürlichen Aerosolfraktionen dar.

Mineralstaub: Die Bezeichnung Staub verweist auf mineralische Aerosole aus kontinentalen Quellen (HOLTON et al. 2003). Dieser ist ein Verwitterungsprodukt, welches in warmen Phasen chemisch und in kälteren Phasen physikalisch entsteht (FISCHER et al. 2007). Er setzt sich daher aus Komponenten der Erdkruste, dominant Silizium (Si<sup>4+</sup>) und Aluminium (Al<sup>3+</sup>) zusammen. Den größten löslichen Anteil des Staubes stellt Calciumkarbonat dar, weswegen Ca<sup>2+</sup> auch als Proxy für Staub im Eis genutzt wird (RUTH et al. 2003). Das Jahresmaximum an Calcium liegt im Frühjahr, da der Schnee im Quellgebiet bereits geschmolzen ist, jedoch nicht genügend Vegetation vorhanden ist, die der Erosion entgegenwirken kann (FISCHER & WAGENBACH 1996). In Kaltzeiten übersteigt die Staubkonzentration die des Holozäns um ein bis zu 1000faches (STEFFENSEN 1997). Sr/Nd-Isotopenanalysen beweisen, dass die Hauptquelle des im grönländischen Eis gefundenen Staubes die asiatischen Wüsten sind (BORY et al. 2003). Besonders die Takla-Makan-Wüste liefert Partikel. Beeinflusst wird dieser Transport durch die Monsunzyklen im Quellgebiet sowie durch die Verlagerung der Polarfront, die im Winter und in Kaltzeiten nach Süden verschoben ist (RUTH 2002).

Stickstoffverbindungen: Hauptquelle der dominanten Stickstoffverbindung im grönländischen Firn, dem Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), sind die anthropogen verursachten Emissionen durch Verbrennung fossiler Brennstoffe im Verkehr und der Industrie (FISCHER et al. 1998). Daneben entsteht Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) als Endprodukt bei der bakteriellen Verrottung oder beim Abbau von Proteinen. Es steht dabei im Dissoziationsgleichgewicht mit Ammoniak und kann unter Sauerstoffverbrauch über Nitrit zu Nitrat umgewandelt werden. Das Maximum an Nitrat und Ammonium lässt sich aufgrund der hohen bakteriellen Aktivität im Frühjahr und Sommer feststellen. In rezenten Firnlagen findet sich ein anthropogen verursachtes Maximum im Übergang zwischen Winter und Sommer (KURAMOTO et al. 2011). Schwefelverbindungen: Die beiden dominanten Schwefelverbindungen an Aerosolen sind Sulfat ( $SO_4^{2-}$ ) und Methansulfonat ( $CH_3SO_3^{-}$ ). Ersteres kann anthropogenen Ursprung besitzen oder über stratosphärischen Ferntransport eruptiver Vulkanausbrüche transportiert worden sein. Dabei steigt die Konzentration an Sulfat nach Vulkanausbrüchen bis zu zwei Jahre (FISCHER 2001). Methansulfonat kann marinen biogenen Ursprung haben und bildet sich aus Dimethylsulfat bei absterbenden Algen. Es ist somit ein Indikator für biologisch Aktivität und das Vorhandensein von Meereis (Curran et al. 2003). Die biologische Aktivität lässt Rückschlüsse auf die Sonneneinstrahlung zu, wohingegen Meereis die direkte Verbindung zwischen Ozean und Atmosphäre unterbindet. Wird SO<sub>2</sub> durch fehlende Insolation während der Polarnacht nicht abgebaut, zeigt sich ein Maximum im späten Winter bis zeitigen Frühling (FISCHER 2001).

Meersalz: Die Hauptbestandteile des eingetragenen Meersalzes sind Chlorid (Cl<sup>-</sup>) und Natrium (Na<sup>+</sup>). Bei Sturmaktivität im Ozean kommt es durch das Platzen der Blasen an der Gischt der Wellenkämme zu einem Transport der Partikel in die Luft und somit über den Wind in die Atmosphäre (MONAHAN et al. 1986). Aufgrund der Zyklonaktivität weist der Eintrag von Meersalz im Winter und zeitigen Frühjahr ein Maximum auf (KURAMOTO et al. 2011). Durch die Verlagerung der Polarfront der Nordhalbkugel im Winter nach Süden werden größere Quellgebiete für Mineralstäube (sowohl industrielle Emissionen als auch Meersalze) erfasst, die dann im Frühjahr nach Norden transportiert werden (WEIBENBACH 2011).

Die Anordnung der Spurenstoffe im Eis kann an unterschiedlichen Lokationen erfolgen. Während einige lösliche Stoffe wie die Ionen von H<sup>+</sup> oder Cl<sup>-</sup> als Stellvertreter einzelner Wassermoleküle direkt in das Kristallgitter eingesetzt werden können, ordnen sich besonders kleine Moleküle wie HCL<sup>-</sup> in den Lücken des Gitters an (PATTERSON 1994). Da der Einbau von unlöslichen Partikeln ins reguläre Kristallgitter zu Spannungen führen würde, lokalisieren sich diese im ungeordneten Bereich der Korngrenzen (ALLEY et al. 1986). Besonders an den Grenzen dreier Körner (sogenannten Tripelpunkten) finden sich unlösliche Partikel wie bspw. Mineralstaub (HÖRHOLD et al. 2012), der dann entlang der Korngrenzen in temperiertem Eis mittels einer flüssigen Phase diffundieren kann (BLACKFORD 2007).

Die Unreinheiten an Korngrenzen verlangsamen jedoch die Migration, wodurch die Geschwindigkeit der Korngrenze bei der Unterschreitung eines bestimmten Wachstumsanstriebs durch die Geschwindigkeit des extrinsischen Materials bestimmt wird. Dieser Effekt, bei dem die Korngrenzen Unreinheiten mitziehen und sich demzufolge verlangsamen, nennt sich *Pining*-Effekt (ALLEY et al. 1986). Wird eine spezielle Tiefe oder Temperatur jedoch überschritten, kann dieser Effekt überwunden werden, sodass der Antrieb der Migration zu einer Ablösung des extrinsischen Materials führt, wodurch die Korngrenze schneller wandert (*Unpining*-Effekt) (THORSTEINSSON 1996).

Zuletzt können Spurenstoffe auch Dislokationen fixieren und diese somit behindern (HOOKE 1998).

#### 2.5 Eiskernforschung

#### 2.5.1 Grundlage

Die Rekonstruktion der Paläoumwelt anhand von Eisbohrkernen ist eine junge, jedoch inzwischen sehr wichtige und genaue Methode. Dazu werden Eisschilde zumeist in Grönland oder der Antarktis angebohrt, um aus dem bis zu 4700 m mächtigen und mehrere hunderttausend Jahre alten Eis Proben für umfassende Analysen zu entnehmen. Ähnlich der Dendrochronologie werden jährlich Schichten abgelagert, die dann in Untersuchungen datiert werden. Solange das Eis Luftblasen enthält, wird es mit steigendem Gewicht des auffliegenden Eises ausgedünnt (VINTHER et al. 2006). Je tiefer dann eine Jahresschicht im Eis liegt, desto älter, aber auch dünner ist sie. Reines Eis kann letztendlich nicht mehr komprimiert werden und behält seine Form bei. Ausschlaggebend für die Menge der zu gewinnenden Daten sind die Dicke des Eisschildes und die damit verbundene Länge des Bohrkerns. Entscheidend für die Qualität der Probe ist u.a. die Topographie des Geländes. Der Untergrund sollte möglichst flach sein, da in diesen Gebieten Störungen der Schichten durch Eisbewegungen minimal sind. Außerdem sollte die Bohrung nahe eines Zentrums der Eisentstehung (sogenannten Eisschiede) liegen, da die lateralen Eisbewegungen ebenfalls minimal sind. An diesen Stellen erfolgt ist die Eisbewegung hauptsächlich vertikal nach unten. Die Deformation entspricht somit "pure shear", und ein Einheitseisvolumen würde mit dem Transport in die Tiefe immer dünner in der vertikalen und länger in der horizontalen Dimension werden (FELLIN 2013). Es ist mit zunehmender Tiefe eine Verschlechterung der temporalen Auflösung der Kerne anzunehmen.

Die Annahme, dass Eisbohrkerne das zurückliegende Klima archivieren, stammt aus dem Jahre 1930 und geht auf den bekannten Polarforscher Alfred Wegener zurück. Auf einer Grönlandexpedition wurden die Jahresschichten des Inlandeises einer 16 m tiefen Grube im Schnee bzw. Firn mittels Dichte- und Temperaturmessprofilen untersucht (VALERO 2010).

Eisbohrkerne enthalten verschiedene Informationen, die in chemischen und physikalischen Analysen extrahiert werden können. Zuerst lassen Gasanalysen die Zusammensetzung der Atmosphäre zur Bildungszeit (bzw. Zeit des letzten Luftkontaktes) ableiten. Von besonderem Interesse sind dabei die Konzentrationen von Kohlenstoffdioxid und Methan, da diese als Treibhausgase einen wichtigen Einfluss auf das damals herrschende Klima hatten. Außerdem werden die im Eis enthaltenen Spurengase in Trockenmethoden oder mittels Schmelzanalysen untersucht. Darin können Natrium, Calcium, Ammonium, Nitrat o.ä. Elemente bzw. Verbindungen herausgefiltert werden (SCHREGLE 2010). Da das Verhältnis der Isotope <sup>18</sup>O und <sup>16</sup>O in Wasser von der mittleren Temperatur auf der Erde zur Zeit der Verdunstung abhängig ist, können Sauerstoff-Isotopen-Analysen zur Klimarekonstruktion genutzt werden. Durch Verdunstung oder Kondensation tritt eine Isotopenfraktionierung auf, sodass Niederschläge in kühleren Regionen ein niedrigeres <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O-Verhältnis haben als in Gegenden heißeren Klimas.

Des Weiteren lassen Eisbohrkerne aus der Dicke der Jahresschichten Auskunft über die jeweiligen Niederschlagsmengen zu. Dünne Schichten aus Staub geben häufig Hinweise auf einen Vulkanausbruch, der dann mittels Leitfähigkeitsanalysen belegt werden kann. Die Isotope <sup>14</sup>C, <sup>10</sup>Be und <sup>36</sup>Cl sind Indikatoren für kosmische Events wie bspw. Supernovae oder starke Sonnenfleckenaktivität (SCHREGLE 2010).

Für eine Datierung des Eisbohrkernes bedarf es verschiedener Methoden, um ein zuverlässiges Ergebnis zu erzielen. Zuerst können jahreszeitliche Trends anhand von Leitfähigkeitsmessungen, Staubhorizonten oder geochemischen Signaturen erfasst werden. Dann dienen Marker-Horizonte aus Extremereignissen wie Vulkanausbrüchen, da diese auch in anderen stratigraphischen Methoden klar sichtbar sind, zur Anpassung der Datierung. Der Vergleich des festgestellten Tiefen-Alter-Verhältnisses mit den Datierungsergebnissen anderer Methoden wie <sup>14</sup>C oder "layer counting" ist eine Überprüfung und Kalibrierung möglich (SCHREGLE 2010).

#### 2.5.2 Untersuchungsgebiet



Abb. 10: Lokation der Bohrkampagnen: Camp Century, NEEM und North Grip (http://neem.dk/about\_neem/, 20.5.2014)

Die Bohrung des 2540 m langen Eisbohrkerns des Projekts "North Greenland Eemian Ice Drilling" wurde von 2008–2010 im Nordwesten Grönlands (siehe Abb. 10) vorgenommen (77,45°N, 51.07°W). Das Untersuchungsgebiet liegt 2450 m ü. NN, hat derzeit eine mittlere Jahrestemperatur von -29°C und eine Eisakkumulation von 0,22 m/a. Untersuchungen ergaben, dass die Eisakkumulation während des Eems bei 7 mm/a lag (RASMUSSEN et al. 2013).

Um die optimale Bohrposition zu ermitteln, müssen vorher drei Bedingungen erfüllt werden. Zuerst muss das Eis besonders dick sein, um durch jährliche Schichtung einen möglichst langen Zeitbereich zu erschließen. Dann soll das Gesteinsbett flach liegen, damit die Eisschichtung nicht durch irreguläres Eisfließen gestört wird. Außerdem sollte die Schneefallrate mäßig hoch sein, da einerseits hohe Raten zu einem schnellen Ausdünnen der unteren, älteren Eisschichten und andererseits niedrige Schneefallraten zu einer schwer differenzierbaren Schichtung führen. Zuletzt muss das Bohrloch an einer Eisscheide entstehen, an der die Fließbewegung des Eises Null entspricht und sich somit ein 2-dimensionales Fließfeld ausbildet. Die ältesten Schichten befinden sich dann direkt unterhalb der Eisscheide, da an dieser Stelle die Bewegung des Eises hauptsächlich senkrecht nach unten verläuft. Anhand der genannten Kriterien wurde mittels Radarprofilen des Eises, welche sowohl die interne Eisstruktur als auch die Gesteinstopographie darstellen, die Bohrposition festgelegt.

Für eine erste Orientierung der Zeitskala konnten durch lineare Interpolation mittels Referenzhorizonten die bereits analysierten jährlichen Zuwachsraten der NGRIP-Bohrung verwendet werden. Diese Zuordnungen entstammen elektrischen Leitfähigkeitsmessungen (ECM), dielekterischem Profiling (DEP) und Tephra-Analysen der beiden Kerne. Die komplexe Stratigraphie der Tiefen unter 2202,6 m machte eine Verbindung mit der Antarctic DML1timescale erforderlich, die zur Datierung auf Methan (CH4) und  $\Delta O^{18}$ -Aufnahmen zurückgreift (DAHL-JENSEN et al. 2013).

Anhand von Analysen am NEEM-Eisbohrkern konnten im unteren Teil, der das Eis des Eem-Interglazials enthält, Faltungen festgestellt werden, die jedoch lediglich in Tiefen von unter 2202,6 m auftraten (RASMUSSEN et al. 2013). Trotz der Störungen weist die Zone relativ stabile Isotopenwerte für H<sub>2</sub>O auf, wobei das darin enthaltene  $\Delta^{18}$ O als Proxy für Kondensationstemperaturen angesehen werden kann. Aus Isotopenanalysen konnte abgeleitet werden, dass der untere gefaltete Teil des Eisbohrkerns aus dem Interglazial stammt. Nahe des anstehenden Gesteines wurden dagegen niedrige  $\Delta^{18}$ O-Werte festgestellt, sodass dieser Teil wahrscheinlich aus der dem Eem vorhergehenden Glazialen-Periode entstammt (RASMUSSEN et al. 2013).

## 3. Methoden

Direkt nach der Bohrung im Feld wurden 1,1 m lange Kernstücke zur Hälfte durchgeschnitten und mittels Line-Scan aufgenommen. Anschließend konnten 0,55 m lange Stücke geschnitten werden, die als bags bezeichnet werden. Diese Stücke bilden dann auch die Grundlage der Bezeichnung, so kann aus der bagnummer ([bag-1]×0,5) die absolute Tiefe abgeleitet werden. Eine zeitnahe Untersuchung der Kerne ist erforderlich, da Relaxationseffekte durch die fehlende Auflast des Eises die Ergebnisse der Mikrostruktur sonst verfälschen könnten. Bei weiteren Analysen konnten sowohl die physikalischen Parameter wie Korngröße und Kristallorientierung als auch chemische Parameter wie Leitfähigkeit, Staubgehalt und Ionenkonzentrationen aufgenommen werden.

#### 3.1 Visuelle Stratigraphie

Eine der ersten Methoden, die am Eisbohrkern durchgeführt werden, ist die Aufnahme der visuellen Stratigraphie. Mit einem Line-Scan-Instrument wird der halbierte Kern mit einer Auflösung von 118 Pixeln/cm gescannt.



Abb. 11: Aufbau des Line-Scan-Instruments (SVENSON et al. 2005)

Dazu werden eine indirekte Lichtquelle und eine Kamera auf zwei beweglichen Wagen montiert, die dann ober- und unterhalb des Kerns lokalisiert sind (siehe Abb. 11). Das Instrument bewegt sich synchron entlang des Kerns, wobei die Kamera das vom Eis gestreute Licht auffängt. Das Licht fällt mit 45° in das Eis ein, sodass die Kamera lediglich das gestreute Licht auffängt. Transparentes Eis erscheint daraufhin schwarz, während sichtbare Einschlüsse, wie Schichten oder Blasen, weiß abgebildet werden.

### 3.2 Methoden für die Messung der physikalischen Parameter

#### Mikrotomieren

Zur Messung der physikalischen Parameter wurden die vorliegenden Proben, die nach einem Schnittmuster für die Mikrostruktur vorgesehen sind, jeweils in sechs 9 cm (= 55 cm /6) lange Sektionen mit 7 cm Breite aufgeteilt und mit einem Schnittverlust von 2–3 mm gesägt. Diese zur Tiefe parallelen Eisproben wurden zunächst mit Wasser und einem Stück Stoff auf einer Glasplatte fixiert, welche dann auf einem Mikrometertisch (siehe Abb. 12) aufgebracht werden konnte. Die noch unebene Probe wurde dann in 10er-µm-Schritten auf 250 µm Dicke herunterbzw. glattgeschliffen. Die Feinpolitur ab 275 µm Dicke erfolgte in Mikrometerschritten. Dabei musste darauf geachtet werden, dass die Probe nur in eine Richtung der Rollbahn des Tischs das Mikrotom berührt, sodass das Mikrotom nicht beschädigt wird. Nach 2 h der Sublimation konnte die Analyse der Probe im Fabric-Analyzer erfolgen.



Abb. 12: bewegbarer Mikrotomtisch mit Mikrotom (oben)

#### Fabric-Analyzer

Die vorbereiteten Dünnschnitte wurden dann mit dem Fabric-Analyzer untersucht. Dieser kann die c-Achsenorientierungen optisch einachsiger Minerale (bspw. Eis, Quarz, Calcit) bestimmen, wobei jedoch nicht die vollständige kristallographische Orientierung erfasst werden kann (auf hexagonale und trigonale Minerale beschränkt). Der Analyzer besteht aus einer Lichtquelle, einem Objekttisch, zwei Polarisatoren, einem  $\lambda/4$ -Plättchen, einer Objektivlinse und einer CCD-Kamera. Die Lichtquelle besteht aus einer senkrecht zur Probe stehenden LED und acht weiteren LEDs in einem Winkel von 12° zur Senkrechten und 45° zueinander, die somit einen konischen Lichtstrahl auf die Probe fokussieren. Während der Objekttisch mit der Probe stationär ist, lassen sich die Polarisatoren synchron zwischen 0° und 90° rotieren. Für jede LED wird ein Stapel Bilder aufgenommen.

Dazu gehören Bilder für die gekreuzten Polarisatoren, für das zugeschaltete  $\lambda/4$ -Plättchen sowie Bilder für polarisiertes Licht bei 0° und 90° (WILSON et al. 2007). Für jeden Stapel Bilder muss dann die Ebene bestimmt werden, in der sich die c-Achse befindet sowie der Auslöschungswinkel für jede c-Achse. Durch ein Übereinanderlegen der Ebenen ergibt sich eine Schnittlinie, welche die Orientierung der c-Achse angibt (siehe Abb. 13). Zu jedem Pixel können die Winkel Azimut und Colatitude, welche die Orientierung der c-Achse im Raum beschreiben, angegeben werden. Die Colatitude gibt dabei mit Werten zwischen 0°–90° die Abweichung zur Normalen der Eiskernlänge an, während der Azimut mit Winkeln von 0°–360° die Abweichung von der Eiskernlängenachse beschreibt (PETERNELL et al. 2009).



Trend

Abb.13: links, als Beispiel der Dünnschnitt aus dem Bag 3356 (rot = c-Achse parallel zur Eiskernlängenachse); rechts, Trend, wobei die Farbe die Abweichung der c-Achse von der Eiskernlängenachse angibt (rot = parallel, türkis = senkrecht dazu; WEIKUSAT & KIPFSTUHL 2010)

Um mit den vom Analyzer ausgegebenen Daten statistisch arbeiten zu können, bedient man sich zweier Programme. Zuerst führt das c-Axes-Programm (EICHLER 2013) eine Kornsegmentierung durch, um für die einzelnen Dünnschnitte eine Körnerstatistik zu erstellen. Die output-Datei dieses Programms ist die input-Datei für das Running-Mean-Programm (EICHLER 2013).

#### 3.3 Messung der chemischen Parameter

#### Continuous Flow Analysis

Die continuous flow analysis (kurz CFA) ist ein Standardverfahren zur chemischen Analyse von Eisbohrkernen. Dieses beruht auf der hohen Tiefen- und Zeitauflösung über die gesamte Kernlänge und der Reliabilität durch alleinige Nutzung des Kerninneren (KAUFMANN et al. 2008). Für eine gute Auflösung muss der Kern zunächst exakt vermessen werden. Dazu zählen nicht nur die Dokumentation der Gesamtlänge, sondern ebenso die Lokalisation von Brüchen oder die Eliminierung von einigen Millimetern an oberflächlich dekontaminierten Endstücken. Die Kerne werden nach einem festgeschriebenen Schnittmuster für verschiedene Analysen aufgeteilt. Für die CFA steht dann ein Kernstück von  $3,5 \times 3,5 \times 110$  cm zur Verfügung. Nach der Vorbereitung des Kerns muss das Gerät selbst von jeglicher Kontamination befreit werden, da die zu messenden Konzentrationen häufig extrem klein sind (im Bereich ppb, 1:10<sup>9</sup>) und somit nicht von externen Verunreinigungen verfälscht werden dürfen.



Abb. 14: Aufbau eines CFA-Analyse-Systems (KAUFMANN et al. 2008)

Als Überblick lässt sich die CFA in die Schmelz-, Verteilungs- und Analyseeinheit gliedern (siehe Abb. 14).

Den Beginn der CFA bildet eine mit Gold beschichtete Schmelzplatte bei Labortemperaturen zwischen -15°C bis -10°C. Der Kern wird auf dieser Platte mit einer Geschwindigkeit von ca. 3,5 cm/min geschmolzen und das Schmelzwasser aufgefangen. Für eine gleichmäßige Schmelzgeschwindigkeit auch gegen Ende der Messung (mit weniger Kerngewicht) drückt ein Gewicht den Kern auf die Schmelzplatte (KAUFMANN et al. 2008). Die CFA unterteilt die Probe in einen äußeren und inneren Ring, wobei lediglich der innere, der nie in Kontakt mit Umgebungsluft kam, für weitere Analysen verwendet wird. Das möglicherweise kontaminierte Schmelzwasser des äußeren Rings wird verworfen. Die gewonnen Proben können dann über ein Schlauchsystem in das Warmlabor geleitet werden, indem der Wasserstrom aufgespalten und zu verschiedenen Analysesystemen geleitet wird. Davor werden jedoch die im Schmelzwasser befindlichen Blasen aus der zuvor im Eis eingeschlossenen Luft mithilfe eines Debubblers entfernt. Zu den möglichen Analysen zählen:

- der Gehalt an unlöslichem Staub und dessen Größenverteilung der Partikel

- die Konzentrationen an NH4<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, SO4<sup>2-</sup>, HCHO, und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- die Leitfähigkeit des Schmelzwassers, das mit dem Ionengehalt korreliert (KAUFMANN et al. 2008)

Während feste Partikel direkt gemessen werden können, erfolgt die Messung des Calciums in einem Spektrometer, welches die Calciumkonzentration anhand der Intensität der Fluoreszenz mithilfe einer fluoreszierenden Flüssigkeit misst (RUTH et al. 2008). Aus dem der Schmelzplatte auflastenden Gewicht des Kerns und der Menge des an den Messgeräten ankommenden Schmelzwassers kann eine Tiefenzuordnung vorgenommen werden.

In Falle der NEEM-Bohrung erfolgte die CFA direkt im Feld und umfasste die Spurenstoffe Calcium, Natrium, Ammonium und Nitrat.

#### 3.4 Statistische Auswertung

Die Motivation der Arbeit, Zusammenhänge zwischen visueller Stratigraphie und chemischen bzw. physikalischen Parametern aufzudecken, lässt sich anhand einer statistischen Analyse der intervallskalierten Daten realisieren. Dazu wurden Korrelationstests durchgeführt und grafisch Streu- und Liniendiagramme erstellt. Im Allgemeinen beschreibt die Korrelation die Stärke einer statistischen Beziehung zwischen zwei Variablen. Dabei ist die Stärke ungerichtet, was bedeutet, dass nicht deutlich wird, welche der beiden Variablen die andere beeinflusst, sodass beide gleichberechtigt sind. Die Stärke eines statistischen Zusammenhangs wird mit dem Korrelationskoeffizienten ausgedrückt, dessen Wert zwischen -1 und +1 liegt. Die übrigen Werte lassen sich wie folgt interpretieren:

Betrag des Korrelationskoeffizienten	Stärke des Zusammenhangs
0	Keiner
$\leq 0 < 0,2$	Sehr schwach
≤ 0,2 < 0,4	Schwach
≤ 0,4 < 0,6	Mittel
$\leq 0,6 < 0,8$	Stark
≤ 0,8 < 1	Sehr starker
1	Perfekter

(Bürgin 2005)

Es gilt zu beachten, dass die Korrelation ein Hinweis, jedoch kein Beweis für eine Kausalität, also bewiesener Ursachen-Wirkungszusammenhang, ist (KUCKARDT et al. 2013).

#### Streudiagramme

Korrelationen diskreter Variablen mit vielen unterschiedlichen Ausprägungen lassen sich sehr gut im Streudiagramm darstellen. Dazu überträgt man die Daten der visuellen Stratigraphie auf die x-Achse und die Werte des damit zu vergleichenden Parameters (bspw. Calciumgehalt) auf die y-Achse. Anhand der so entstehenden Streudiagramme ("scatterplots") lässt sich ablesen, welcher Zusammenhang möglicherweise zwischen den visualisierten Variablen besteht. Ein positiv linearer Zusammenhang lässt sich anhand einer steigenden Gerade erkennen, ein negativer demnach als fallende. Besteht kein Zusammenhang zwischen den aufgetragenen Daten, folgt die Punktanordnung im Diagramm keinem Muster und die Anordnung ist willkürlich über die Fläche verteilt. Bei einem nicht linearen Zusammenhang zeigt sich zwar ein Punktmuster im Diagramm, jedoch nicht in der Form einer Geraden oder Ellipse (KUCKARDT et al. 2013).

#### Kreuzkorrelation

Die Tiefenzuordnung der Kerne und der dazugehörigen Analysedaten können mittels Kreuzkorrelation auf ihre Exaktheit überprüft werden. Durch die jährliche Schneeablagerung ist die Tiefe Analogon der daraus abgeleiteten Zeit, weswegen die Daten als Zeitreihen zu behandeln sind. Da bei Zeitreihen häufig das Phänomen zu beobachten ist, dass die Werte zeitverzögert miteinander korrelieren und somit Korrelationen einer Zeitreihe mit den jeweils um eine oder mehrere Periode vorausgehenden Beobachtungen der anderen Zeitreihe bestehen, dient die grafische Darstellung der Kreuzkorrelation als Indikator für die Zuverlässigkeit der Tiefenzuordnung (BROSIUS 1998).

Die Berechnung der Kreuzkorrelation (r) ergibt sich wie folgt:

$$r = \frac{\sum_{i} [(x(i) - mx) * (y(i - d) - my)]}{\sqrt{\sum_{i} (x(i) - mx)^{2}} * \sqrt{\sum_{i} (y(i - d) - my)^{2}}}$$

(x(i) & y(i)...Zeitreihen, mx & nx...Mittelwerte, d...Verschiebung; BOURKE 1996)

Die Grauwerte der visuellen Stratigraphie wurden einzeln mit allen chemischen und physikalischen Parametern kreuzkorreliert, um im Falle verschobener Maxima die Tiefenzuordnung entsprechend zu modifizieren. Sowohl bei der CFA als auch den Fabric-Analyzer-Daten kann es durch Schnittverluste oder ungenaues Sägen zu Verschiebungen der relativen und daraus abgeleiteten absoluten Tiefen kommen. In diesem Falle müsste die Größe der Verschiebung ermittelt und dann aus den Datensätzen entfernt werden. Eine nachfolgend durchgeführte weitere Kreuzkorrelation zeigt die Güte der Modifikation.

#### Korrelation nach Pearson

Um die Stärke eines Zusammenhangs von intervallskalierten Variablen zu ermitteln, wird zunächst die Kovarianz berechnet, die sich anschließend zur Produkt-Moment-Korrelation normieren lässt. Die Kovarianz bezeichnet die wechselseitige Varianz von zwei Variablen, wobei anhand des Vorzeichens bereits die Richtung des Zusammenhangs, wenn bestehend, angezeigt wird. Die Kovarianz ist jedoch maßstabsabhängig, weswegen eine Normierung, d.h. die Berechnung der Produkt-Moment-Korrelation nach Bravais und Pearson, erforderlich ist (KUCKARDT et al. 2013). Dieser normierte Korrelationskoeffizient r wird berechnet, indem die Kovarianz durch das Produkt der Standardabweichungen der beiden Variablen x und y geteilt y)

wird: 
$$r = \frac{cov(x,y)}{s(x) * s(y)}$$

(KUCKARDT et al. 2013)

Dabei gibt wiederum das Vorzeichen von r die Richtung und die Höhe von r die Stärke des Zusammenhangs an. Ein Wert von 1 bedeutet einen perfekten, positiven linearen Zusammenhang, -1 einen negativen linearen und ein r = 0 keinen Zusammenhang zwischen den geprüften Variablen (KUCKARDT et al. 2013).

Die Berechnung der Korrelation nach Pearson ist jedoch nur für lineare Zusammenhänge sinnvoll. Vor der Berechnung ist daher eine visuelle Einschätzung des Zusammenhangs mithilfe von Streudiagrammen ratsam. Dabei können auch Extremwerte identifiziert werden, die sich möglicherweise verfälschend auf die Korrelation auswirken können.

Nach der Berechnung des Korrelationskoeffizienten muss geprüft werden, ob diese Korrelation auch in der Grundgesamtheit gilt, was durch eine Signifikanzprüfung der Ergebnisse ermöglicht wird. Dazu müssen zunächst eine Null- und eine Alternativhypothese formuliert werden.

Im ungerichteten Fall besagt die Nullhypothese, dass in der Grundgesamtheit keine Korrelation zwischen den Merkmalen besteht und r zufällig entstanden ist. Die Alternativhypothese geht von einer Korrelation aus. Wenn r mit einem kleinen, griechischen r d.h. ("rho") notiert wird, welches dann die Korrelation der Grundgesamtheit darstellt, erfolgt die Formulierung mit:

 $H_0:\,\phi=0\ H_1:\,\phi\neq 0$ 

Außerdem muss die Irrtumswahrscheinlichkeit festgelegt werden, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt, mit der im Rahmen eines Hypothesentests die Nullhypothese fälschlicherweise verworfen wird (Fehler erster Art,  $\alpha$ -Fehler). Die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit der Hypothesenprüfung wird als Signifikanzniveau bezeichnet, welches mit 95 % ( $\alpha = 0,05$ ) festgelegt wurde.

Als nächstes wird die Prüfgröße berechnet:

$$t = \frac{r * \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

(KUCKARDT et al. 2013)

Die Prüfgröße (t) nach Pearson beschreibt in diesem Kontext die Glaubwürdigkeit der Nullhypothese, die bei dem gewählten Signifikanzniveau bei einem Wert unter 0,05 abgelehnt wird. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass die Korrelation nicht zufällig ist und als signifikant bezeichnet werden kann (SCHÖNWIESE 2006).

Voraussetzung für die Berechnung nach Pearson ist die bivariate Normalverteilung der Variablen. Das bedeutet, dass für die Ausprägung der Variable x die jeweils zugehörigen y-Werte möglichst homogene Varianzen aufweisen und normalverteilt sind. Da sich dieser Test in der Praxis als schwierig darstellt, begnügt man sich häufig mit der Prüfung der Normalverteilung beider Variablen.

Die Tests ergaben keine Normalverteilung für die vorliegenden Daten – weder der physikalischen, chemischen noch der visuellen. Der Test der Signifikanz ist zwar relativ robust gegen Verletzung dieser Voraussetzung, muss aber bei keiner Erfüllung durch eine Korrelationsberechnung für ordinalskalierte Daten ersetzt werden, die keine Normalverteilung fordert (KUCKARDT et al. 2013).

#### Korrelation nach Spearman

Während der Korrelationskoeffizient nach Pearson nur für lineare Zusammenhänge geeignet ist, kann der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman für beliebige Zusammenhänge zwischen zwei Variablen angewandt werden, da dieser lediglich die Reihenfolge, nicht jedoch deren Höhe berücksichtigt. Somit ist er auch robuster gegenüber Ausreißern, benötigt jedoch eine minimale Anzahl der Untersuchungseinheiten (n) von 5. Dann lässt sich der Rangkorrelationskoeffizient nach Spearman ( $r_s$ ) mit den Rangplatzdifferenzen der i-ten Untersuchungseinheit (d) folgendermaßen berechnen:

$$r(s) = 1 - \frac{6 * \sum_{i=1}^{n} d^{2}(i)}{n * (n^{2} - 1)}$$

(KUCKARDT et al. 2013)

Auch für Spearman kann ein Signifikanztest mit den gleichen Null- und Alternativhypothesen wie bei Pearson durchgeführt werden. Sofern mindestens 30 Wertepaare vorliegen, wird die Prüfgröße wie folgt berechnet:

$$t = rac{r(s)}{\sqrt{(1 - r(s)^2/(n - 2))}}$$

(KUCKARDT et al. 2013)

Wird die geforderte Anzahl der Wertepaare unterschritten, stehen alternative Signifikanzprüfungen zur Verfügungen wie das Verfahren der Permutation oder der Rückgriff auf tabellarisch kritische Werte, die von r für ein signifikantes Ergebnis überschritten werden müssen. Durch die Umformung der Werte in Ränge können Informationen verloren gehen. Die Prüfgröße kann hier nur als Näherung angesehen werden, da gleiche Werte in den zu korrelierenden Datensätzen zu Bindungen führen, denen kein eindeutiger Rang zugeordnet werden kann.
Es werden dann die Mittelwerte der Rangdifferenzen zur Berechnung verwendet. Weisen mehr als 25 % der Daten Bindungen auf, muss eine erweiterte Formel hinzugezogen werden. Dies war in den Daten jedoch nicht der Fall, sodass die Berechnung nach Spearman wie oben stehend durchgeführt werden konnte. Aufgrund der fehlenden Normalverteilung werden im Folgenden lediglich die Berechnungen nach Spearman vorgestellt und interpretiert.

### 3.5 Datenverarbeitung und verwendete Software

#### 3.5.1 c-Axes und Running-Mean-Programm

Um die aus der Fabric-Analyzer stammenden Daten verarbeiten zu können, werden zwei Programme zur Datenmodifikation verwendet: das c-Axes-Programm sowie das Running-Mean-Programm (in C++ von EICHLER 2013).

Ersteres führt eine Kornsegmentierung durch und bildet daraus eine Körnerstatistik, indem Azimut und Colatitude abgeleitet werden. Durch eine Übertragung dieser Daten in ein Koordinatensystem kann ein vector-image entstehen. Die entstehenden Daten der Korngrößen und Kristallorientierungen werden mithilfe eines gleitenden Mittelwertes im Running-Mean-Programm für die Erstellung eines Tiefenprofils nutzbar gemacht. Im ersten Schritt werden die sechs zu einem bag gehörenden Dünnschnitte mit Angabe der dazu führenden Pfade (pathlisting) zusammengefügt. Dabei können Modifikationen vorgenommen werden, wenn bspw. ein Rand weggeschnitten, die Framehöhe oder die Schrittweite festgelegt werden soll. Bei ausreichender Körnerzahl gilt: je kleiner der zu mittelnde Bereich und je kleiner die Schrittweite, desto höher die Auflösung. Die Auflösung der CFA liegt bei 1 mm. Im Running-Mean-Programm wurde die Framehöhe auf 1 cm (500 Pixel) und eine Schrittweite von 1mm (50 Pixel) gewählt. Der Rand blieb vollständig. Das Endprodukt dieses Programms ist eine runningmean.txt-Datei.

### 3.5.2 Visuelle Stratigraphie

Um die Bilddateien der visuellen Stratigraphie nutzbar zu machen, wurde ebenfalls mithilfe eines dafür generierten C++-Skripts (von BINDER et al. 2014) eine Senkrechte mit einer Breite von ca. 120 Pixeln in der Mitte des Bildes generiert.

Die vertikale Pixelzahl wurde dabei von 22363 in Abhängigkeit von der Größe des verarbeiteten Bildausschnitts auf ca. 2200 Pixel reduziert. Für die Untersuchungen wurden die Bilder der Kerne ausgewählt, die eine gleiche Belichtung besitzen und somit quantitativ vergleichbar sind. Aus diesen Pixeln wurden die Grauwerte abgelesen, sodass für jeden senkrechten Pixel Zahlen zwischen 0–255 vorlagen. Da die Auflösung der CFA mit 1 mm d.h. 50 Pixeln im Gegensatz zu der der visuellen Stratigraphie grob ist, wurde mithilfe eine gleitenden Mittelwertes eine Glättung vorgenommen. Somit konnten Tendenzen zulasten eines zu differenzierten Grauwert-Profils abgelesen werden. Die Glättung wurde mit 10, 30 und 50 gleitenden Pixeln versucht. Letztendlich wurde die von 30 Pixeln als Kompromiss zwischen Datenverlust und besserer Vergleichbarkeit ausgewählt. Neben diesen Grauwertmittelwerten mussten künstliche Extremwerte eliminiert werden. Diese stammten häufig von Brüchen, die bei der Bergung der Kerne entstehen oder an Enden der Kerne. Daher wurden solche die Statistik verfälschenden Extremwerte durch NaNs (Not a Number) in der Excel-Tabelle ersetzt. Die NaNs behielten im Gegensatz zu einer Auslöschung der Werte die absoluten Tiefen korrekt bei.

# 4. Ergebnisse

Bag-Bezeichnung	Tiefe in m
3356/3357	1845,25–1846,35
3876/3877	2131,25–2132,35
3906/3907	2147,75–2148,85
4004/4005	2201,65-2202,75
4006/4007	2202,75–2203,85

### 4.1 Line-Scan-Images



Abb. 15: bags 3356/3357, bags 3876/3877, bags 3906/3907, bags 4004/4005, bags 4006/4007 (von oben nach unten; KIPFSTUHL 2010)

Die Line-Scan-Images (siehe Abb. 15) der fünf untersuchten Eiskernteile, die aus dem letzten Glazial stammen, weisen sichtbare Unterschiede auf. Das Kernstück 3356/3357 zeigt eine deutliche und horizontale Schichtung über die gesamte Länge von 1,1 m. Die Grauwerte schwanken zwischen 7–218 und besitzen mit 36,4 eine große Standardabweichung vom Mittelwert 43,7. Der Spurenstoffgehalt nimmt mit der Tiefe des Kernstücks deutlich zu. Trotz des hohen Anteils weißer Schichten und dem im Gegensatz zu den folgenden bags hohen Spurenstoffgehalt ist der Kern sehr klar. Im Kernstück 3356/3357 befinden sich zwei Brüche (1845,45 m; 1845,82 m). Das Kernstück 3876/3877 ist neben weißlicher Trübung zusätzlich schräg geschichtet, was auf Deformation hindeutet und enthält einen Bruch im unteren Drittel (2132,1 m). Die Schichten sind in drei (ca. 2131,4 m; 2131,7 m; 2131,9 m) auf die Länge verteilten Bereichen besonders hell. Die Grauwerte schwanken zwischen 40 und 153, d.h. in einem kleineren Bereich als bei den bags 3356/3357.

Dennoch ist der Mittelwert mit 84,7 im Gegensatz zu 43,7 bei Kernstück 3356/3357 deutlich höher. Die Lagen in den bags 3906/3907 sind wieder horizontal. Die Variation der Grauwerte reicht von 43–206. Weiße Schichten sind gleichmäßig auf die Probenlänge verteilt, wobei zwei Schichten (2148,2 m; 2148,6 m) besonders hell scheinen. Der Mittelwert der Grauwerte liegt bei 79,9 und besitzt eine Standardabweichung von 17,47.

Die analysierten bags im 4000er Bereich sind wenig klar geschichtet und insgesamt verschwommen grau, jedoch intakt. Beide Kernstücke sind homogen dunkel und enthalten keine klaren, weißen Schichten mit spurenstoffreichen Horizonten, jedoch einen hohen Anteil an Luftblasen. Die Grauwerte reichen bei den bags 4004/4005 von 54 bis 254 bei einem Mittelwert von 69,9. Insgesamt wird bis 107 cm ein Grauwert von 100 nicht überschritten und die Standardabweichung liegt bei 14. Wie in den beiden vorhergehenden bags zeigen 4006/4007 eine homogene Graufärbung, die nicht durch klare, weiße Horizonte unterbrochen wird. Der Mittelwert liegt bei 75,15 und die Werte schwanken zwischen 52–147. So liegt die Standardabweichung lediglich bei 5,9.

### 4.2 CFA-Daten

In den bags 3356/3357 zeigen sich an den beiden Bruchstellen auch in den CFA-Analysen Lücken, die in den Liniendiagrammen sichtbar sind. Die Anzahl der Staubpartikel ist stark schwankend von 2054/ml bis 31741/ml und steigt zum Ende des bags 3357 ab 1846 m deutlich an. Der Gehalt an Natriumionen beträgt im Mittel 29,3 ng/g und schwankt zwischen 12,6 ng/g und 53,2 ng/g. Die Werte des Calciumgehalts schwanken ähnlich stark (18,5–56 ng/g) und steigen wie die des Natriumgehalts ab 1846 m an. Ammonium kommt in sehr geringen Mengen vor. Der Mittelwert liegt bei 1,62 ng/g. Der Gehalt in den beiden bags ist kontinuierlich niedrig bis zu einem steilen Anstieg bei 1846,13 m auf 3,5 ng/g. Die Nitratgehalte weisen drei verschiedene Maximalbereiche auf (bis 1845,3 m; 1846,63–1845,85 m; ab 1846,18 m). Die Werte schwanken insgesamt stark zwischen 44,6–101,5 ng/g. Entsprechend der Ionengehalte schwankt die Leitfähigkeit ebenfalls, bis sie ab 1846 m deutlich ansteigt. Ihr Mittelwert liegt bei 0,87 μS/cm. Da sich in den bags 3876/3877 insgesamt nur eine Bruchstelle (2132,15 m) befindet, sind die Werte der CFA-Analyse fast vollständig. Im Diagramm der Grauwerte und chemischen Parameter ist jedoch auffällig, dass die Lücke in den Datensätzen um ca. 10 cm versetzt auftritt. Fehlende Werte der Grauwerte beginnen bei 2132,1 m, während die der CFA bei einer Tiefe von 2132,21 m auftreten.

Die bags 3876/3877 weisen insgesamt ähnliche Werte wie 3356/3357 auf, wobei der Ammoniumgehalt mit einem Mittelwert von 3,4 ng/g höher ist. Wie in den vorherigen beiden bags verläuft der Gehalt relativ einheitlich bis zu einem deutlichen Maximum, welches in bag 3876 bei 2131,75 m liegt. Die Leitfähigkeit und der Staubgehalt liegen mit 0,87  $\mu$ S/cm bzw. 10509/ml in ähnlichen Wertebereichen wie in den bags 3356/3357. Die Kurven von Calcium und Natrium haben einen schwankenden Verlauf mit mehreren Maximalbereichen. Dabei treten das Maximum von Natrium mit 37 ng/g bei 2131,7 m und das von Calcium mit 71,4 ng/g bei 2131,9 m auf. Die Bedeutung dieser beiden Maxima wird später behandelt. Die Werte von Nitrat schwanken ebenfalls sehr stark, wobei ein Maximum bei der Tiefe des Natriumhochpunkts auftritt und ein zweites zur Bruchstelle hin. Im Gegensatz zu den bags 3356/3357 liegt der Mittelwert mit 53,7 ng/g anstatt 63,6 ng/g etwas niedriger.

Die bags 3906/3907 liegen intakt vor, sodass durchgehend Messwerte in der CFA erhalten werden konnten. Die Leitfähigkeit und der Staubgehalt liegen mit 0,8 µS/cm bzw. 10857/ml wieder in ähnlichen Wertebereichen wie bei den vorhergehenden bags. Die Schwankung des Staubgehalts reicht jedoch von 3932/ml bei 2148,8 m bis 55458/ml bei 2148,6 m. Dieses Maximum stellt auch im Vergleich aller bags einen klaren Hochpunkt dar. Der Natriumgehalt liegt mit einem Mittelwert von 20,89 ng/g deutlich unter dem der bisherigen bags. Die Werte schwanken über beide bags stark. Es lassen sich bei Natrium und Calcium tiefengleiche Maxima mit 35,8 ng/g bzw. 55,8 ng/g bei 2147,2 m finden. Der Calciumgehalt liegt im Mittel bei 32,7 ng/g, steigt bis zu dem beschriebenen Maximum flach an, um dann in vergleichsweise hohen Calciumgehalten zu schwanken. Der Ammoniumgehalt weist im Gegensatz zu den bisherigen bags ebenfalls Schwankungen auf, die drei Maximalbereiche besitzen (2148,1 m; 2148,25 m; 2148,5 m). Im Mittel liegt der Gehalt bei 1,4 ng/g. Der Nitratgehalt ist mit 63,1 ng/g wie der in den bags 3356/3357. Die Werte schwanken stark und haben ihr Maximum von 91,8 ng/g bei 2148,6 m. Die bags 4004/4005 haben eine Bruchstelle bei 2201,93 m, die auch in der CFA sichtbar ist. Die Leitfähigkeit schwankt sehr stark, besitzt aber mit 0,81 µS/cm einen mit den bags zuvor vergleichbaren Mittelwert. Der Staubgehalt schwankt auffällig stark, reicht jedoch lediglich von 4619/ml bis 10870/ml. Innerhalb dieser Grenzen verläuft die Kurve sehr steil. Der Mittelwert des Staubgehalts liegt mit 6788/ml deutlich unter den bisherigen Werten. Auch der Natriumgehalt ist mit einem Mittelwert von 15,42 ng/g geringer. Seine Kurve schwankt stark und besitzt kein klares Maximum. Der Calciumgehalt verläuft ähnlich unstet und besitzt einen Mittelwert von 24,8 ng/g. Sowohl die Natrium- als auch die Calciumgehalte steigen zum Ende des bags 4005 an. Lückenhafte Daten des Ammoniumgehaltes lassen einen einheitlichen Verlauf mit einem Maximum von 15,4 ng/g bei 2202,65 m erkennen. Die Nitratgehalte schwanken zwischen 52,7 ng/g und 62,3 ng/g und bilden einen Mittelwert bei 56,6 ng/g. Es zeigt sich bei allen Parametern eine starke Schwankung, die trotzdem keine klaren Maxima hervorbringt.

Da die beiden bags 4006/4007 intakt vorliegen, sind keine Bruchstellen erkennbar. Wie im vorhergehenden Fall schwanken die Werte des Staubgehalts sehr. Dabei sind nicht die Extremwerte auffällig, sondern der unmittelbare Wechsel zwischen Anstieg und Abfallen. Der Mittelwert liegt mit 7083/ml wie bei den bags 4004/4005 deutlich unter dem der anderen. Die Leitfähigkeit nimmt mit Schwankungen im Laufe der beiden bags ab. Dabei reicht sie von 0,72  $\mu$ S/cm bis 0,9  $\mu$ S/cm. Der Natriumgehalt ist mit 15,8 ng/g im Mittel eher gering. Es zeigen sich starke Schwankungen mit keinem klaren Maximum. Der Calciumgehalt steigt im Gegensatz dazu über beide bags stetig an. Ein Maximum ist mit 31,9 ng/g bei 2203,4 m erkennbar. Der Ammoniumgehalt hat sein Maximum mit 15.8 ng/g bei 2203,25 m. Dieses ist auch das Maximum aller zehn verglichenen bags. Ein auffälliger Tiefpunkt findet sich kurz zuvor bei 2203,2 m im Nitrat mit 49,4 ng/g. Der Mittelwert des Nitratgehalts liegt bei 56,23 ng/g.

### 4.3 Vergleich der Line-Scan-Images und CFA-Daten



### <u>3356/3357 (1845,25–1846,35 m)</u>

Abb. 16: bags 3356/3357 – Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit Staubpartikeln/ml (links) und Calcium (rechts)

Die Kreuzkorrelation von CFA-Daten und Grauwerten zeigt, dass die höchsten Korrelationen bei fünf der sechs Parameter bei 0 liegen und keiner Verschiebung bedürfen. Somit kann die Tiefenzuordnung der beiden Datensätze als hinreichend angenommen werden. Bei den Staubpartikeln, der Leitfähigkeit und Calcium kann im Scatterplot (siehe Abb. 16) eine positive Linearität beobachtet werden. Mit steigenden Werten dieser Parameter zeigen sich auch höhere Grauwerte. Die Punktwolke nimmt die ungefähre Form einer ansteigenden Gerade an. Die Berechnungen der Korrelation nach Spearman ergeben folgende Werte:

Bags	Staubgehalt	Leitfähigkeit	Natrium	Calcium	Ammonium	Nitrat
3356/3357	0,80	0,62	0,63	0,73	0,55	0,43

Die Korrelation nach Spearman ergibt mit r = 0,8 den stärksten Zusammenhang zwischen dem Staubgehalt/ml und den Grauwerten. Der Wert r = 0,8 bezeichnet eine starke bis sehr starke Korrelation. Ebenfalls hohe Werte lassen sich bei den Calcium- (r = 0,73) und Natriumgehalten (r = 0,63) sowie der Leitfähigkeit finden (r = 0,62). Die Korrelation ist ebenfalls stark. Auch bei Ammonium (r = 0,55) und Nitrat (r = 0,43) zeigen sich mittlere Korrelationen.



Abb. 17: bags 3356/3357 - Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten

Die Kurvenverläufe (siehe Abb. 17) der Grauwerte und der des Gehalts an Staubpartikeln decken sich. Der Verlauf des Calciumgehalts hingegen gleicht besonders im zweiten bag (ab 1846 m) dem der Grauwerte. Der Calciumgehalt zeigt jedoch ein kontinuierlicheres Ansteigen mit weniger starken Extremwerten als die Grauwerte. Dennoch ist mit ansteigendem Calciumgehalt zum Ende des bags ein klarer Anstieg der Grauwerte zu erkennen. Der Kurvenverlauf des Calciumgehalts im ersten bag ist ähnlich dem der Grauwerte relativ gleichbleibend.

Das Ansteigen und Abfallen im Natriumgehalt erscheint im Diagramm weniger steil, sodass breitere Kurven als die der Grauwerte entstehen. Es ergibt sich dennoch ein ähnlicher Kurvenverlauf. Peaks in der Kurve der Leifähigkeit sind auch in der der Grauwerte zu erkennen, wobei die Grauwerte stärker schwanken als die Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit zeigt wie die Calciumund Natriumwerte insgesamt einen weicheren Kurvenverlauf als der der Grauwerte.

Eine mittlere Korrelation weisen der Ammonium- und Nitratgehalt auf. Im Liniendiagramm ist erkennbar, dass der Kurvenverlauf der Grauwerte mit dem der Nitratgehalte teilweise sehr ähnlich ist, wohingegen andere Peaks sich in nur einem der beiden Parameter zeigen. Besonders ab 1845,9 m findet sich eine klare Ähnlichkeit der Kurvenverläufe. Die Kurvenverläufe des Ammoniumgehalts und dem der Grauwerte weisen keine Ähnlichkeit auf, wobei die Werte des Ammoniums bis auf ein Maximum im zweiten bag bei 1846,1 m relativ gleichbleibend sind.



Abb. 18: bags 3876/3877 – Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit der Leitfähigkeit (links) und Calcium (rechts)

Eine Überprüfung der Tiefenzuordnung mittels Kreuzkorrelation ergibt für unterschiedliche Parameter verschiedene minimale Abweichungen. Während die Leitfähigkeit und Natrium ihr Maximum im positiven Bereich besitzen, liegt es bei Calcium, Nitrat und den Staubpartikeln geringfügig im negativen Bereich. Ammonium bildet innerhalb der getesteten Verschiebungen um -3 cm und +3 cm kein Maximum aus. Durch die verschiedenen Wertebereiche der Verschiebungen kann keine Modifikation vorgenommen werden, die alle Maxima auf 0 setzt. Daher wird die Tiefenzuweisung für weitere Berechnungen unverändert angenommen.

Die Scatterplots (siehe Abb. 18) zeigen im Vergleich zu den bags 3356/3357 eine größere Streuung der Werte mit diffuseren Formen der Punktwolken. Trotzdem lässt sich anhand der Plots bei dem Gehalt an Staubpartikeln und Calcium sowie der Leitfähigkeit eine lineare Beziehung vermuten, die sich anhand einer ansteigenden Ellipse der Punktwolke erkennen lässt.

Bags	Staubgehalt	Leitfähigkeit	Natrium	Calcium	Ammonium	Nitrat
3876/3877	0,4	0,48	0,38	0,55	0,34	0,22

Korrelationsberechnungen nach Spearman ergeben einen mittleren Zusammenhang zwischen Grauwerten und Calcium (r = 0,55), Staubgehalt (r = 0,4) und der Leitfähigkeit (r = 0,48). Die übrigen drei Parameter zeigen sehr schwache (Staubgehalt: r = 0,4; Ammonium: r = 0,34) bis schwache (Nitrat: r = 0,22) Korrelationen.



Abb. 19: bags 3876/3877 – Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten

Das Liniendiagramm (siehe Abb. 19) verdeutlicht, dass die Kurvenverläufe der Leitfähigkeit und des Staubgehalts mit denen der Grauwerte verlaufen. Ab dem Bruch im zweiten Bag (bei 2132,1 m), der in der grauen Kurve durch ihren geraden Verlauf sichtbar wird, passen die Kurven weniger gut zusammen. In allen sechs Diagrammen zeigt sich ab dem Bruch keine Regelmäßigkeit zwischen der grauen und jeweiligen orangefarbenen Kurve.

Es ist auffällig, dass die Calciumwerte weniger stark schwanken als die der Grauwerte. Insgesamt zeigt sich nur ein klares Maximum, welches sich von einem fast stetigen Ansteigen abhebt. Im Gegensatz dazu besitzt die Kurve der Grauwerte bis zum Bruch mindestens drei auffällig hohe Wertebereiche (2131,4 m; 2131,68 m; 2131,85 m). Die Kurve der Leitfähigkeit besitzt die gleichen Schwankungen wie die der Grauwerte, wobei sich die Kurven teilweise schneiden. Die Kurve des Staubpartikelgehaltes passt im ersten bag sehr gut zu den Grauwerten. Im weiteren Verlauf fehlt jedoch das klare Maximum der Grauwerte bei 2131,85 m, welches in der orangen Kurve nicht sichtbar wird. Bei 2132 m zeigt sich wieder eine Ähnlichkeit der Kurven. Betrachtet man die drei maximalen Bereiche der Grauwertkurve, wird ersichtlich, dass der erste maximale Bereich in keinem der vier geprüften Stoffe vorkommt, der zweite Bereich exakt mit der Kurve des Nitrats verläuft und der dritte Maximalbereich sich mit der Kurve des Calciums deckt. Ein Zusammenhang der Kurven von Ammonium und den Grauwerten kann nicht gezeigt werden. Die Kurve des Nitrats deckt sich zwar auffällig in dem soeben beschriebenen zweiten Maximalbereich, hat im übrigen Verlauf jedoch keine Ähnlichkeit mit dem der Grauwerte. Die anhand der Kreuzkorrelation zu erwartenden Verschiebungen werden anhand der Graphen im Liniendiagramm nicht ersichtlich.



Abb. 20: bags 3906/3907 - Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit Natrium (links) und Calcium (rechts)

Die Kreuzkorrelation zeigt bei allen Parametern bis auf den des Ammoniums sein Maximum nahe 0. Somit konnte die Tiefenzuordnung der beiden Datensätze als passend angenommen werden.

Die Scatterplots (siehe Abb. 20) zeigen ebenfalls mit der Ausnahme des Ammoniums einen positiven Zusammenhang zwischen den einzelnen Parametern mit den Grauwerten. Bis auf einige Ausreißer wird diese Linearität besonders beim Natrium-, Calcium- und dem Staubgehalt sowie der Leitfähigkeit deutlich.

Bags	Staubgehalt	Leitfähigkeit	Natrium	Calcium	Ammonium	Nitrat
3906/3907	0,52	0,56	0,64	0,73	0,13	0,3

Die Berechnung der Korrelation nach Spearman ergibt einen starken Zusammenhang von Calcium (r = 0,73) und Natrium (r = 0,64) mit den Grauwerten. Die Leitfähigkeit (r = 0,56) und der Staubgehalt (r = 0,52) korrelieren mittel stark, wohingegen mit Ammonium (r = 0,13) und Nitrat (r = 0,3) sehr schwache bis schwache Korrelationen gezeigt werden.



Abb. 21: bags 3906/3907 - Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten

Die Kurvenverläufe (siehe Abb. 21) von Leitfähigkeit und Grauwerten gleichen sich stark, wobei die Ähnlichkeit ab 2148,2 m besonders groß ist. Zum Ende des bags liegen die Kurven exakt übereinander. Der Staubgehalt verändert sich im Verlauf des ersten bags kaum. Im zweiten bag deckt sich der Kurvenverlauf mit der grauen Kurve jedoch. Besonders das Maximum in den Grauwerten bei 2148,6 m zeigt sich klar in der orangefarbenen Kurve. Die Maximalbereiche der Grauwerte bei 2148,2 m und 2148,6 m zeigen sich im Natrium-, Calcium- und Nitratgehalt. Eine differenziertere Zuordnung kann im Gegensatz zu den bags 3876/3877 nicht erfolgen. Der Kurvenverlauf des Ammoniums deckt sich an keiner Stelle mit dem der Grauwerte. Es ist jedoch auch kein negativ korreliertes Muster zu erkennen. Es wird wiederum deutlich, dass die Werte der CFA-Analyse in geringerem Maße schwanken als die der bereits geglätteten Grauwerte. Der glattere Kurvenverlauf zeigt sich besonders im Nitrat, welches insgesamt gleiche Maxima besitzt, die errechnete Korrelation jedoch lediglich bei r = 0,3 liegt. Das Maximum bei 2148,6 m deckt sich exakt mit dem der Grauwerte. Die Kurvenverläufe des Grauwertes mit denen des Calciums und Natriums sind sehr ähnlich, wobei im ersten bag die Ähnlichkeit mit Natrium stärker ist und im zweiten bag die mit Calcium. Der starke Anstieg der Grauwerte zum Ende von bag 3907 stammt höchstwahrscheinlich von der Kernumgebung beim Scannen. Die hohen Werte repräsentieren laut CFA-Analysen keinen staubreichen Horizont.

#### <u>4004/4005 (2201,65–2202,75 m)</u>



Abb. 22: bags 4004/4005 – Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit Staubpartikeln (links) und Natrium (rechts)

Die Kreuzkorrelation belegt mit der Ausnahme von Ammonium und Nitrat, deren Korrelation mit den Grauwerten jedoch allgemein gering ist, eine korrekte Tiefenangleichung der beiden Datensätze.

Die Scatterplots (siehe Abb. 22) lassen bei den Staubpartikeln einen positiven Zusammenhang erkennen. Die Punktwolken von Natrium, Calcium und der Leitfähigkeit lassen eine sehr steilstehende Ellipse erkennen, die einem Grauwert eine Vielzahl an Messwerten der CFA-Analyse zuordnet. Ein klarer positiver Zusammenhang wird daher nicht deutlich. Die Punkte des Ammoniums konzentrieren sich als Wolke im unteren Wertebereich der Grauwerte. Allgemein ist auffällig, dass die Grauwerte eine wesentlich geringere Streuung als in den Kernen zuvor aufweisen. Wie im Line-Scan-Image bereits ersichtlich, ist ein nahezu homogenes grau dominant. Diese enge Varianz der Farbgebung schlägt sich in der Flachheit der Punkwolken nieder, indem der geringen Variation an Grauwerten auch ein enger Bereich der CFA-Daten folgt. So liegt der Mittelwert der Grauwerte bei 69,93 mit einer Standardabweichung von 14,06.

In den CFA-Daten sind bei 2201,9 m Störungen zu erkennen, welche die kontinuierliche Messreihe unterbrechen. Im Nitrat sind auch im weiteren Verlauf Messlücken. Eine Rekonstruktion der Ursache ist nicht möglich. Zumindest ist dem Bild des Line-Scanners folgend kein Bruch dafür verantwortlich.

Bags	Staubgehalt	Leitfähigkeit	Natrium	Calcium	Ammonium	Nitrat
4004/4005	0,62	0,43	0,55	0,54	0,13	0

Berechnungen der Korrelation zeigen einen starken Zusammenhang zwischen Grauwerten und Staubgehalt (r = 0,62), während eine mittlere Korrelation mit Natrium (r = 0,55), Calcium (r = 0,54) und der Leitfähigkeit (r = 0,43) besteht. Ammonium (r = 0,13) und Nitrat (r = 0) besitzen sehr schwache bis keine Zusammenhänge mit den Grauwerten.





Abb. 23: bags 4004/4005 - Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten

Wie erwartet schwanken die Grauwerte sehr gering, wodurch der Kurvenverlauf (siehe Abb. 23) vorwiegend einheitlich ist. Lediglich bei 2201,8 m und 2202,4 m sind Maxima zu erkennen, welche sich mit denen des Calciumgehaltes decken.

Zum Ende von bag 4005 steigen die Grau- und Calciumwerte simultan an. Im Gegensatz zu den vorhergehenden Kernen sind die Schwankungen der CFA-Daten stärker als die der Grauwerte. So stehen Grauwertschwankungen großen Unterschieden in den CFA-Daten von Natrium und Calcium gegenüber. Im Diagramm zeigt sich zwar ein sehr differenzierter Verlauf bei den Staubpartikeln, die Schwankung der Werte mit einer maximalen Differenz von 6250 Staubpartikeln/ml jedoch vergleichsweise gering. Der Kurvenverlauf des Ammoniums deckt sich auch bei den bags 4004/4005 in keiner Weise mit dem der Grauwerte. Gleiches gilt in diesen bag-Nummern für den Nitratgehalt.



Abb. 24: bags 4005/4006 – Scatterplots der Mittelwerte der Grauwerte mit der Staubpartikel (links) und Calcium (rechts)

Die Berechnungen der Korrelationen und die Scatterplots (siehe Abb. 24) zeigen für diesen Kern geringe Korrelationen mit den jeweiligen Parametern. Daher ist eine Überprüfung der Tiefenzuordnung mittels Kreuzkorrelation wenig aussagekräftig. So zeigen sonst passende Parameter wie Leitfähigkeit oder der Gehalt an Staubpartikeln und Calcium leicht in den negativen Bereich verschobene Maxima, während diese im Verschiebungsfenster von  $\pm 3$  cm bei Ammonium und Nitrat fehlen.

Wie beim vorhergehenden Kern ist die farbliche Differenzierung gering. Der Kurvenlauf der Grauwerte ist dementsprechend einheitlich. Die Grauwerte im Scatterplot bewegen sich hauptsächlich bei 75. Die Punkte im Plot bilden bei allen Parametern diffuse Wolken oder lediglich steilstehende Ellipsen aus, woraus keine Zusammenhänge abgeleitet werden können.

bag	Staubgehalt	Leitfähigkeit	Natrium	Calcium	Ammonium	Nitrat
4006/4007	0.396147	0.142015	0.057332	0.164142	0.004218	0.048979

Die errechneten Korrelationen zeigen beim Staubgehalt (r = 0,39) eine schwache Korrelation, wohingegen die übrigen Parameter keine oder sehr schwache Korrelationen aufweisen.



Abb. 25: bags 4006/4007 - Liniendiagramm der Mittelwerte der Grauwerte und CFA-Daten

Außer dem relativ deckungsgleichen Verlauf der Kurven (siehe Abb. 25) von Staubgehalt (r = 0,4) und Grauwerten zeigen die übrigen Parameter sehr unterschiedliche Verläufe. Im Gegensatz zur einheitlich verlaufenden Kurve der Grauwerte schwanken die Werte von Natrium (r = 0,06) sehr stark. Beide Kurven haben jedoch gemeinsam, dass sie kein klares Maximum besitzen. Im zweiten bag kann eine Ähnlichkeit zwischen Grauwerten und Calciumgehalt (r = 0,16) durch tiefengleiches Ansteigen und Abfallen vermutet werden. Im ersten bag ist eine derartige Ähnlichkeit nicht zu finden. Ammonium (r = 0,00) und Nitrat (r = 0,05) zeigen sehr unterschiedliche Kurvenverläufe, in denen zu keiner Tiefe Ähnlichkeiten mit den Grauwerten bestehen bzw. diese im Diagramm sichtbar werden.

Weder das auffällige Maximum des Ammoniumgehalts noch das kurz zuvor auftretende Minimum des Nitrats findet sich in der grauen Kurve wieder. Auch die den Grauwerten sonst ähnlich verlaufende orangefarbene Kurve der Leitfähigkeit (r = 0,14) passt in den bags 4006/4007 wenig mit der grauen Kurve zusammen.

Bag/Korrelation mit Grauwert	Mittlere Korngröße	Sphärische Apertur	Eigenwert
3356	-0,02	-0,16	0,15
3876	-0,31	-0,06	0,08
3906	-0,65	-0,15	0,12
4006	0,16	0,1	-0,10

### 4.4 Vergleich der Line-Scan-Images und Mikrostruktur

Bei der Korrelationsprüfung zwischen den Grauwerten und der Mikrostruktur galt es zu prüfen, ob kleinere mittlere Korngrenzen im Gegensatz zu einem gleichen Volumen mit größeren Körnern zu einer stärkeren Rückstreuung des Lichts im Line-Scanner führen, wodurch diese Horizonte weiß erschienen. Es wurde daher eine negative Korrelation vermutet. Da neben den Korngrenzen auch die Werte der sphärischen Apertur und des dritten Eigenwertes vorlagen, wurden die Berechnungen auch mit den erweiterten Parametern durchgeführt. Die Daten lagen von sieben unterschiedlichen bags aus zwei Datensätzen vor.

Die durchgeführten Kreuzkorrelationen lassen keine einheitlichen Verschiebungen der beiden Datensätze innerhalb des Fensters von  $\pm$  3 cm vermuten. Der Betrag, um welchen das Maximum jeweils verschoben sein könnte, schwankt zwischen den Parametern. Dabei sind auch die Wertebereiche unterschiedlich. Im Gegensatz zu den Kreuzkorrelationen der CFA-Daten fällt auf, dass in wenigen Fällen ein Maximum erkennbar wird, was auf eine Verschiebung der Datensätze oder fehlende Korrelation zurückzuführen ist. Die Messwerte schwanken so stark, dass kein kontinuierliches Ansteigen oder Abfallen um 0 ( $\pm$  3 cm) stattfindet. Dieses Bild lässt bereits vermuten, dass zwischen Grauwerten und Mikrostruktur kein Zusammenhang besteht. Die anschließend erstellten Scatterplots geben den gleichen Hinweis. Die Punktwolken sind

diffus und ohne klare Form. Dabei ist es unabhängig, ob die mittlere Korngröße, die sphärische Apertur oder der Eigenwert betrachtet werden.

	Mittlere Korngröße	Sphärische Apertur	Eigenwert
3356/3357	-0,023	-0,16	0,15
3876/3877	-0,30	-0,06	0,07
3906/3907	-0,65	-0,15	0,12
4006/4007	0,16	0,10	-0,1

Eine Berechnung des Zusammenhangs nach Spearman ergibt keine oder sehr schwache Korrelationen zwischen den Grauwerten mit den drei ausgewählten Parametern der Mikrostruktur, die sowohl negativ als auch positiv ausfallen. In keiner der durchgeführten Berechnungen ist r größer als 0,16.

Bagnummer: Bag 3876 , Top-Tiefe: 2131.25m , Bottom-Tiefe: 2131.8m



Bagnummer: Bag 3906, Top-Tiefe: 2147.75m, Bottom-Tiefe: 2148.3m



Abb. 26: Linienplots der Mittleren Grauwerte und mittleren Korngröße der bags 3876 (oben) und 3906 (unten)

Eine Ausnahme bilden die bags 3876 und 3906 (siehe Abb. 26). Bei ersterem zeigt sich mit r = -0,30 ein schwacher, negativer Zusammenhang zwischen den Grauwerten und der mittleren Korngröße, während der bei bag 3906 mit r = -0,65 als starke, negative Korrelation bezeichnet werden kann.

Das Liniendiagramm von bag 3906 zeigt diesen negativen Zusammenhang, indem ein Anstieg der einen Kurve mit einem gleichzeitigen Abfallen der anderen verbunden ist. Aufgrund der fehlenden Korrelationen soll auf die übrigen Ergebnisse nicht näher eingegangen werden.

## 5. Diskussion

### 5.1 Auswertung des Zusammenhangs zwischen Grauwertprofil und CFA-Analysen

Nach den durchgeführten Korrelationsanalysen zwischen Spurenstoffgehalten und der visuellen Stratigraphie lassen sich die folgenden Informationen ableiten.

Wie bereits vermutet, stellen helle Horizonte im Eisbohrkern spurenstoffreiche Horizonte dar, die das Licht des Line-Scanners streuen. Demnach ist die Korrelation zwischen dem Staubgehalt/ml und dem Grauwert mit einem Mittelwert von r = 0,59 mittel (an der Grenze zu stark). Bei den Eiskernstücken mit den höchsten mittleren Grauwerten (bags 3356/3357, bags 3876/3877) findet sich auch der größte Anteil an Staubgehalten/ml. Da die Leitfähigkeit in kristallinem Eis durch Verunreinigungen vermittelt wird, steht sie in engem Zusammenhang mit den Ionengehalten. Die Gesamtkorrelation liegt bei r = 0,52 und ist somit ebenfalls mittel.

Aus den Analysen der Staubgehalte soll nun näher hervorgehen, welcher der beinhalteten Spurenstoffe die ausschlaggebende Konzentration für den Grauwertverlauf bildet. Somit könnte der Grauwert, der unmittelbar und einfach im Feld abgeleitet werden kann, als mögliches Proxy für einen bestimmten Spurenstoff gelten und der CFA-Analyse vorgreifen oder diese womöglich ersparen. Da Calcium den größten Anteil des Staubes im Eis darstellt, war zu erwarten, dass die Korrelation besonders stark ist (RUTH 2003). Diese Vermutung wurde mit einem Korrelationskoeffizienten von r = 0.63 klar bestätigt. Wie in den bags 3906/3907 beobachtet, liegen Peaks in den Grauwerten häufig unterschiedliche Maxima der chemischen Parameter zugrunde. So deckt sich eines der Maxima in der Grauwerten in den Kernstücken 3906/3907 mit erhöhten Natrium-, Calcium- und Nitratgehalten, wobei der dominante Spurenstoff der drei nicht ermittelt werden kann. Das zweite Maximum liegt in einem Hochpunkt von Nitrat und Calcium. Auch in den bags 3876/3877 spielen in den hellen Horizonten der Natrium-, Calcium- und Nitratgehalt die entscheidende Rolle für den Grauwert. Insgesamt scheinen die Staubpartikel aus dem Calcium zu stammen, welches dann insgesamt bei einem Korrelationskoeffizienten von r = 0,63 liegt. Mit ähnlich hoher Korrelation reagiert jedoch auch der Natriumgehalt. Er zeigt mit einem r von 0,55 lediglich eine leicht geringere Korrelation. Somit stammen die eingetragenen Hauptbestandteile im Kern, die für die hellen Horizonte verantwortlich sind, mit Natrium aus dem Meersalz und mit Calcium aus terrestrischer Erosion und sind Indizien für Kaltzeiten (ROEDEL & WAGNER 2010).

Raue Klimabedingungen führen einerseits zu einem verstärkten Aufkommen von Winden, die Natrium aus Meersalz lösen und andererseits durch fehlende Vegetation zu erosionsgefährdeter Landoberfläche. Helle Horizonte präsentieren daher Kaltzeiten und sind häufig sichtbar im Eisbohrkern zu lokalisieren.

Es kann nicht festgestellt werden, dass jedes Maximum des Natrium- oder Calciumgehalts mit einem Maximum der Grauwerte einhergeht, jedoch sind die Korrelationen insgesamt zwischen den beiden Parametern mit der visuellen Stratigraphie hoch. Ob der weiße Horizont aus einem hohen Natrium- oder Calciumanteil rührt, kann lediglich mit der CFA geklärt werden. Die durchgeführte Statistik hält eine Begründung mit Calcium durch seinen höheren Korrelationskoeffizienten für wahrscheinlicher. Der Einfluss des Ammonium- und Nitratgehalts auf die Grauwerte ist mit einem Mittelwert der Korrelation von r = 0,29 bzw. 0,24 eher gering. In bags wie 3876/3877 deckt sich zwar ein Maximum im Grauwertbereich mit dem im Nitratgehalt, dennoch weist das Nitrat eine Vielzahl von Maxima auf, die sich nicht in den Grauwerten widerspiegeln. Die Ammoniumgehalte zeigen in den verschiedenen Kernstücken sehr unterschiedliche Kurvenverläufe. Während sie teilweise wie in den bags 3356/3357 konstant sind, können sie wie in den bags 3906/3907 stark schwanken. In allen untersuchten Kernstücken finden sich jedoch keine deckungsgleichen Kurvenverläufe mit den Grauwerten. Somit kann aus der visuellen Stratigraphie keine Information über die Ammoniumgehalte des Kerns abgeleitet werden.

### 5.2 Auswertung des Zusammenhangs zwischen Grauwertprofil und Mikrostruktur

Die These, dass kleine mittlere Korngrenzen zu einer Streuung des Lichts im Line-Scanner führen und somit Informationen über die Korngröße aus den Grauwerten ableitbar sind, konnte nicht klar bestätigt werden. Die Korrelationen in beiden Datensätzen sind stark schwankend und reichen von r = -0,65 bis r = 0,16. Insgesamt ergibt sich ein mittlerer Korrelationskoeffizient von r = -0,21, was als schwacher Zusammenhang bezeichnet werden kann. Zwar ist in bag 3906 die erwartete negative Korrelation aufgetreten, jedoch ist fraglich, wieso die anderen bags diesen mittleren Zusammenhang nicht zeigen. Der Staubgehalt von bag 3906 ist mit 10509 Partikeln/ml am größten. Jedoch ist in diesem bag auch die Korrelation von Grauwerten mit Calcium- und Natriumionen am größten. Allgemein existiert die Theorie, dass kleine Körner besonders in den Kaltzeiten auftreten, da die Kristalle durch fehlendes Antauen der obersten Schneeschichten nicht zu großen Körnern verschmelzen und das Wachstum der Körner durch erhöhten Spurenstoffeintrag gehemmt ist (PETIT et al. 1987, ALLEY et al. 1986).

Wie bereits erwähnt lagern sich Partikel des Mineralstaubs wie u.a. Calciumionen an Korngrenzen an und behindern somit die Migration. Die Wirkung des Natriums aus dem Meersalz könnte einen ähnlichen Einfluss auf das Kornwachstum haben, wobei dieses jedoch zu den löslichen Partikeln gezählt wird, die sowohl als Stellvertreter von Wassermolekülen ins bzw. in Lücken im Gitter eingebaut werden können. Vorherige Untersuchungen von KLEITZ (2013) ergaben keine auffällige Steigerung der mittleren Korngröße mit sinkendem Spurenstoffgehalt. Dennoch war die Korrelation zwischen der mittleren Korngröße und dem Calcium- sowie Natriumgehalt von den 4 untersuchten bags bei 3906 mit r = -0,7 bzw. r = -0,55 am größten.

Demnach wäre die Streuung des Lichts im Line-Scanner nicht lediglich die Folge calciumund/oder natriumreicher Horizonte, sondern gleichzeitig ein Indiz für kleine mittlere Korngrößen bei besonders hohen Spurenstoffkonzentrationen. Ob die Streuung des Lichts durch Calcium- oder Natriumionen oder den damit eng verbundenen kleineren mittleren Korngrößen stammt, lässt sich nicht zweifelsfrei abgrenzen. Dazu müsste geprüft werden, ob die Grauwerte nach einem Unpining-Effekt (jedoch gleichem Ionengehalt) ähnlich wären. Würden die Grauwerte durch die verringerte Streuung sinken, könnten die größeren mittleren Korngrößen als Ursache der hellen Schichten im Line-Scanner angesehen werden. Blieben die Grauwerte nach einem Unpining-Effekt gleich, so wären die Ionen der dominante Faktor der Rückstreuung des Lichts. Demnach wäre zu erwarten gewesen, dass staub-, calcium- oder natriumarme bags wie bspw. 4006 deutlich größere mittlere Korngrößen zeigen, was in den Untersuchungen nicht bestätigt werden konnte. Zwar besitzt bag 4006 mit 4,2 mm² die größte mittlere Korngröße, der Anstieg im Gegensatz zu einem spurenstoffreichen bag wie bspw. 3356 mit 3,56 mm<sup>2</sup> ist jedoch gering. Während die Staubgehalte der einzelnen bags große Unterschiede aufweisen (von 6788/ml–10509/ml), ist die Schwankung der mittleren Korngrößen vergleichsweise gering (von 2,77–4,2 mm<sup>2</sup>). Die vermutete Vergrößerung der Korngrößen mit sinkendem Staub-, Calciumoder Natriumgehalt konnte nicht gezeigt werden. Auch KLEITZ (2013) konnte keine signifikanten Korrelationen zwischen den mittleren Korngrößen und chemischen Parametern herausstellen. Wenn dieser jedoch besteht, könnte die Interpretation der Grauwerte sowohl Hinweise auf den Ionengehalt von Calcium und Natrium als auch die mittlere Korngröße geben. Bestünde kein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und dem Spurenstoffgehalten, wären die Korrelationen der Grauwerte in einem Vergleich dieser Arbeit mit der von KLEITZ (2013) mit den chemischen Parametern enger als die mit der Mikrostruktur. Aufgrund der vereinzelt auftretenden starken Korrelation in beiden Arbeiten sollten die Untersuchungen sowohl der Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Chemie als auch die zwischen visueller Stratigraphie, Chemie und Mikrostruktur im Eis weitergeführt werden.

So wäre es bspw. möglich, dass in den übrigen bags, die keine Zusammenhänge zwischen Mikrostruktur und Grauwerten zeigen, der Migrationsdruck für einen Unpining-Effekt unterschritten war, sodass trotz der vergleichsweise geringen Spurenstoffgehalte keine ungehinderte Migration erfolgen konnte. Somit würde die Geschwindigkeit der Wanderung der Korngrenzen vom Staubgehalt dominiert werden. Welche Faktoren die Auslösung des Unpining-Effekts auslösen, muss in weiterführenden Experimenten geklärt werden. Des Weiteren, ob die visuelle Stratigraphie Hinweise auf die Mikrostruktur liefert und in wieweit diese von den Ionengehalten im Eis beeinflusst wird. Dabei sollten der Spurenstoffgehalt, verschiedene Ionengehalte, die Korngröße, die Temperatur und der Druck systematisch variiert werden.

### 5.3 Fehlerbetrachtung

Nach den durchgeführten Analysen und den daraus hervorgegangenen Berechnungen müssen einige Aspekte als mögliche Unsicherheiten vermerkt werden. Um die Reliabilität der Ergebnisse für zukünftige Untersuchungen zu verbessern, sind sowohl bei der Kernverarbeitung als auch den Berechnungen Modifikationen anzustreben. Das nachfolgende Kapitel behandelt zunächst Probleme, die aus dem Probenmaterial, d.h. dem Eisborkern an sich resultieren. Anschließend sollen sowohl die Line-Scan-Methode als auch die CFA auf mögliche Fehlerquellen untersucht werden, um abschließend die Verarbeitung der gewonnen Daten zu prüfen.

### 5.3.1 Eisbohrkern

Die Zuteilung der Eisbohrkernteile für Untersuchungen folgt einem festgelegten Schnittmuster (siehe Abb. 27), welches auch im Falle der NEEM-Bohrung realisiert wurde. Verschiedene Analyseverfahren erfordern unterschiedliche Größen und Formen an Eismaterial. Grundsätzlich ist jedoch zu sagen, dass für jedes gesägte Kernstück lediglich eine Analyse durchgeführt werden kann, sodass die Proben für die chemischen und physikalischen Parameter zwar aus demselben bag, jedoch von unterschiedlichen Kernteilen stammen.



Abb. 27: Schnittplan für Eisbohrkerne (NEEM FIELD SEASON 2010)

Der Kerndurchmesser beträgt 10 cm, wovon aus dem Randbereich ein 1,5 cm breiter Streifen für die Analysen der Mikrostruktur abgetrennt wird. Wie bereits in der Methodik erwähnt, werden die Dünnschnitte zu einer Größe von 300 µm Dicke, 9 cm Länge und 7 cm Breite gesägt. Je nach Grad der Verunreinigung und Unebenheit muss die Dicke durch das Mikrotomieren angepasst werden. Das Probenstück der CFA-Analyse besitzt zwar 110 cm Länge, misst jedoch lediglich 3,5 cm in Breite und Dicke, sodass die Messwerte demzufolge einen kleineren Ausschnitt des Kerns repräsentieren. Aufgrund der Vermeidung von Kontamination wird zusätzlich nur das Schmelzwasser des inneren Rings analysiert, wodurch die Repräsentanz der Werte im Gegensatz zu denen der Mikrostruktur weiter schrumpft. Es konnte bisher noch kein Verfahren entwickelt werden, welches eine Verbindung der beiden Analysen und somit Anpassung der Datensätze ermöglicht. Im Eisbohrkern können daher keine durch Faltungen oder Verwerfungen entstandenen, kleinräumigen Variationen in nachfolgenden Methoden angemessen behandelt werden. Zwar liegen die Stücke nah beieinander, können in ihren Messergebnissen durch eisinterne Modifikationen jedoch stark voneinander abweichen. Der Grad der Abweichung kann nicht ermittelt werden.

Ein weiterer zu beachtender Aspekt betrifft die Auswahl der Grauwerte. Für den gleitenden Mittelwert der Grauwerte wird eine zur Eisachse Senkrechte in der Mitte des Line-Scan-Images ausgewählt, die dann in Grauwerten wiedergegeben wird. Sind die Schichten schräg oder unvollständig, kann es an je nach Lokalisierung der Senkrechten zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. In der vorliegenden Arbeit wurde in allen untersuchten Eisbohrkernen die Mittelachse gewählt. Um mögliche Auswirkungen der Lokalisierung der Achse an anderen Stellen des Kerns zu prüfen, wurden im Kernstück 3356/3357 sowohl im linken als auch im rechten Teil zufällig ausgewählte zusätzliche Achsen bestimmt, deren Grauwerte im Running-Mean ausgegeben wurden.



Abb. 28: Liniendiagramm der Grauwerte der bags 3356/3357 (blau = linke Senkrechte, orange = rechte Senkrechte)

Eine Grafik (Abb. 28) der beiden Datensätze zeigt eine große Übereinstimmung der Werte zwischen linker (blaue Kurve) und rechter Senkrechten (orangefarbene Kurve) mit einer Korrelation nach Pearson von r = 0.8. Es ist daher anzunehmen, dass die Schichten zumindest vollständig den Kern durchziehen. Eine schräge Schichtung hätte in den durchgeführten Kreuzkorrelationen zu regelmäßigen, kleinräumigen Abweichungen von 0 geführt. Die Wahl der Mittelachse eines jeden Kerns repräsentiert somit bestmöglich die eisinterne Schichtung.

### 5.3.2 Mikrostruktur

Die Untersuchung der Mikrostruktur kann aufgrund ihres großen Aufwands bei der Durchführung nur bei einer begrenzten Probenzahl realisiert werden. Daher umfassen die Datensätze der Mikrostruktur lediglich einzelne bags anstatt wie beim Line-Scan mehrere. Somit ergibt sich ein kleinerer Datensatz, der für die Berechnungen genutzt werden kann, was einerseits deren Repräsentanz und andererseits deren Zuverlässigkeit in Frage stellt.

Für den Fabric-Analyzer mussten die bags in jeweils 6 Dünnschnitte geteilt werden, die dann aufgenommen wurden. Beim Sägen dieser Proben kommt es jedoch zu Schnittverlusten von einigen Millimetern, die je nach Kernbeschaffenheit unterschiedlich stark ausfallen und beim Zusammenfügen zu Lücken in den Datensätzen führen. Diese wurden, da R-Statistics freie Zellen nicht verarbeiten kann, durch NaNs (Not a Number) ersetzt. Beim Aneinanderreihen der Dünnschnitte waren jedoch verschiedene Positionen der NaNs möglich, da nicht exakt festgestellt werden kann, in welchem Ausmaß verschnitten wurde. Somit wurden die Lücken gleichmäßig auf die jeweiligen Enden der Dünnschnitte verteilt. Es ist jedoch von der Form und Gestalt des Bruchs oder Eisstückendes abhängig, welcher Verschnitt auftritt. Zusätzlich kann es zu Ungenauigkeiten der Running-Mean-Methode kommen.

### 5.3.3 Continuous-Flow-Analysis

Die Auflösung der CFA-Daten liegt bei 1 mm. Da diese jedoch über die Schmelzgeschwindigkeit bestimmt wird, sind Ungenauigkeiten möglich. In den vorliegenden Datensätzen schwankt die Schmelzgeschwindigkeit zwischen 1,71 und 5,37 cm/min. Realistisch betrachtet wird eine größere Genauigkeit vorgetäuscht als anhand der Methode möglich ist. Es kann während des Schmelzens in der Apparatur bspw. in Schläuchen zur Durchmischung von Schmelzflüssigkeit verschiedener Tiefe kommen, welche die Auflösung von 1 mm herabsetzt. Dieses Problem beeinflusst die Tiefenzuordnung der Werte, die daher leicht abweichen kann.

Um relative in absolute Werte zu übertragen, muss exakt protokolliert werden, wie groß der Kernverlust beim Zuschneiden an Enden oder Brüchen jedes Kerns beträgt. Nachlässigkeiten führen zu einer sofortigen Verschiebung des Datensatzes. Schräge Brüche führen dabei zu größerem Abtrag und somit größeren Lücken in den Datensätzen.

Gelangt Luft in die Schläuche, durch poröse Schläuche oder die ungenaue Passform zwischen Kern und Schiene, wirkt sich das verfälschend auf die Messwerte aus. Es entstehen Lücken in den Datensätzen. Eine ständige Wartung der Schläuche und ein exaktes Einpassen des Kerns in die Schiene sind daher unabdingbar.

### 5.3.4 Zusammensetzung der Datensätze

Für eine Verarbeitung der Datensätze muss die Tiefenzurordnung als unabhängige Variable übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, können Korrelationsberechnungen selbst existierende Zusammenhänge nicht herausstellen. Mit Auflösungen von mindestens 1 mm haben Brüche, Kernenden und Ungenauigkeiten große Auswirkungen, wie bspw. in bag 3877 deutlich wird. Ein Kernbruch wird bei den Grauwerten bei 2132,1 m sichtbar, während er in den CFA-Daten bei 2132,2 m auftritt. Die Verschiebung beträgt an dieser Stelle 10 cm. Die Ursache – sowohl aus welcher der beiden Methoden der Fehler stammt als auch der Grund für den Betrag der Verschiebung – ist nicht näher definierbar. Die Dimension des Fehlers übersteigt die Auflösung der CFA- und geglätteten Line-Scan-Werte.

## 6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, mögliche Korrelationen der visuellen Stratigraphie mit chemischen Parametern oder Spurenstoffen aufzudecken. Hierzu wurden aus zehn bags des NEEM-Eisbohrkerns (Grönland) die vorliegenden Datensätze der drei Analyseverfahren Line-Scan, der Continuous-Flow-Analysis und dem Fabric-Analyzer ausgewertet. Dabei wurden im Line-Scan erzeugte Grauwertprofile mit Ergebnissen der chemischen und mikrostrukturellen Analysen verglichen.

Wie bereits erwartet, stellen helle Schichten im Line-Scan-Image spurenstoffreiche Horizonte dar und weisen mit den Staubgehalten/ml aus der CFA eine starke Korrelation auf. Der Vergleich mit anderen Parametern der CFA ermöglicht jedoch eine differenziertere Auswertung der Grauwertprofile, indem die beiden für die Streuung des Lichts dominant verantwortlichen chemischen Stoffe Calcium und Natrium zu sein scheinen. Ihre Kurvenverläufe decken sich abschnittsweise mit denen der Grauwerte, während die Stärke des Zusammenhangs schwankt. Die Ursache dieser Variationen konnte nicht erörtert werden. Es ist möglich, dass nur ein spezielles Verhältnis der Spurenstoffe untereinander die Rückstreuung des Lichts im Line-Scanner bestimmt. Auch wären Überlagerungseffekte verschiedener Parameter sowohl chemisch als auch mikrostrukturell möglich, die zu Schwankungen der Korrelation führen. Eine umfassende multivariate Statistik könnte den Zusammenhang mehrerer Variablen aufdecken und quantifizieren. Zwischen den Grauwerten und Calcium konnte ein engerer Zusammenhang berechnet werden als mit Natrium. Ammonium und Nitrat können lediglich schwache Zusammenhänge mit den Grauwerten aufweisen.

Die Korrelationen der Mikrostruktur mit visueller Stratigraphie verliefen weniger eindeutig. Der erwartete negative Zusammenhang der Grauwerte mit der mittleren Korngröße zeigt sich zwar in vier der fünf untersuchten bags, fällt jedoch unterschiedlich stark aus. Zusammenhänge zwischen Grauwerten und der sphärischen Apertur sowie des Eigenwerts konnten nicht aufgedeckt werden. Dennoch liefern die Ergebnisse auch im Zusammenhang mit vorherigen Arbeiten (vgl. KLEITZ 2013, ALLEY et al. 1986) Hinweise auf einen negativen Zusammenhang zwischen mittleren Korngrößen und Grauwerten mit gleichzeitigem Einfluss der Spurenstoffgehalte auf die Mikrostruktur. Demnach führen hohe Ionengehalte an Calcium oder Natrium zu kleineren mittleren Korngrößen, die durch ihre Vielzahl an Korngrenzen zu einer Streuung des Lichts im Line-Scanner beitragen können. Jedoch sind die Korrelationen zwischen chemischen Parametern und den Grauwerten höher als die der Grauwerte mit der Mikrostruktur. Dabei bleiben die Ergebnisse durch die ebenfalls vorgestellten möglichen Fehler ausbaufähig. In wie weit die physikalischen mit den chemischen Eigenschaften des polaren Eises zusammenhängen, muss in weiteren Analyseverfahren noch untersucht werden. Hierbei sollte einerseits die Stichprobenzahl für eine bessere Repräsentanz erhöht werden und andererseits das Verfahren modifiziert werden. Dazu wären Verfahren geeignet, die für beide Analysen gleiche Probenstücke benutzten, um deren Vergleichbarkeit zu garantieren.

Weitergehende Untersuchungen können dann den Einfluss der Spurenstoffe auf Deformationen im Eis und dessen Mikrostruktur umfassend analysieren, um die Komplexität der Eisentwicklung aufzuschlüsseln. Diese Erkenntnisse tragen zu einer verbesserten Interpretation der visuellen Stratigraphie bei und helfen, die wertvollen im Eis gespeicherten Informationen zu entschlüsseln. Nur eine genaue Kenntnis der eisinternen Dynamik mittels mechanischer und chemischer Eigenschaften macht eine Rekonstruktion der Paläoumwelten möglich. Dabei sind sowohl die Voraussage des bevorstehenden Klimawandels als auch die Empfehlung möglicher Interventionen von besonderem Interesse.

# 7. Literaturverzeichnis

Alley, R.B. et al. (1986): *Grain growth in polar ice: I. Theory.* – In: *Journal of Glaciology* 32: 415-425.

Alley, R.B. (1987): Transformations in polar firn. PhD Thesis, Univ. of Wiscosin, Madison.

Alley, R.B. (1992): *Flow-law hypothesis for ice-sheet modeling.* – In: *Journal of Glaciology* 38: 245–256.

Arnaud, L. et al. (2000): *Physical modelling oft he densification of snow/firn and ice in the upper part of Polar ice sheets.* – In: Hondoh, T. (ed.): *Physics of Ice Records:* 263–268, Hok-kaido University Press.

Barrie L. A. (1985): Atmospheric particles: Their physical and chemical characteristics and deposition processes relevant to the chemical composition of glaciers. – In: Annals of Glaciology, 7: 100–108.

Blackford, J.R. (2007): *Sintering and Microstructure of ice: a review.* – In: *Journal of Physics D:* Applied Physics 40: 355–385.

Blunier, T.; Schwander, J. (2000): *Gas enclosure in ice: age difference and fractionation.* – In: Hondoh, T. (ed.): *Physics of Ice Core Records:* 307–326, Hokkaido University Press.

Binder, T. et al. (2013): *Extraction and parameterization of grain boundary networks, using a deidicated method of automatic image analysis.* – In: *Journal of Microscopy* 250: 130–141.

Bory A. et al. (2003): *Two distinct seasonal Asian source regions for mineral dust deposited in Greenland (NorthGRIP).* – In: *Geophysical research letters* 30: 1167.

Brosius, F. (1998): SPSS 8: Professionelle Statistik unter Windows. Mitp-Verlag, Bonn.

Curran M. et al. (2003): *Ice core evidence for Antarctic sea ice decline since the 1950s.* – In: *Science* 302: 12203–1206.

Cuffey, K.M. & Patterson, W.S.B. (2010): *The Physics of Glaciers*. 4. Auflage, Oxford: Elsevier.

Dahl-Jensen, D. (2013): *Eemian interglacial reconstruction from a Greenland folded ice core.* – In: *Nature* 493: 489–494.

Davidson C. I. et al. (1996): *The deposition of particles and gases to ice sheets.* – In: Bales R. C. (ed.): *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, 43, Springer-Verlag Berlin: 275–306.

Duval, P. et al. (1983): *Rate-controlling processes in the creep of polycrystalline ice.* – In: *J. Phys. Chem.* 87: 4066–4074.

Eichler, J. (2013): *C-Axis Analysis of the NEEM Ice Core. An Approach based on digital image processing.* Diplomarbeit, TU-Berlin, Berlin.

Fellin, W. (2013): *Einführung in Eis-, Schnee- und Lawinenmechanik*. Springer-Verlag, Innsbruck.

Fischer, H.; Wagenbach, D. (1996): Large-scale spatial trends in recent firn chemistry along an east-west transect through Greenland. – In: Atmospheric Environment 30.

Fischer, H. (1997): Räumliche Variabilität in Eiskernzeitreihen Nordostgrönlands – Rekonstruktion klimatischer und luftchemischer Langzeittrends seit 1500 A.D. Dissertation, Heidelberg.

Fischer, H. et al. (1998): Sulfate and nitrate firn concentrations on the Greenland ice sheet, Large-scale geographical deposition changes. – In: Journal of Geophysical research 103: 21927–21934.

Fischer, H. (2001): *Imprint of large-scale atmospheric transport patterns on sea-salt records in northern Greenland ice cores.* – In: *Journal of Geophysical Research* 106: 1–8.

Fischer, H. et al. (2007): *Glacial/Interglacial changes in mineral dust and sea-salt records in polar ice cores: sources, transport and deposition.* – In: *Reviews of Geophysic* 45: 1002.

Hobbs, P.V. (1974): Ice Physics. Claredon Press, Oxford.

Holton J. et al. (2003): Encyclopedia of atmospheric science. Band 2. Academic Press.

Hooke, R. (1998): Principles of Glacier Mechanics. Upper Saddle River/New Jersey.

Hörhold, M. et al. (2012): On the impact of impurities on the densification of polar firn. – In: *Earth and Planetary Science Letters* 325-326: 93-99.

Kaufmann, P. (2008): An Improved Continuous Flow Analysis System for High-Resolution Field Measurements on Ice Cores. – In: Environmental, Science and Technology 41 (21): 8044–8050.

Kipfstuhl, J. (2010): *Visual stratigraphy of the NEEM ice core with a linescanner*. Alfred Wegener Institute, Helmholtz Center for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Unpublished dataset.

Kleitz, I. (2013): Physikalische Eigenschaften und Spurenstoffe im grönländischen Eis. Korrelationsberechnungen zwischen Korngröße bzw. Eigenwert und Spurenstoffkonzentrationen an ausgewählten Stücken des NEEM-Eiskerns. Bachelorarbeit, Uni Greifswald.

Kuckardt, U. et al. (2013): *Statistik. Eine verständliche Einführung.* 2. Auflage, Springer Verlag, Wiesbaden.

Kuramoto, T. et al. (2011): Seasonal variations of snow chemistry at NEEM, Greenland – In: Annals of Glaciology 52: 193–200.

Leitner, M. (2007): *Kinteische Monte-Carlo-Simulation mit variabler Barrierehöhe an L1*<sub>2</sub>geordnetem Ni<sub>3</sub>Al. Diplomarbeit. Wien.

Monahan E. et al. (1986): A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption. – In: Oceanic whitecaps and their role in air-sea exchange process: 167–174.

Patterson, W.S.B. (1994): The Physics of Glaciers. 3. Ausgabe, Elsevier.

Peternell, M. et al. (2009): A new approach to crystallographic orientation for apatite fission track analysis: Effect of crystal morphology and implications by automation. – In: Chemical Geology 265: 529–533.

Petit, J. R. et al. (1987): *Long-term climatic changes indicated by crystal growth in polar ice.* – In: *Nature* 326: 62–64.

Rasmussen, S.O. et al. (2013): A first chronology for the North Greenland Eemian Ice Drilling. – In: Climate of the Past 9: 2713–2730.

Roedel, W.; Wagner, T. (2011): *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. 4. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg.

Ruth, U. (2002): Concentration and size distribution of microparticles in the NGRIP ice core (Central Greenland) during the last glacial period. – In: Bericht Polarforschung: 428.

Ruth, U. et al. (2003): Continous record of microparticle concentration and size distribution in the central Greenland NGRIP ice core during the last glacial period. – In: Journal of geophysical research 108 D3: 1–11.

Ruth, U. et al. (2008): *Proxies and Measurement Techniques for Mineral Dust in Antarctic Ice Cores.* – In: *Environment, Science and Technology* 42.

Schönwiese, C.-D. (2006): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. 4. Auflage, Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Schulson, E.; Duval, P. (2009): *Creep and Fracture of Ice*. Cambridge University Press, Cambridge.

Steffensen, J. P. (1997): *The size distribution of microparticles from selected segments oft he Greenland Ice Core representing different climatic periods.* – In: *Journal of geophysical research* 102, C12, 26, 755–26,763.

Svenson, A. et al. (2005): Visual stratigraphy of the North Greenland Ice Core Project (NorthGRIP) ice core during the last glacial period. – In: Journal of Geophysical Research 110.

THORSTEINSSON, T. (1996): *Textures and Fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation.* – In: *Berichte der Polarforschung:* 205, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung Bremerhaven.

Vinther, B.M. et al. (2006): A synchronized dating of three Greenland ice cores througjout the Holocene. – In: Journal of Geophysical Research 111., D12102.

Wallbrecher, E. (1986): *Tektonische und Gefügeanalytische Arbeitsweisen*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.

Weißenbach, S. (2012): Saisonaler Eintrag von Spurenstoffen in das grönländische Eis und deren Auswirkungen auf die Verdichtung von Firn: Fallstudie an einem ausgewählten Firnkernstück aus Nordgrönland. Masterarbeit, Freiberg.

Weikusat, I.; Kipfstuhl, J. (2010): *Crystal c-axes (fabric) of ice core samples collected from the NEEM ice core*. Alfred Wegener Institute, Helmholtz Center for Polar and Marine Research, Bremerhaven, Unpublished dataset.

Wilson, C.J. et al. (2007): *The analysis of quartz c-axis fabrics using a modified optical microscope.* – In: *Journal of Microscopy* 227: 30–41.

Internetquellen

Bourke, P. (1996): *Cross Correlation AutoCorrelation - 2D Pattern Identification*. http://paul-bourke.net/miscellaneous/correlate/, 20.06.2014.

Bürgin, W. (2005): *Kapitel 21. Korrelationen. Handbücher SPSS. Universität Bern.* http://www.molar.unibe.ch/help/statistics/SPSS/21\_Korrelationen.pdf, 18.07.2014.

Pelzer, Dominik (a.D:): *Aerosole- Bedeutung, Eigenschaften, Messung. Heidelberg.* www.iup.uni-heidelberg.de/institut/studium/lehre/.../Aerosolanalytik.pdf, 02.07.2014.

Schregle, R. (2010): *Klimageschichte. Ausbildungsseminar Wetter und Kima im Wintersemester 09/10. Universität Regensburg.* www.physik.uni-regensburg.de/...files/.../Klimageschichte.Schregle.pdf, 13.07.2014.

University of Kopenhagen: *The NEEM ice coring project.* http://neem.dk/about\_neem/, 20.05.2014.

Valero, F. (2010): Eiskerne aus den polaren Gebieten. http://www.eiskerne.de/, 24.07.2014.
# 8. Anhang8.1 Glättung der Grauwerte

Bags 3356/3357























geglättete Grauwerte (30)













## 8.2 Kreuzkorrelationen







Bag 3906/3907: Mittelwert, Calcium



Bag 3906/3907: Mittelwert, Staubpartikel







Bag 3906/3907: Mittelwert, Nitrat





Bag 4006: Mittelwerte der Grauwerte, Leitfähigkeit







Bag 4006: Mittelwerte der Grauwerte, Natrium







#### 8.2.2 Grauwerte und Mikrostruktur

Bag 3356: Mittelwerte der Grauwerte, Mittlere Korngröße (mm²)









5

10

15



Bag 3876: Mittelwerte der Grauwerte, Mittlere Korngröße (mm²)







Bag 3906: Mittelwerte der Grauwerte, sphärische Apertur









Bag 4006: Mittelwerte der Grauwerte, Mittlere Korngröße (mm²)



 $\mathsf{Korrelationskoeffizient}$ 

Verschiebung (mm)

Bag 4006: Mittelwerte der Grauwerte, sphärische Apertur





## 8.3 Scatterplots8.3.1 Grauwerte und CFA-Daten













Bag 3906/3907



Bag 3906/3907









Bag 4004/4005





Bag 4006/4007



Bag 4006/4007











Bag 3356



Bag 3876









Bag 3906

Bag 3906



Bag 4006



89



8.4 Liniendiagramme der Mikrostruktur







Bagnummer: Bag 3876, Top-Tiefe: 2131.25m, Bottom-Tiefe: 2131.8m

Bagnummer: Bag 3906 , Top-Tiefe: 2147.75m , Bottom-Tiefe: 2148.3m





Bagnummer: Bag 4006 , Top-Tiefe: 2202.75m , Bottom-Tiefe: 2203.3m

#### 8.5 R-Skripte

#### 8.5.1 Skript der Glättung

#### <u>Glättung</u>

#Daten einladen data<-matrix(scan("/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3356-3357\_linescan/final/NEEM\_3356-3357\_pass21\_1200\_109,5.tif.txt",0),ncol=2,byrow=TRUE) #Vektor mit Pixelanzahl bilden, an Matrix hÄngen length(data) Tiefenvektor < -(length(data)/2):1cbind(data,Tiefenvektor) #Länge der Probe in cm messen & Verhältnis mit Pixel bilden=absolute Tiefe, an Matrix binden Längenfaktor<-109.5 absTief=Längenfaktor/(length(data)/2)\*Tiefenvektor #data2\_tab aus Mean,SA,absTief norm = (data[,1]/max(data))data2<-cbind(norm,absTief) #für Diagramm, Achsen definieren, als PDF speichern, ausführen, plotten beginnt x<-absTief v<-norm #Filter braucht Tabelle in der x=Tiefe,y=MEAN--> daher data3 kreieren data3<-cbind(data2[,2],data2[,1]) #Filter einbauen in 2-spaltige data3, 20 zusammengefasst, plotten, data4<-filter(data3,rep(1/30,30),method="convolution",sides=2) data5<-filter(data3,rep(1/10,10),method="convolution",sides=2) #plotten der vier Diagramme & in PDF schreiben x11() pdf(file="/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3356-3357\_linescan/final/3356-3357\_pass21\_1200\_norm\_30\_10.pdf")

## 8.5.2 Skript der Analysen der Grauwerte und CFA-Daten

## **Scatterplots**

```
bag3356<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM_Linescan/NEEM_3356-
3357_linescan/final/3356_abs.Tief.csv",sep="", header=TRUE, dec=".")
bag3356m<-as.matrix(bag3356)
x<-bag3356m[,6]
y<-bag3356m[,3]
cfa<-
read.delim("/home/sophie/Desktop/CFA/3356_rel.tief2.txt",sep=",",header=TRUE,dec=".")
xout<-cfa[,3]
tab<-approx(x,y,xout,method="linear",ties="ordered")
tab
grauw<-tab$y
setwd("/home/sophie/Desktop/")
bag3356<-read.delim("CFA/3356_rel.tief2.txt", sep=",", header=TRUE, dec=".")
bag3356m<-as.matrix(bag3356)</pre>
```

Conductivity<-bag3356m[,9] Natrium<-bag3356m[,10] Calcium<-bag3356m[,11] Dust<-bag3356m[,12] NH4<-bag3356m[,13] NO3<-bag3356m[,14] x11() pdf(file="/home/sophie/Desktop/scatter\_3356\_abs.Tief\_tiefe\_grauw\_x.pdf") plot(grauw,Conductivity, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Leitfähigkeit (µS/cm)", main="Bag 3356/3357") plot(grauw,Natrium, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Natrium", main="Bag 3356/3357") plot(grauw,Calcium, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Calcium", main="Bag 3356/3357") plot(grauw,NH4, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Ammonium", main="Bag 3356/3357") plot(grauw,NO3, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Nitrat", main="Bag 3356/3357") plot(grauw,Dust, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Staubpartikel", main="Bag 3356/3357") mtext(substitute(paste("Bagnummer: ",k,", Top-Tiefe: ",l, "m, Bottom-Tiefe: ",m,"m"), list(k= Nummer, l= top, m= bottom)), side=3,line=6, cex=0.9, outer=TRUE) dev.off()

Linien-Plots

bag3356<-

read.delim("C:\\Users\\Sophie\\Desktop\\3356\_abs.Tief.csv",sep=";",header=TRUE,dec=",")
bag3356m<-as.matrix(bag3356)
x<-bag3356m[,6]#Tiefe
y<-bag3356m[,3]#Grauwerte
cfa\_out<read.delim("C:\\USERS\\Sophie\\Desktop\\sticks\\usb\_awi\\CFA\\original\_einlesen\\3356\_rm
\_cfa\_E.txt",sep="\t",header=TRUE,dec=".")
xout<-cfa\_out[,11]#angepasste Tiefe
tab<-approx(x,y,xout,method="linear",ties="ordered")
tab
grauw<-tab\$y</pre>

cfa<-

read.delim("C:\\USERS\\Sophie\\Desktop\\sticks\\usb\_awi\\CFA\\original\_einlesen\\3356\_rm \_cfa\_E.txt",sep="\t",header=TRUE,dec=".") cfam<-as.matrix(cfa) Conductivity<-cfam[,12] Natrium<-cfam[,13] Calcium<-cfam[,14] Dust<-cfam[,15] NH4<-cfam[,16] NO3<-cfam[,17] Nummer <- "Bag 3356" bag<-3356 top<-1845.25 bottom<-1845.80 x11() pdf(file="C:\\USERS\\Sophie\\Desktop\\3356\_abs.tief\_tiefe\_grauw\_x\_to.pdf") par(mfrow=c(5,1), las=1, oma=c(9,2,9,2), mgp=c(4,1,0))#Plotten Grauwert, Dust par(mar=c(1, 5, 0, 4))plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwert", xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6) par(new=TRUE) plot(xout,Dust, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab = "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8)) axis(side=4, cex.axis=0.6) mtext("Staubpartikel", side=4, line=3, cex=0.7, las=0) legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Staubpartikel/ml"), col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6) #Plotten Grauwert, Na par(mar=c(1, 5, 0, 4))plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwert", xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6) par(new=TRUE) plot(xout,Natrium, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab = "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8)) axis(side=4, cex.axis=0.6) mtext("Natrium", side=4, line=3, cex=0.7, las=0) legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Natrium"), col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6) #Plotten Grauwert, Ca par(mar=c(1, 5, 0, 4))plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwert", xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6) par(new=TRUE) plot(xout,Calcium, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab = "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8)) axis(side=4, cex.axis=0.6) mtext("Calcium", side=4, line=3, cex=0.7, las=0) legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Calcium"), col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6) **#Plotten Grauwert, NH4** par(mar=c(1, 5, 0, 4))plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwert", xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6) par(new=TRUE) plot(xout,NH4, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab = "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8)) axis(side=4, cex.axis=0.6) mtext("Ammonium", side=4, line=3, cex=0.7, las=0)

legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Ammonium"), col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6) **#Plotten Grauwert, NO3** par(mar=c(1, 5, 0, 4))plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwert", xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6) axis(side=1, cex.axis=0.9) mtext("Absolute Tiefe (m)", side=1, line=3, cex=0.7, las=0) par(new=TRUE) plot(xout,NO3, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab = "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8)) axis(side=4, cex.axis=0.6) mtext("Nitrat", side=4, line=3, cex=0.7, las=0) legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Nitrat"), col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6) mtext(substitute(paste("Bagnummer: ",k,", Top-Tiefe: ",l, "m, Bottom-Tiefe: ",m,"m"), list(k= Nummer, l= top, m= bottom)), side=3,line=6, cex=0.9, outer=TRUE) #Plotten Grauwert, Leitfähigkeit par(mar = c(1, 5, 0, 4))plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwert", xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6) axis(side=1, cex.axis=0.9) par(new=TRUE) plot(xout,Conductivity, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab = "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8)) axis(side=4, cex.axis=0.6) mtext("Leitfähigkeit", side=4, line=3, cex=0.7, las=0) legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Leitfähigkeit"), col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6) mtext("Absolute Tiefe (m)", side=1, line=3, cex=0.7, las=0) mtext(substitute(paste("Bagnummer: ",k,", Top-Tiefe: ",l, "m, Bottom-Tiefe: ",m,"m"), list(k= Nummer, l= top, m= bottom)), side=3,line=6, cex=0.9, outer=TRUE) dev.off()

#### Korrelation Pearson

bag3356<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3356-3357\_linescan/final/3356\_abs.Tief.csv",sep="", header=TRUE, dec=".") bag3356m<-as.matrix(bag3356) x<-bag3356m[,6] y<-bag3356m[,3] cfa<read.delim("/home/sophie/Desktop/CFA/3356\_rel.tief2.txt",sep=",",header=TRUE,dec=".") xout<-cfa[,3] tab<-approx(x,y,xout,method="linear",ties="ordered") tab grauw<-tab\$y setwd("/home/sophie/Desktop/") bag3356<-read.delim("CFA/3356\_rel.tief2.txt", sep=",", header=TRUE, dec=".") bag3356m<-as.matrix(bag3356)</pre> Conductivity<-bag3356m[,9] Natrium<-bag3356m[,10] Calcium<-bag3356m[,11] Dust<-bag3356m[,12] NH4<-bag3356m[,13] NO3<-bag3356m[,14] Nummer <- "Bag 3356/3357" bag<-3356/3357 top<-1845.25 bottom<-1846.349 #korrelation Pearson grauwD<-round(cor(grauw,Dust, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6) grauwCon<-round(cor(grauw,Conductivity, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6) grauwNa<-round(cor(grauw, Natrium, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6) grauwCa<-round(cor(grauw, Calcium, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6) grauwNH4<-round(cor(grauw, NH4, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6) grauwNO3<-round(cor(grauw, NO3, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6) grauwPD<-cor.test(grauw,Dust, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPCon<-cor.test(grauw,Conductivity, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPNa<-cor.test(grauw, Natrium, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPCa<-cor.test(grauw, Calcium, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPNH4<-cor.test(grauw, NH4, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPNO3<-cor.test(grauw, NO3, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE) # p-value rausfiltern grauwDP<-grauwPD\$p.value grauwConP<-grauwPCon\$p.value grauwNaP<-grauwPNa\$p.value grauwCaP<-grauwPCa\$p.value grauwNH4P<-grauwPNH4\$p.value grauwNO3P<-grauwPNO3\$p.value D3356<-c(grauwD, grauwDP) CO3356<-c(grauwCon, grauwConP) Na3356<-c(grauwNa, grauwNaP) Ca3356<-c(grauwCa, grauwCaP) NH43356<-c(grauwNH4, grauwNH4P) NO33356<-c(grauwNO3, grauwNO3P) Kor3356P<-cbind(D3356, CO3356, Na3356, Ca3356, NH43356, NO33356) write.table(Kor3356P, file = "Kor3356P\_abs.Tief\_pearson.txt", sep = "\t")

#### Korrelation nach Spearman

bag3356<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3356-3357\_linescan/final/3356\_abs.Tief.csv",sep="", header=TRUE, dec=".") bag3356m<-as.matrix(bag3356) x<-bag3356m[,6] y<-bag3356m[,3] cfa<read.delim("/home/sophie/Desktop/CFA/3356\_rel.tief2.txt",sep=",",header=TRUE,dec=".") xout < -cfa[,3]tab<-approx(x,y,xout,method="linear",ties="ordered") tab grauw<-tab\$y setwd("/home/sophie/Desktop/") bag3356<-read.delim("CFA/3356\_rel.tief2.txt", sep=",", header=TRUE, dec=".") bag3356m<-as.matrix(bag3356) Conductivity<-bag3356m[,9] Natrium<-bag3356m[,10] Calcium<-bag3356m[,11] Dust<-bag3356m[,12] NH4<-bag3356m[,13] NO3<-bag3356m[,14] Nummer <- "Bag 3356/3357" bag<-3356/3357 top<-1845.25 bottom<-1846.349 #korrelation Sperman grauwD<-round(cor(grauw,Dust, method=c("spearman"), use="complete.obs"), digits=6) grauwCon<-round(cor(grauw,Conductivity, method=c("spearman"), use="complete.obs"), digits=6) grauwNa<-round(cor(grauw, Natrium, method=c("spearman"), use="complete.obs"), digits=6) grauwCa<-round(cor(grauw, Calcium, method=c("spearman"), use="complete.obs"), digits=6) grauwNH4<-round(cor(grauw, NH4, method=c("spearman"), use="complete.obs"), digits=6) grauwNO3<-round(cor(grauw, NO3, method=c("spearman"), use="complete.obs"), digits=6) grauwPD<-cor.test(grauw,Dust, method=c("spearman"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPCon<-cor.test(grauw,Conductivity, method=c("spearman"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPNa<-cor.test(grauw, Natrium, method=c("spearman"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPCa<-cor.test(grauw, Calcium, method=c("spearman"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPNH4<-cor.test(grauw, NH4, method=c("spearman"), use="complete.obs", exact=FALSE) grauwPNO3<-cor.test(grauw, NO3, method=c("spearman"), use="complete.obs", exact=FALSE) # p-value rausfiltern grauwDP<-grauwPD\$p.value grauwConP<-grauwPCon\$p.value grauwNaP<-grauwPNa\$p.value grauwCaP<-grauwPCa\$p.value grauwNH4P<-grauwPNH4\$p.value grauwNO3P<-grauwPNO3\$p.value D3356<-c(grauwD, grauwDP) CO3356<-c(grauwCon, grauwConP) Na3356<-c(grauwNa, grauwNaP)

Ca3356<-c(grauwCa, grauwCaP) NH43356<-c(grauwNH4, grauwNH4P) NO33356<-c(grauwNO3, grauwNO3P) Kor3356P<-cbind(D3356, CO3356, Na3356, Ca3356, NH43356, NO33356) write.table(Kor3356P, file = "Kor3356P\_abs.Tief\_spearman.txt", sep = "\t")

8.5.3 Skripte der Analysen der Grauwerte und Mikrostruktur

Scatter-Plots

bag3356<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3356-3357\_linescan/final/3356\_abs.Tief.csv",sep=",", header=TRUE, dec=".") bag3356m<-as.matrix(bag3356) x<-bag3356m[,6] y<-bag3356m[,3] mikro<-read.delim("/home/sophie/Desktop/Tobi\_3356.csv",sep="",header=TRUE,dec=".") xout<-mikro[,1] mikro\_m<-as.matrix(mikro) tab<-approx(x,y,xout,method="linear",ties="ordered") tab grauw<-tab\$y rel.tiefe<-tab\$x MeanGrainSize<-mikro\_m[,2] **#Scatter** pdf("/home/sophie/Desktop/bag3356\_Tobi\_scatterMikro1.pdf") plot(grauw, MeanGrainSize, type="p", col="blue", xlab="Mittelwerte der Grauwerte", ylab="Mittlere Korngröße (mm<sup>2</sup>)", main="Bag 3356") dev.off() # kreuzkorrelation (plot)als pdf pdf("/home/sophie/Desktop/ccf3356\_Tobi\_Mikrostruktur.pdf") grauwMGSkreuz<-ccf(grauw,MeanGrainSize,type=c("correlation"), na.action=na.pass, plot=T,xlab="Verschiebung (mm)", ylab="Korrelationskoeffizient", main="Bag 3356: Mittelwerte der Grauwerte, Mittlere Korngröße (mm<sup>2</sup>)") dev.off()

Linienplots

bag3356<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3356-3357\_linescan/final/3356\_abs.Tief.csv",sep=",", header=TRUE, dec=".") bag3356m<-as.matrix(bag3356) x<-bag3356m[,6] y<-bag3356m[,3] mikro<read.delim("/home/sophie/Desktop/Tobi\_3356\_abs.Tief.txt",sep=",",header=TRUE,dec=".") mikro\_m<-as.matrix(mikro) xout<-mikro\_m[,1] tab<-approx(x,y,xout,method="linear",ties="ordered") tab

```
grauw<-tab$y
rel.tiefe<-tab$x
MeanGrainSize<-mikro_m[,2]
Nummer<-"Bag: 3356"
top<-1845.25
bottom<-1845.8
x11()
pdf(file="/home/sophie/Desktop/3356_tobi_tiefe_grauw_Mikrostruktur.pdf")
par(mfrow=c(5,1), las=1, oma=c(9,2,9,2), mgp=c(4,1,0))
par(mar = c(1, 5, 0, 4))
plot(xout,grauw, type="l", col="darkgrey", lwd=1, xaxt="n", xlab="", ylab="Grauwerte",
xlim=c(1845.25,1845.8), cex.axis=0.6)
axis(side=1, cex.axis=0.9)
mtext("Absolute Tiefe (m)", side=1, line=3, cex=0.7, las=0)
par(new=TRUE)
plot(xout,MeanGrainSize, type="l", col="darksalmon", lwd=1, axes=FALSE, bty = "n", xlab
= "", ylab = "", xlim=c(1845.25,1845.8))
axis(side=4, cex.axis=0.6)
mtext("Mittlere Korngröße", side=4, line=3, cex=0.7, las=0)
legend("topright", c("Mittelwerte der Grauwerte", "Mittlere Korngröße (mm<sup>2</sup>)"),
col=c("darkgrey", "darksalmon"), lty=1, lwd=1, cex=0.6)
mtext(substitute(paste("Bagnummer: ",k,", Top-Tiefe: ",l, "m, Bottom-Tiefe: ",m,"m"),
list(k= Nummer, l= top, m= bottom)), side=3,line=6, cex=0.9, outer=TRUE)
dev.off()
```

bag3876<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM\_Linescan/NEEM\_3876-

#### 8.5.4 Skript des Schrägschichtung

```
left<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM_Linescan/NEEM_3356-
3357_linescan/test_left.tif.csv",sep="", header=FALSE, dec=".")
leftm<-as.matrix(left)
right<-read.delim("/home/sophie/Desktop/NEEM_Linescan/NEEM_3356-
3357 linescan/test right.tif.csv",sep="", header=FALSE, dec=".")
rightm<-as.matrix(right)
x < -leftm[,2]
y<-rightm[,2]
length(data)
Tiefenvektor<-(length(x)):1
Längenfaktor<-109.5
absTief=Längenfaktor/(length(x))*Tiefenvektor
data2<-cbind(x.absTief)</pre>
tief<-data2[,2]
#Korrelationen
schicht<-round(cor(x,y, method=c("pearson"), use="complete.obs"), digits=6)
schichtP<-cor.test(x,y, method=c("pearson"), use="complete.obs", exact=FALSE)
schichtP<-schichtP$p.value
schicht3356<-c(schicht, schichtP)
Kor3356P<-cbind(schicht3356)
write.table(Kor3356P, file = "/home/sophie/Desktop/Kor3356P_person_schicht.txt", sep =
"\t")
```

```
pdf("/home/sophie/Desktop/test_left_right")
#Kreuzkorrelation
schichtkreuz<-ccf(x,y,type=c("correlation"), na.action=na.pass, plot=T,xlab="Verschiebung
(mm)", ylab="Korrelationskoeffizient", main="Bag3356/57: Test")
#Scatter x,y
plot(x,y, type="p", col="blue", xlab="Tiefe", ylab="Mittelwert der Grauwerte", main="Bag
3356/3357")
#Liniendiagramm gegen Tiefe
plot(tief,x, type="l", col="blue", xlab="Tiefe", ylab="Mittelwert der Grauwerte", main="Bag
3356/3357")
#Liniendiagramm gegen Tiefe
plot(tief,x, type="l", col="blue", xlab="Tiefe", ylab="Mittelwert der Grauwerte", main="Bag
3356/3357")
lines(tief,y,col="salmon")
dev.off()
```